

XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT THU HỒI ^{137}Cs TRONG NƯỚC BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

Dương Đức Thắng*, Vương Thu Bắc, Bùi Đắc Dũng, Dương Văn Thắng, Đoàn Thúy Hậu, Lê Đình Cường, Nguyễn Văn Khánh, Nguyễn Thị Thu Hà, Cao Đức Việt, Nguyễn Huyền Trang

Viện Khoa Học và Kỹ Thuật Hạt Nhân, 179 Hoàng Quốc Việt - Cầu Giấy – Hà Nội

**Email: ducthangb2k52@gmail.com*

Tóm tắt: Hiệu suất thu hồi ^{137}Cs bằng phương pháp đồng kết tủa trong các mẫu nước biển với thể tích khác nhau 200, 100 và 50 lít đã được xác định. Đồng vị ^{134}Cs được sử dụng làm chất đánh dấu để xác định hiệu suất thu hồi. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất thu hồi ^{134}Cs nằm trong khoảng từ 86.80 đến 96.95 % với giá trị trung bình là 91.86 ± 3.36 % đối với các thể tích khác nhau. Hiệu suất thu hồi đối với mẫu có thể tích 50 lít là 88.87 ± 1.47 % và sai số thống kê khi xác định ^{137}Cs vẫn nhỏ hơn 15%. Do đó có thể giảm thể tích mẫu xuống 50 lít vẫn đảm bảo độ tin cậy khi xác định ^{137}Cs trong mẫu nước biển bằng phương pháp đồng kết tủa, từ đó giảm được chi phí vật tư hóa chất và thời gian khi phân tích với số lượng mẫu lớn.

Từ Khóa: *Hiệu suất thu hồi ^{137}Cs , phương pháp đồng kết tủa, HPGe.*

1. GIỚI THIỆU

^{137}Cs là một trong những đồng vị phóng xạ nhân tạo được quan tâm nhất trong lĩnh vực phóng xạ môi trường do có chu kỳ bán rã dài lên tới 30,17 năm. Nó là một sản phẩm phân hạch từ nhiên liệu hạt nhân chủ yếu có xác suất phân hạch từ 6 đến 7% [6, 12]. Trong đại dương ^{137}Cs chủ yếu có nguồn gốc từ rơi lắng phóng xạ toàn cầu từ các vụ thử vũ khí hạt nhân, tai nạn nhà máy điện hạt nhân [1, 4, 6, 10, 12], và thải chất thải phóng xạ từ các cơ sở hạt nhân [1, 4, 5, 6, 9, 11].

Việc xác định các nhân phóng xạ trong mẫu nước biển là một vấn đề khá phức tạp, vì hoạt độ của các nhân phóng xạ trong mẫu nước biển rất thấp nên phải cần một lượng mẫu khá lớn (cỡ 200 – 400 lít) [8]. Hiện nay trên thế giới có nhiều quy trình khác nhau về làm giàu sơ bộ mẫu nước biển trước khi phân tích trong phòng thí nghiệm. Một số nghiên cứu trước đây đã thành công trong việc giảm thể tích mẫu nước biển xuống còn 20 lít [3, 7] hay 10 lít [2] nhằm mục đích giảm chi phí vật tư hóa chất và thời gian xử lý mẫu nhưng vẫn đảm bảo được độ chính xác.

