Khả năng của phương pháp trùng phùng gamma-gamma trong phân tích Arsenic và Selenium

• **Trương Văn Minh**
• **Trần Minh Hùng**
Trường Đại Học Đồng Nai
• **Phạm Đình Khang**
• **Nguyễn Xuân Hải**
• **Hồ Hữu Thắng**
• **Nguyễn Ngọc Anh**
Viện Nghiên Cứu Hạt Nhân

(Bài nhận ngày 29 tháng 07 năm 2014, nhận đăng ngày 19 tháng 01 năm 2015)

TÓM TẮT

Nhờ khả năng giảm phông tốt nên phương pháp trùng phùng gamma-gamma đã được nghiên cứu ứng dụng trong phân tích kích hoạt. Các nghiên cứu thử nghiệm phân tích kích hoạt trên các mẫu địa chất, mẫu sinh học và mẫu môi trường đã được tiến hành ở một số phòng thí nghiệm trên thế giới.Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu xác định Arsenic và Selenium trong mẫu địa chất bằng phương pháp trùng phùng gamma - gamma. Kết quả cho thấy phương pháp này có khả năng loại bỏ ảnh hưởng của các đồng vị gây nhiễu như ^{182}Ta, ^{181}Hf và ^{152}Eu ra khỏi phổ đo khi phân tích Selenium và loại bỏ ảnh hưởng của các đỉnh chập khỏi phổ khi phân tích Arsenic, do đó đã cải thiện được giới hạn phát hiện đối với Arsenic và Selenium trong mẫu địa chất khi phân tích bằng phương pháp kích hoạt nơtron.

Từ khóa: *Phân tích kích hoạt; trùng phùng gamma-gamma.*

MỞ ĐẦU

Hiện nay, phương pháp trùng phùng gamma-gamma được ứng dụng chủ yếu trong nghiên cứu số liệu và cấu trúc hạt nhân. Nhờ khả năng giảm phông và chọn lựa các cặp đỉnh gamma nối tầng trong sơ đồ phân rã, nên phương pháp đang được nghiên cứu ứng dụng trong phân tích kích hoạt (INAA) [1, 2, 3]. Y. Hatsukawa đã sử dụng hệ đo trùng phùng với 12 detector Ge và xác định được hàm lượng của 24 nguyên tố trong mẫu chuẩn địa chất của Cục Địa chất Nhật Bản [1].

B.E. Tomlin, R. Zeisler, R.M. Lindstrom khi phân tích các đồng vị trong mẫu chuẩn Bovine Liver SRM-1577 bằng phương pháp trùng phùng gamma-gamma, kết quả cho thấy tỉ số đỉnh trên phông tại các đỉnh quan tâm của các đồng vị đã tăng lên đáng kể so với đo đơn thông thường (phương pháp đo sử dụng một đetectơ) [3].

Khi phân tích Selenium bằng phương pháp kích hoạt nơtron, đồng vị thường được sử dụng là ^{75}Se, đồng vị này phát một số tia gamma có cường độ mạnh, có năng lượng 121,8 keV; 136,0

