**XÁC ĐỊNH SELENIUM TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG
 PHƯƠNG PHÁP TRÙNG PHÙNG GAMMA-GAMMA**

Trương Văn Minh1, Phạm Đình Khang2, Nguyễn Xuân Hải2,
Hồ Hữu Thắng2, Nguyễn Ngọc Anh2, Nguyễn Giằng2

1)Trường Đại Học Đồng Nai, 04 Lê Quý Đôn, Biên Hòa, Đồng Nai

2)Viện Nghiên Cứu Hạt Nhân, 01 Nguyên Tử Lực, Đà Lạt

**1. Tóm tắt**

Selenium là kim loại rất được quan tâm trong các mẫu địa chất, sinh học hay môi trường. Việc xác định Se trong các mẫu này có những kỹ thuật phân tích khác nhau. Các nghiên cứu phân tích kích hoạt bằng phương pháp trùng phùng gamma-gamma đối với 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 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 182Ta, 181Hf và 152Eu ra khỏi phổ đo, do đó đã cải thiện được giới hạn phát hiện đối với Selenium trong mẫu địa chất khi phân tích bằng phương pháp kích hoạt nơtron.

*Từ khóa: phân tích kích hoạt; trùng phùng gamma-gamma; xác định selenium; phương pháp trùng phùng; giới hạn phát hiện.*

**2. Đặt vấn đề**

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 tia gamma trùng phùng nên phương pháp đã 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 đá của Cục địa chất Nhật Bản[1].

B.E. Tomlin, R. Zeisler, R.M. Lindstrom khi phân tích Se trong mẫu chuẩn Bovine Liver SRM-1577 bằng phương pháp trùng phùng gamma, tỉ số đỉnh trên phông tại các đỉnh 121 keV; 136 keV; 264 keV và 279 keV của 75Se đã tăng lên 257,1; 360,0; 733,1 và 598,6 lần tương ứng so với đo thông thường[3].

Khi phân tích Se bằng phương pháp kích hoạt nơtron, đồng vị thường được sử dụng là 75Se, đồng vị này phát các tia gamma 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 75Se bị ảnh hưởng bởi đỉnh 121,1 keV của 152Eu, đỉnh 136,0 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 136,3 keV của 181Hf, đỉnh 264,7 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 264,1 keV của 182Ta và đỉnh 279,5 keV bị ảnh hưởng bởi đỉnh 279,1 keV của 203Hg. 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 75Se. Việc tách hóa làm giảm năng suất phân tích, dễ gây nhiễm bẩn mẫu và tốn kém. Để giải quyết vấn đề này, đồng vị sống ngắn 77mSe 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.

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 và phân tích kích hoạt [6]. Nghiên cứu này tiến hành phân tích Se bằng phương pháp phân tích kích hoạt nơtron, sử dụng kỹ thuật đo trùng phùng gamma-gamma ghi “sự kiện-sự kiện”.

**3. Giải quyết vấn đề**

**3.1. Chuẩn bị mẫu**

Mẫu thử nghiệm là Montana II soil SRM – 2711a[7], có khối lượng 148,3mg, được đựng trong túi nilon sạch hàn kín, kích thước 10mm × 10mm. Mẫu sau khi chuẩn bị được đặt trong container nhôm và được 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 ~3,4×1013n/cm2.s. Mẫu sau khi chiếu được để rã với thời gian 60 ngày và được đo trên hệ phổ kế trùng phùng gamma ghi sự kiện-sự kiện của Viện NCHN trong chế độ thường và trùng phùng. Cấu hình hệ đo và thí nghiệm được mô tả trên hình 1.

**3.2. Cấu hình thí nghiệm**



Hình 1**.** Hệ đo và bố trí thí nghiệm.

Trong đó: HPGe I và HPGe II là hai đetectơ bán dẫn GMX35, đetectơ I có hiệu suất tương đối thực tế là 35%, độ phân giải 1,9 keV tại đỉnh 1332 keV, đetectơ II có hiệu suất tương đối thực tế là 38% và độ phân giải 1,9 keV tại đỉnh 1332 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 đặt theo phương pháp trong tài liệu tham khảo [6].