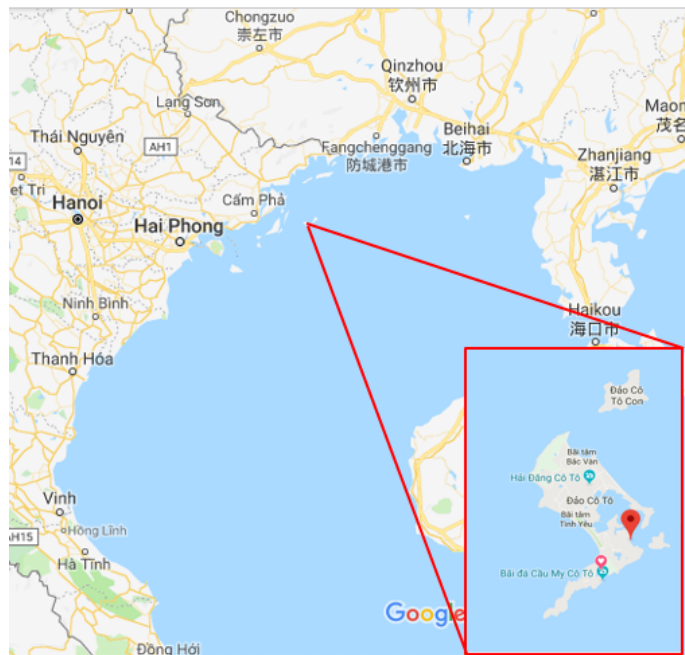
Báo cáo này trình bày kết quả khảo sát hiệu suất thu hồi ^{137}Cs trong mẫu nước biển theo các thể tích khác nhau, xác định hoạt độ ^{137}Cs và sai số theo phương pháp đồng kết tủa tại hiện

trường sau đó phân tích trong phòng thí nghiệm. Trên cơ sở các kết quả thu được đề xuất quy trình phân tích ^{137}Cs trong mẫu nước biển với thể tích tối ưu.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

a) Lấy mẫu và xử lý mẫu

Hoạt độ riêng của ^{137}Cs trong nước biển Đông hiện nay khá nhỏ từ 1.16 ± 0.06 đến $1.62 \pm 0.15 \text{ Bq/m}^3$ [8], vì thế để xác định được ^{137}Cs thì phải áp dụng phương pháp làm giàu mẫu trước khi phân tích. Phương pháp đồng kết tủa thường được sử dụng để làm giàu các đồng vị phóng xạ trong mẫu nước nói chung.



Hình 1: Vị trí lấy mẫu nước biển ở đảo Cô Tô



Hình 2: Ảnh xử lý mẫu tại hiện trường

Các mẫu nước biển được lấy ở đảo Cô Tô, huyện Cô Tô, tỉnh Quảng Ninh, vị trí lấy mẫu được thể hiện trên hình 1. Mẫu được lấy vào thời điểm thủy triều lên để tránh sự ảnh hưởng từ đất liền. Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành lấy các mẫu nước biển bề mặt với thể tích khác nhau 50, 100 và 200 lít, xử lý sơ bộ bằng phương pháp đồng kết tủa tại hiện trường (hình 2) theo quy trình được trình bày chi tiết như dưới đây, phần kết tủa được tiếp tục đưa về phòng thí nghiệm xử lý.

Kết quả phân tích các mẫu nước biển ở đảo Cô Tô năm 2018 (đề tài KC.05.07/16-20 "*Nghiên cứu, đánh giá khả năng phát tán và ảnh hưởng của phóng xạ từ các nhà máy điện hạt nhân Cảng Phòng Thành và Xương Giang đến Việt Nam*") cho thấy hiện nay nước biển ở đảo Cô Tô không có ^{134}Cs . Vì ^{134}Cs và ^{137}Cs có tính chất hóa học giống nhau nên ^{134}Cs thường được sử dụng để xác định hiệu suất thu hồi của Cs trong mẫu nước biển. Trong nghiên cứu này, dung dịch phóng xạ ^{134}Cs đã được sử dụng làm đồng vị đánh dấu để xác định hiệu suất thu hồi đối với đồng vị ^{137}Cs .