keV; 264,7 keV và 400,7 keV. Trong mẫu địa chất, đỉnh 121,8 keV của ^{75}Se bị ảnh hưởng bởi đỉnh 121,1 keV của^{152}Eu, đỉnh 136,0 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 136,3 keV của ^{181}Hf, đỉnh 264,7 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 264,1 keV của ^{182}Ta và đỉnh 279,5 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 279.1 keV của ^{203}Hg. Đỉnh 400,7 keV không bị ảnh hưởng nhưng xác suất phát rất thấp nên không được sử dụng. Do đó, kỹ thuật tách hóa được sử dụng để loại bỏ các đồng vị ảnh hưởng đến các đỉnh năng lượng gamma của ^{75}Se. Việc tách hóa có thể làm giảm năng suất phân tích, dễ gây nhiễm bẩn mẫu và tốn kém. Để giải quyết vấn đề này, đồng vị sống ngắn ^{77m}Se có chu kỳ bán rã 17,4 giây được sử dụng để phân tích. Khi sử dụng đồng vị này đòi hỏi phải có các hệ phân tích nhanh hoặc phân tích kích hoạt nơtron lặp vòng [4, 5]. Đây là những thiết bị tương đối đắt tiền, gắn liền với Lò phản ứng và không phải cơ sở nào cũng được trang bị. Hiện nay, khi phân tích Arsenic trong các mẫu địa chất, môi trường hay mẫu sinh học thì kỹ thuật tách hóa thường được sử dụng để loại bỏ các đồng vị ảnh hưởng đến các đỉnh năng lượng gamma quan tâm. Tuy nhiên, việc tách hóa làm giảm năng suất phân tích, dễ gây nhiễm bẩn mẫu và tốn kém [6]. Sử dụng phương pháp đo trùng phùng để loại bỏ các đồng vị nhiễu đồng thời nâng cao tỷ số đỉnh trên phông

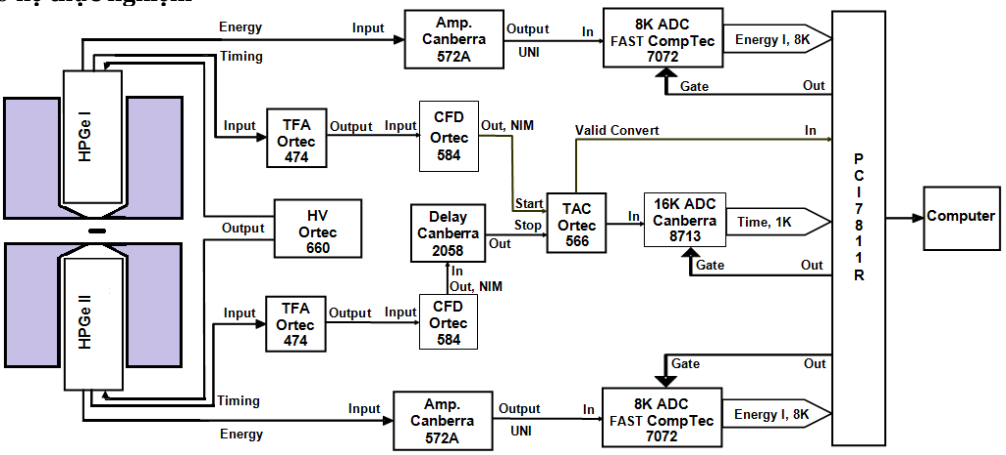
và cải thiện giới hạn đo cũng là một giải pháp cần được nghiên cứu triển khai.

Tại Viện nghiên cứu Hạt nhân, hệ đo trùng phùng gamma-gamma đã được lắp đặt và ứng dụng trong nghiên cứu cấu trúc hạt nhân, số liệu hạt nhân và phân tích kích hoạt [7]. Nghiên cứu này tiến hành phân tích Arsenic và Selenium bằng phương pháp phân tích kích hoạt nơtron, sử dụng kỹ thuật đo trùng phùng gamma-gamma ghi theo phương pháp "sự kiện-sự kiện", xử lý phổ bằng phương pháp cộng biên độ các xung trùng phùng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chuẩn bị mẫu Mẫu phân tích được sử dụng là mẫu Montana II soil SRM – 2711a [8], mẫu dùng để phân tích Selenium có khối lượng 148,3 mg và kí hiệu mẫu là MO-124h, mẫu dùng để phân tích Arsenic có khối lượng 52,1 mg và kí hiệu mẫu là MO-128, các mẫu được đựng trong túi nilon sạch hàn kín, kích thước 10 mm × 10 mm. Mẫu sau khi chuẩn bị được đặt trong container nhôm và chiếu nơtron trong thời gian 10 giờ tại mâm quay của Lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt. Thông lượng nơtron tại vị trí chiếu mẫu ~$3,4\times10^{13}$ n/cm^2.s. Mẫu sau khi chiếu được để rã với thời gian 60 ngày đối với mẫu MO-124h và 3,5 ngày đối với mẫu MO-128. Sau đó các mẫu được đo trên hệ phổ kế trùng phùng gamma-gamma ghi sự kiện-sự kiện của Viện nghiên cứu Hạt nhân trong chế độ đo thường và chế độ đo trùng phùng. Cấu hình hệ đo sử dụng trong thực nghiệm này được mô tả trên Hình 1.