Ở chế độ thường mẫu được đo trong thời gian 4,28 giờ.

Ở chế độ trùng phùng, mẫu được đo trong thời gian 100 giờ.

Số liệu được lưu trữ trên đĩa cứng và xử lý theo phương pháp trùng phùng sự kiện-sự kiện.

**3.3 Xử lí số liệu**

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

 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 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 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 (1) dưới đây[8]:

 (1)

Trong đó:

CDL: 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);

ηP và ηB là hằng số.

Với 75Se, các cặp đỉnh 121-279 keV và 136-264 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 75Se, 181Hf, 152Eu và 203Hg 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.

**4. Kết quả nghiên cứu và bình luận**

**4.1. Kết quả**

Phổ trùng phùng ứng với các đỉnh năng 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. Hình 3 là phổ vùng tương ứng với các đỉnh của 75Se trong chế độ đo trùng phùng. Kết quả so sánh giữ phổ đo đơn và đo trùng phùng của Montana II Soil được trình bày trên hình 4. Tỉ số đỉnh/phông, giới hạn phát hiện tương ứng với các đỉnh gamma của 75Se trong hai chế độ đo được trình bày trong bảng 1.



Hình 2. Phổ trùng phùng của mẫu Montana II Soil ứng với các năng lượng gate khác nhau trong vùng từ 0-1500keV



Hình 3. Phổ trùng phùng gamma của mẫu Montana II Soil ứng với các năng lượng gate khác nhau trong vùng từ 50-300 keV.



Hình 4. Phổ gamma của mẫu Montana II Soil trong hai chế độ đo.

Trong hình 4, phổ trùng phùng được chọn tương ứng với các sự kiện trùng phùng với đỉnh 264 keV của 75Se ở cả hai detector (gate ở 264 keV).

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 (keV) | Diện tích đỉnh | Tỉ số đỉnh trên phông | Giới hạn phát hiện (ppm) |
| Đơn kênh | Trùng phùng | Đơn kênh | Trùng phùng | Đơn kênh | Trùng phùng |
| 121 (Se, Eu) | 6924(104) | 16(1) | 0.29 | 0.84 | 0.21 | 2.34 |
| 136 (Se) | 939(170) | 40(3) | 0.04 | 6.67 | 1.52 | 0.53 |
| 264 (Se+Hf) | 912(196) | 45(3) | 0.05 | 6.43 | 1.41 | 0.51 |
| 279(Se+Hg) | 262(28) | 26(2) | 0.01 | 13 | 4.9 | 0.23 |

Bảng 2. Hàm lượng Se trong mẫu SRM-2711a khi đo đơn kênh và đo trùng phùng

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Hàm lượng xác định bằng phương pháp đơn kênh (ppm) | Hàm lượng xác định bằng phương pháp trùng phùng (ppm) | Certified của mẫu SRM-2711a |
| 1,82 ± 0,43 | 1,86 ± 0,13 | 2 |

**4.2. Bình luận**

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 75Se. 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 152Eu, 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 182Ta do đó việc chọn lựa vùng phông để bù là khó khăn và dễ bị ảnh hưởng của các đỉnh gamma nối tầng của 181Hf. Nếu sử dụng đỉnh 264 keV để gate, đỉnh này bị ảnh hưởng bởi 182Ta, 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. Hình 3 là biểu diễn các phổ trùng phùng tương ứng với các năng lượng trong vùng 50-300 keV cho thấy rõ điều đó. Như vậy có thể thấy trong các năng lượng có thể sử dụng để gate trong chế độ trùng phùng cho phân tích 75Se thì chỉ có đỉnh 264 keV là thích hợp nhất.