Quy trình kết tủa cho mẫu nước biển 100 lít [8] như sau:

1. Cho 100 lít nước biển vào thùng kết tủa, thêm 3.33 ± 0.05 Bq chất đánh dấu ^{134}Cs .
2. Cho vào mẫu 100 ml dung dịch HCl(1:1) để điều chỉnh pH còn bằng 2÷3.
3. Thêm vào mẫu 10ml dung dịch CsCl (100 mg/ml), 15ml BaCl₂ (100mg/ml), khuấy đều.
4. Thêm vào mẫu 6g NiCl₂, 40g CaCl₂, 25g K₄Fe(CN)₆ đã được hòa tan trước bằng nước cất, khuấy đều, để yên cho lắng trong 3h.
5. Thêm vào mẫu 800g NH₄Cl, 400g Na₂CO₃ được hòa tan trước bằng nước cất, khuấy đều, để yên cho lắng trong 2 giờ.
6. Thêm vào mẫu 40 ml FeCl₃ 15%, khuấy đều, để yên cho lắng trong 12 giờ.
7. Xi phong phần nước bỏ đi, phần kết tủa được cho vào can 5 lít và chuyển về phòng thí nghiệm.

Đối với quy trình kết tủa mẫu nước biển có thể tích 200 lít và 50 lít thì hầu hết lượng hóa chất cần dùng trừ CsCl và BaCl₂ sẽ tăng hoặc giảm tương ứng theo thể tích nước biển.

Sau khi xử lý sơ bộ tại hiện trường phần kết tủa được chuyển về phòng thí nghiệm. Kết tủa được lọc, sấy đến khô ở 105⁰C và đưa vào hộp đo phổ gamma. Phổ gamma tiêu biểu của mẫu nước biển được thể hiện trên hình 3 và 4.

b) Đo phổ gamma, xác định hiệu suất thu hồi và giới hạn phát hiện ^{137}Cs của phương pháp.

Các mẫu được đo trên hệ phổ kế gamma phòng thấp với detector HPGe GC5019 của hãng CANBERRA với độ phân giải năng lượng và hiệu suất ghi tương đối ở đỉnh 1332,5 keV của ^{60}Co lần lượt là 1,8 keV và 50%. Hệ phổ kế gamma được chuẩn hiệu suất ghi bằng mẫu chuẩn IAEA-RGU1, IAEA-RGTh1 và IAEA-soil 6 với cùng một cấu hình đo với mẫu. Hoạt độ của ^{134}Cs và ^{137}Cs trong mẫu kết tủa lần lượt được xác định thông qua các tia gamma năng lượng 604,7 keV và 661,7 keV với thời gian 240000 giây để đảm bảo sai số thống kê của số đếm dưới 10%.

Hiệu suất thu hồi ^{134}Cs của quy trình đồng kết tủa được xác định theo công thức 1:

$$HS (\%) = \frac{Cs-134_{bd}}{Cs-134_{kt}} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

- HS: Hiệu suất thu hồi (%)
- $Cs - 134_{bd}$: Hoạt độ ban đầu của ^{134}Cs dùng để đánh dấu (Bq)
- $Cs - 134_{kt}$: Hoạt độ của ^{134}Cs đo được trong kết tủa (Bq)

Kết quả hiệu suất thu hồi này được dùng để xác định hoạt độ riêng ^{137}Cs trong các mẫu nước biển theo công thức 2.

$$A_{Cs-137} = \frac{N}{t \times \varepsilon \times \gamma \times V \times HS} \quad (2)$$

Trong đó:

- A_{Cs-137} : Hoạt độ riêng của ^{137}Cs trong mẫu nước biển (Bq/m³)
- N: là diện tích đỉnh hấp thụ toàn phần đã trừ phông
- t: Thời gian đo mẫu
- ε : Hiệu suất ghi ở đỉnh hấp thụ toàn phần
- γ : Xác suất phát tia gamma (%)
- V: Thể tích mẫu đo (m³)
- HS: Hiệu suất thu hồi hóa học của ^{137}Cs (%)