Sơ đồ hệ thực nghiệm



Hình 1. Hệ đo và cách bố trí thí nghiệm

Trong đó: HPGe I và HPGe II là hai đetectơ bán dẫn GMX35, hiệu suất ghi tương đối và độ phân giải tại năng lượng 1332 keV của đetectơ I là 35 % và 1,9 keV; đetectơ II là 38% và 1,9 keV. Mẫu đo được đặt giữa hai đetectơ, song song với mặt của các đetectơ, khoảng cách từ mẫu tới mỗi đetectơ là 4cm. Các tham số của hệ đo được lựa chọn theo phương pháp trong tài liệu tham khảo [7].

Trong chế độ đo thường, mẫu MO-124h được đo với thời gian 4,28 giờ và mẫu MO-128 được đo với thời gian 4,5 giờ. Trong chế độ trùng phùng, mẫu MO-124h được đo với thời gian 100 giờ và mẫu MO-128 được đo với thời gian 46 giờ. Số liệu được lưu trữ trên đĩa cứng và xử lý theo phương pháp trùng phùng sự kiện-sự kiện.

Xử lí số liệu

Phổ đo trong chế độ đo đơn thông thường, để tách diện tích các đỉnh của ^{75}Se ra khỏi sự ảnh hưởng của các đồng vị ^{152}Eu, ^{181}Hf, ^{182}Ta trong mẫu, tỉ lệ hàm lượng và diện tích của các đỉnh phụ thu được đã được sử dụng để hiệu chỉnh. Đỉnh 1048 keV của ^{152}Eu được sử dụng để đánh giá mức độ đóng góp của đỉnh 121 keV của ^{152}Eu vào đỉnh 121 keV của ^{75}Se, đỉnh 482 keV của ^{181}Hf được sử dụng để đánh giá mức độ đóng góp của đồng vị này vào đỉnh 136 keV của ^{75}Se và đỉnh 1221,4 keV của ^{182}Ta được sử dụng để đánh giá mức độ đóng góp của đồng vị này vào đỉnh 264,1 keV. Đồng vị ^{203}Hg phát duy nhất một đỉnh 279 keV do đó mức độ đóng góp được tính theo tỉ lệ đồng vị đã biết.

Trong phân tích phổ As, đỉnh dùng để xác định As thường được chọn là 559 keV. Tuy nhiên, do đỉnh 559 keV gần với đỉnh 563 keV của ^{76}As (có cường độ phát 1,2 %) và gần với đỉnh 564 keV của ^{122}Sb (có cường độ phát 70,5 %). Do đó, trong chế độ đo đơn sử dụng một đetectơ sẽ gặp khó khăn khi tách các đỉnh này trong phổ một cách chính xác.