Kết quả trong bảng 1 và phổ trên hình 4 cho thấy khi sử dụng phương pháp đo trùng phùng gamma-gamma để phân tích Se bằng phân tích kích hoạt nơtron qua đồng vị 75Se, giới hạn phát hiện đã tăng lên ~ 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). Kết quả xác định hàm lượng của Se trong mẫu phân tích được cho trong bảng 2.

**5. Kết luận**

Kỹ thuật trùng phùng đã được chỉ ra có khả năng trong việc xác định selenium trong mẫu địa chất. Ưu điểm của phương pháp là cho độ nhạy cao (dưới 1ppm). Đã loại bỏ được sự ảnh hưởng của các đồng vị nhiễu như 181Hf và 182Ta vào việc xác định Selenium và không phá hủy mẫu.

Nghiên cứu này đã cải thiện khả năng ứng dụng của hệ phổ kế trùng phùng gamma-gamma tại Lò phản ứng Hạt nhân Đà Lạt.

Kết quả xác định hàm lượng của Se trong mẫu bằng phương pháp trùng phùng gamma-gamma cho thấy độ chính xác và sai số trong kết quả đo tốt hơn phương pháp đo đơn sử dụng một đetectơ.

Hạn chế lớn nhất khi phân tích kích hoạt bằng đo trùng phùng gamma-gamma là hiệu suất ghi thấp. 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 kênh thông thường.

**6. Tài liệu tham khảo**

1. Y. Hatsukawa, et al, “*Application of multiparameter coincidence spectrometry usinga Ge detectors array to neutron activation analysis”*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 482, 2002, 328–333
2. Masumi Oshima and 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, August 2002, p. 1369-1371.
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, 2008, 243-249.
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, 2012, 49-53.
5. Lawrence E. Wangen, Ernest S. Gladney, and Walter K. Hensley, “*Determination of Selenium in Environmental Standard Reference Materials by a Gamma-Gamma Coincidence Method Using Ge(Li) Detectors”,* Anal. Chem. 1980, 52, 765-767.
6. Pham Dinh 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, 2011, 47-51.
7. Montana II Soil, Certificate of analysis[Internet], Standard Reference Material 2711a. [cited 2014 Oct 15 or the date you have viewed]Available from: <http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf_082808/cd/NIST-Standard-Reference-Materials/NIST_SRM_2711.pdf>.
8. Gedcke AD, How counting statistics controls detection limits and peak precision[Internet], AN59 Application Note, ORTEC.[cited 2014 Oct 15 or the date you have viewed] Available from: <http://www.ortec-online.com/download/Application-Note-AN59-Counting-Statistics-Controls-Detection-Limits-Peak-Precision.pdf>.

**DETERMINATION OF SELENIUM IN GEOLOGY SAMPLE
BY GAMMA – GAMMA COINCIDENCE MENTHOD**

Truong Van Minh1, Pham Dinh Khang2, Nguyen Xuan Hai2,

Ho Huu Thang2, Nguyen Ngoc Anh2, Nguyen Giang2

1)University of Dong Nai, 04 Le Quy Don, Bien Hoa, Dong Nai

2)Nuclear Research Institute, 01 Nguyen Tu Luc, Dalat, Vietnam

**Abstract:** Selenium is a very interesting metal in geological samples, biological samples or environmental samples. The determination of Se in these samples have various analytical techniques. The experimental for analising selenium by neutron activation analysis of geological samples, biological samples and environmental samples has been conducted by several some laboratories in the world. In this page, we would like to present the results of 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 182Ta, 181Hf, 152Eu were eliminated output from spectrometric measurement and thus improved detection limits for selenium in geological samples when analyzed by neutron activation analysis method.

***Keywords:*** *Neutron activation analysis; gamma-gamma coincidence; Selenium determination; coincidence method; detection limits.*

Thông tin tác giả: Trương Văn Minh, Giảng viên khoa sư phạm khoa học Tự nhiên, Trường đại học Đồng Nai

Địa chỉ: số 4 Lê Quí Đôn, Biên Hòa, Đồng Nai.

Số điện thoại: 0969 260 179

Email: truongminhdnu@gmail.com