Trong chế độ đo trùng phùng "sự kiện - sự kiện", để đánh giá tốc độ trùng phùng của một đỉnh quan tâm nào đó với các đỉnh khác, phương pháp chọn phổ gate đã được sử dụng. Giả sử gọi C1 và C2 là vị trí tương ứng với chân trái và chân phải của đỉnh quan tâm, các sự kiện trùng phùng tương ứng với các sự kiện có biên độ (hoặc năng lượng) nằm trong khoảng [C1, C2] sẽ được xét. Phổ tương ứng với các sự kiện này sẽ bao gồm cả các sự kiện trùng phùng thực và trùng phùng ngẫu nhiên

Để đánh giá phông do trùng phùng ngẫu nhiên gây ra trong phổ, phổ phông được chọn bằng kỹ thuật bù trừ với các vùng phông lân cận của đỉnh được sử dụng. Thuật toán sử dụng như sau: giả sử gọi B1 và B2 là vị trí chân trái và chân phải của vùng phông tương ứng với đỉnh, những sự kiện trùng phùng tương ứng với các sự kiện có biên độ hoặc năng lượng nằm trong vùng phông bên trái [B1,C1] và vùng phông bên phải [C2,B2] sẽ được xem như phổ của các sự kiện do trùng phùng ngẫu nhiên tạo ra. Phổ chưa loại trừ phông sẽ được trừ cho phổ phông, diện tích của một đỉnh trong phổ trùng phùng sẽ được tính bằng cách tổng số đếm của các kênh trong vùng đỉnh với độ tin cậy 2σ. Tỉ số diện tích đỉnh/phông trong cả hai trường hợp được sử dụng để đánh giá giới hạn phát hiện giữa hai phương pháp. Ngoài ra giới hạn phân tích cũng được đánh giá theo công thức sau [9]:

$$C_{DL} = \frac{3.29C\sqrt{\left(1+\frac{\eta_P}{\eta_B}\right)}}{\sqrt{\left(\frac{P}{B}\right)\left(\frac{P}{t}\right)t}}$$

Trong đó:

C_{DL}: giới hạn đo tính theo đơn vị hàm lượng (ppm);

C: hàm lượng của đồng vị quan tâm trong mẫu phân tích (ppm);

P: diện tích đỉnh phổ (số đếm);

B: diện tích nền phông dưới đỉnh (số đếm);

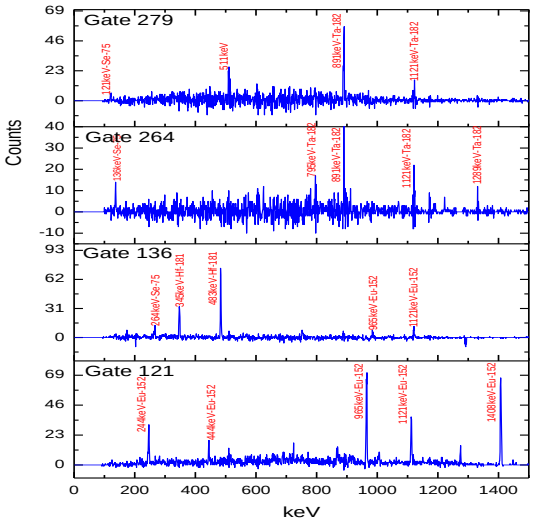
t: thời gian đo mẫu (giây);

η_P và η_B là hằng số.

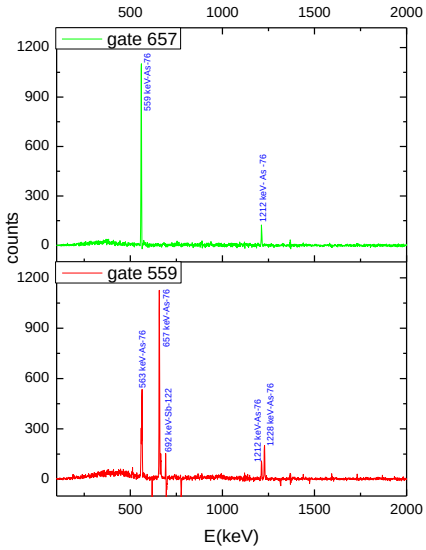
Với ^{75}Se, các cặp đỉnh 121-279 keV và 136-264 keV, còn với ^{76}As thì cặp 559-657 keV là những cặp gamma nối tầng có cường độ lớn. Căn cứ vào các phân tích sơ đồ phân rã của các hạt nhân ^{75}Se, ^{181}Hf, ^{152}Eu và ^{203}Hg có thể dự đoán phổ gate ứng với đỉnh 264 keV sẽ bị ảnh hưởng của các đồng vị nhiễu nhỏ nhất và cường độ của các đỉnh quan tâm là lớn nhất. Với đồng vị ^{76}As thì gate đỉnh 657 keV cho kết quả tốt nhất.

KẾT QUẢ THẢO LUẬN

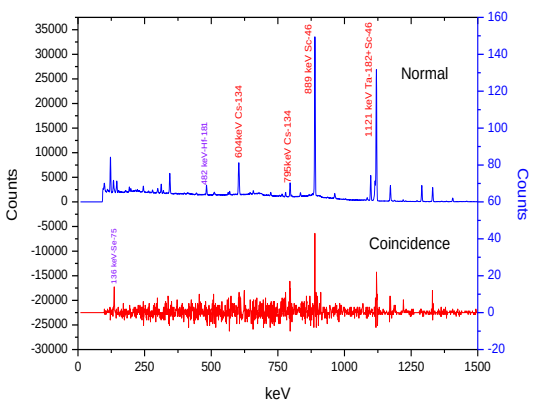
Phổ trùng phùng ứng với các đỉnh năng lượng được chọn làm gate khác nhau để đánh giá mức độ ảnh hưởng của các đồng vị gây nhiễu được trình bày trên Hình 2 và Hình 3. Kết quả so sánh giữa phổ đo đơn và đo trùng phùng của mẫu MO-124h và mẫu MO-128 được trình bày trên Hình 4 và Hình 5. Tỉ số đỉnh/phông, giới hạn phát hiện tương ứng với đỉnh gamma được chọn của các đồng vị trong hai chế độ đo được trình bày trong bảng.



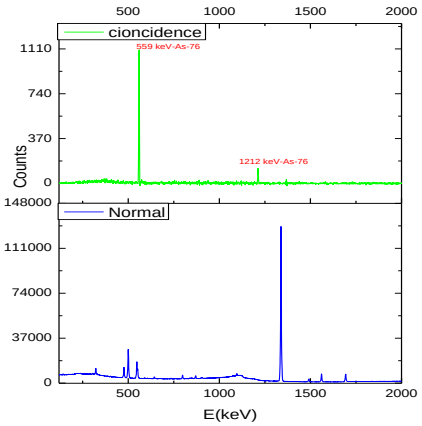
Hình 2. Phổ trùng phùng của mẫu MO-124h ứng với các năng lượng gate.



Hình 3. Phổ trùng phùng của mẫu MO-128 ứng với các năng lượng gate.



Hình 4. Phổ của mẫu MO-124h trong hai chế độ đo.



Hình 5. Phổ của mẫu MO-128 trong hai chế độ đo.

Trong Hình 3 và Hình 4, phổ trùng phùng được chọn tương ứng với các sự kiện trùng phùng với đỉnh 264 keV của ^{75}Se ở cả hai đetectơ (gate ở 264 keV) và tương tự trong trường hợp gate 657 keV của ^{76}As.

Bảng 1. Diện tích, tỉ số đỉnh/phông và giới hạn phát hiện của Se trong mẫu Montana II Soil tương ứng với hai chế độ đo

Đỉnh (đồng vị)	Diện tích đỉnh (số đếm)		Tỉ số đỉnh trên phông		Giới hạn phát hiện (ppm)	
	Đơn kênh	Trùng phùng	Đơn kênh	Trùng phùng	Đơn kênh	Trùng phùng
559 keV (As-76)	66294(4773)	4455(67)	0,77	6,6	6,2	2,7
264 keV (Se-75)	912(196)	45(3)	0,05	6,43	1,41	0,51

Từ các phổ trùng phùng gamma-gamma trên Hình 2, có thể đánh giá được mức độ ảnh hưởng của các đồng vị vào các đỉnh của ^{75}Se. Với phổ gate ở năng lượng 279 keV, đỉnh này có cường độ phát khá bé do đó diện tích đỉnh 121 keV thu được nhỏ. Phổ gate ở năng lượng 121 keV sẽ bị ảnh hưởng của các đồng vị ^{152}Eu, và đây là cặp phân rã nối tầng với đỉnh 279 keV do đó diện tích đỉnh thu được sẽ có thống kê thấp

Khi xét cặp gamma phân rã gamma nối tầng 136 keV và 264 keV, đây là cặp phân rã gamma nối tầng có cường độ phát lớn (~50 %). Nếu sử dụng đỉnh 136 keV để gate, do đỉnh này gần với đỉnh 133 keV của ^{182}Ta do đó việc chọn lựa vùng phông để bù là khó khăn và dễ bị ảnh hưởng của các đỉnh gamma nối tầng của ^{181}Hf. Nếu sử dụng đỉnh 264 keV để gate, đỉnh này bị ảnh hưởng bởi ^{182}Ta, nhưng nếu so sánh về cường độ phát thì mức độ đóng góp rất nhỏ (~3,6 %) nên khả năng phân tách đỉnh 136 keV ra khỏi các đỉnh nhiễu lớn hơn nhiều so với khi sử dụng các đỉnh gate khác. Như vậy có thể thấy trong các năng lượng có thể sử dụng để gate trong chế độ trùng phùng cho phân tích ^{75}Se thì chỉ có đỉnh 264 keV là thích hợp nhất.

Khi xét cặp phân rã gamma nối tầng 559 keV và 657 keV của đồng vị ^{76}As, đây là cặp phân rã gamma nối tầng có cường độ phát lớn (~45 % và 6,2 %). Nếu sử dụng đỉnh 559 keV để gate, do đỉnh này gần với đỉnh 563 keV của đồng vị ^{76}As và đỉnh 564 keV của đồng vị ^{122}Sb do đó việc chọn lựa vùng phông để bù là khó khăn và dễ bị ảnh hưởng của các đỉnh gamma nối tầng của ^{122}Sb. Nếu sử dụng đỉnh 657 keV để gate, đỉnh này không bị ảnh hưởng bởi ^{122}Sb và đỉnh khác của ^{76}As, nên khả năng phân tách đỉnh gamma 559 keV ra khỏi đỉnh nhiễu tốt hơn so với khi sử dụng đỉnh 559 keV để gate.

Kết quả trong Bảng 1 cho thấy khi sử dụng phương pháp đo trùng phùng gamma-gamma để phân tích Selenium bằng phân tích kích hoạt nơtron qua đồng vị ^{75}Se, giới hạn phát hiện đã cải thiện ~ 2,76 lần (1,41/ 0,51) và tỉ số đỉnh trên phông được tính với độ tin cậy 95 % đã tăng 128,6 lần (6,43/ 0,05). Trong phân tích Arsenic qua đồng vị ^{76}As thì giới hạn phát hiện đã cải thiện ~ 2,3 lần (6,2/ 2,7) và tỉ số đỉnh trên phông đã tăng 8,6 lần (6,6/ 0,77).

KẾT LUẬN

Kỹ thuật trùng phùng đã được chỉ ra có khả năng trong việc xác định Asenic và Selenium trong mẫu địa chất. Ưu điểm của phương pháp là cho độ nhạy cao. Đã loại bỏ được sự ảnh hưởng của các đồng vị nhiễu như ^{181}Hf và ^{182}Ta vào việc xác định Selenium và tách được đỉnh chập của đồng vị ^{122}Sb cũng như đỉnh chập của chính đồng vị ^{76}As trong việc xác định Arsenic. Trong phân tích đồng vị ^{75}Se bị ảnh hưởng bởi các đồng vị

nhiễu nhiều hơn so với khi phân tích đồng vị ^{76}As. Kết quả cho thấy phương pháp trùng phùng trong việc tách các đồng vị nhiễu của ^{75}Se chiếm ưu thế hơn. Nghiên cứu này bước đầu cho thấy khả năng ứng dụng của hệ phổ kế trùng phùng gamma-gamma trong phân tích kích hoạt tại Lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt.

Hạn chế thường gặp khi phân tích kích hoạt bằng đo trùng phùng gamma-gamma là hiệu suất ghi thấp. Do đó, để có cùng mức sai số thống kê như nhau thì thời gian đo với trùng phùng gamma-gamma phải rất dài so với đo đơn thông thường.

LỜI CẢM ƠN: *Nhóm tác giả chân thành cảm ơn đến Ban lãnh đạo Viện nghiên cứu Hạt nhân, Ban lãnh đạo Phòng Vật lí điện tử đã tạo điều kiện cho chúng tôi tiến hành thực nghiệm trên hệ phổ kế trùng phùng gamma-gamma tại kênh thực nghiệm số 3 của Lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt.*

Capability of gamma - gamma coincidence menthod to analyse arsenic and selenium

• **Truong Van Minh**
• **Tran Minh Hung**
Trường Đại Học Đồng Nai
• **Pham Dinh Khang**
• **Nguyen Xuan Hai**
• **Ho Huu Thang**
• **Nguyen Ngoc Anh**
Viện Nghiên Cứu Hạt Nhân

ABSTRACT

The advantage of gamma – gamma coincidence method is abilities of background reduction. This technique has been studied and applications for neutron activation analysis. The experimental neutron activation analysis of geological samples, biological samples and environmental samples has been conducted by several some laboratories in the world. In this study, we would like to present the results of Arsenic and Selenium determination in geology sample by neutron activation analysis with technique of gamma – gamma coincidence measurement. By application of this gamma – gamma coincidence method, the influence isotopes as ^{182}Ta, ^{181}Hf, ^{152}Eu were eliminated output from spectrometric measurement when analyzing ^{75}Se and effects of overlap peaks from spectrometric measurement when analyzing arsenic.Thus improved detection limits for Arsenic and selenium in geological samples when analyzed by neutron activation analysis method.

Keywords: *Neutron activation analysis; gamma-gamma coinciden*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Hatsukawa et al, Application of multiparameter coincidence spectrometry usinga Ge detectors array toneutron activation analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A, 482, 328–333 (2002).

[2] M. Oshima et al, Development of a new method of neutron activation analysis with multiple gamma-ray detection – A high-sentivity and non-destructive trace element analysis, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement, 2, 1369-1371 (2002).

[3] B.E. Tomlin, R. Zeisler, R.M. Lindstrom, gamma-gamma coincidence spectrometer for instrumental neutron-activation analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A, 589, 243-249 (2008).

[4] S. Horne, S. Landsberger, Selenium and mercury determination in biological samples using gamma–gamma coincidence and Compton suppression, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291, 49-53 (2012).

[5] L.E. Wangen, E. S. Gladney, W. K. Hensley, Determination of selenium in environmental standard reference materials by a gamma-gamma coincidence method using Ge(Li) detectors, *Anal. Chem.*, 52, 765-767 (1980).

[6] J.D. Brockman, Measurement of arsenic species in infant rice cereals by liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 693-697 (2012).

[7] P.D. Khang, V.H. Tan, N.X. Hai, N.N. Dien, Gamma-gamma coincidence spectrometer setup for neutron activation analysis and nuclear structure studies, *Nucl. Instr. and Meth.* A, 634, 47-51 (2011).

[8] Montana II Soil, Certificate of analysis, Standard Reference Material® 2711a. Accessed 1 (2013).

[9] D.A. Gedcke, How counting statistics controls detection limits and peak precision, AN59 Application Note, ORTEC. Accessed 1 (2014).