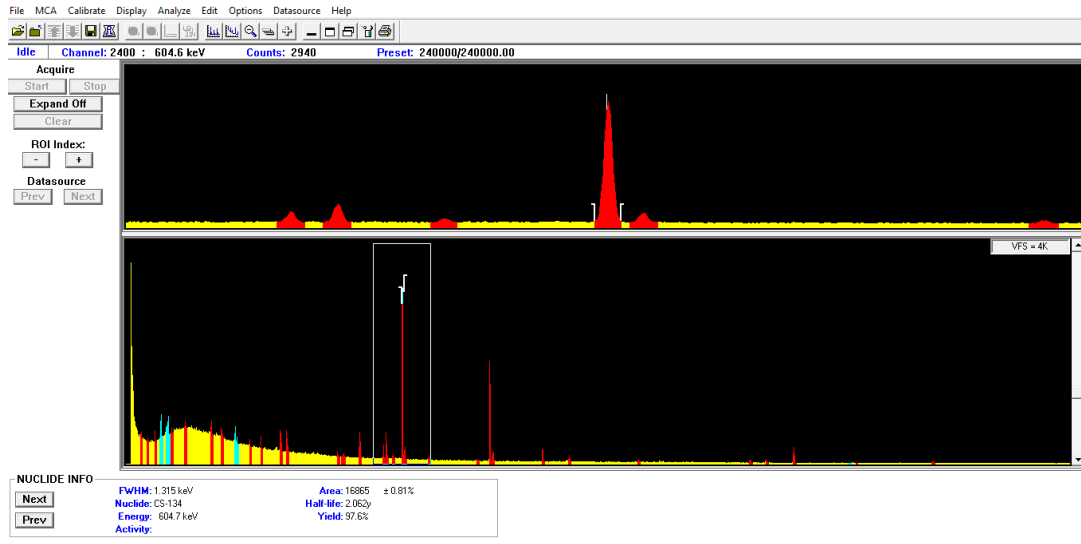
Giới hạn phát hiện ^{137}Cs của phương pháp được xác định theo công thức 3 với độ tin cậy 95%

$$MDA = \frac{(2.71 + 4.66 \times \sqrt{B}) \times m_t}{\varepsilon \times t \times \gamma \times m_d \times V}$$

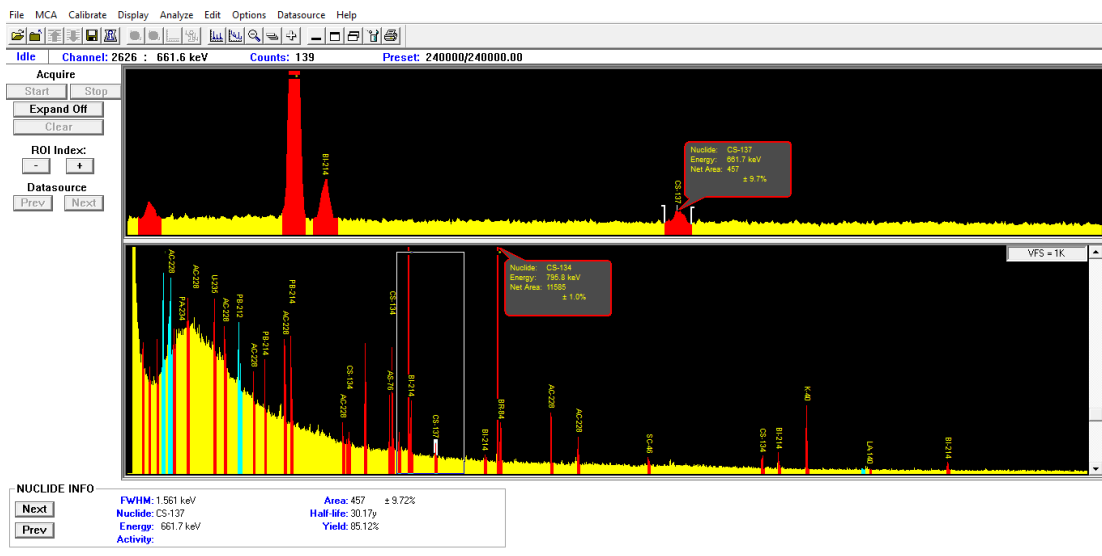
Trong đó:

- MDA: Hoạt độ riêng nhỏ nhất có thể phát hiện được (Bq/m³)
- B: Số đếm phông

- m_t : Tổng khối lượng kết tủa thu được (gam)
- m_d : Khối lượng mẫu đo (gam)
- t : Thời gian đo mẫu
- ε : Hiệu suất ghi ở đỉnh hấp thụ toàn phần
- γ : Xác suất phát tia gamma (%)
- V : Thể tích mẫu đo (m^3)



Hình 3: Phổ gamma thể hiện đỉnh 604.7 keV của ^{134}Cs



Hình 4: Phổ gamma thể hiện đỉnh 661.7 keV của ^{137}Cs

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 trình bày kết quả hiệu suất thu hồi ^{137}Cs trong mẫu nước biển và sai số có thể tích khác nhau được tính thông qua nhân phóng xạ ^{134}Cs đánh dấu.

Bảng 1: Hiệu suất thu hồi của Cs trong mẫu nước biển theo các thể tích khác nhau

STT	Tên mẫu	Thể tích (lít)	Hiệu suất (%)
1	Mẫu 1	200	95.72 ± 4.17
2	Mẫu 2	100	94.48 ± 3.25
3	Mẫu 3	100	96.95 ± 3.41
4	Mẫu 4	50	86.80 ± 2.15
5	Mẫu 5	50	90.11 ± 2.23
6	Mẫu 6	50	89.69 ± 1.76
7	Trung bình		91.86 ± 3.36

Từ bảng 2 ta thấy hiệu suất thu hồi thay đổi trong khoảng từ 86.80 đến 96.95 % với giá trị trung bình là 91.86 ± 3.36 % và có xu hướng giảm theo thể tích mẫu.

Hoạt độ riêng và giới hạn phát hiện ^{137}Cs trong các mẫu nước biển có thể tích khác nhau được tính toán thông qua công thức 2 và 3 tương ứng được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả Cs-137 trong các mẫu

STT	Tên mẫu	Thể tích (lít)	Hoạt độ riêng ^{137}Cs (Bq/m ³)	MDA (Bq/m ³)
1	Mẫu 1	200	1.09 ± 0.13	0.36
2	Mẫu 2	100	1.12 ± 0.14	0.38
3	Mẫu 3	100	1.19 ± 0.18	0.41
6	Mẫu 4	50	1.65 ± 0.14	0.46
7	Mẫu 5	50	1.26 ± 0.13	0.45
8	Mẫu 6	50	1.38 ± 0.12	0.42

Bảng 2 cho thấy ^{137}Cs thay đổi trong khoảng từ 1.09 ± 0.13 đến 1.65 ± 0.14 với giá trị trung bình 1.28 ± 0.19 Bq/m³, sai số thống kê nhỏ hơn 15% và ^{137}Cs có giá trị lớn hơn khoảng 3 lần giới hạn phát hiện.

Bảng 3 trình bày so sánh hiệu suất thu hồi trong nghiên cứu này với một số công trình nghiên cứu đã được công bố trên các tạp trí nổi tiếng.

Bảng 3: So sánh hiệu suất thu hồi

STT	Thể tích (lít)	Hiệu suất (%)	Ghi chú
1	10	93 ± 3	K. Hirose [3]
2	20	99	Nakano [7]
3	20	90 ÷ 95	J. Kamenik [2]
4	50	86.80 ÷ 90.11	Nghiên cứu này
5	100	94.48 ÷ 96.95	Nghiên cứu này
6	200	95.72 ± 4.17	Nghiên cứu này

Từ bảng 3 ta thấy hiệu suất thu hồi trong nghiên cứu này thấp hơn so với một số tác giả đã công bố có thể là do: Mẫu được kết tủa ngoài thực địa, trong khi các công bố khác thường được thực hiện trong phòng thí nghiệm với các trang thiết bị tốt và hiện đại hơn.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã đạt được mục tiêu ban đầu đề ra đó là xác định chính xác được hiệu suất thu hồi của ^{137}Cs trong nước biển với các thể tích khác nhau từ 50, 100 và 200 lít. Hiệu suất thu hồi ^{137}Cs trong mẫu nước biển thay đổi trong khoảng từ 86.80 đến 96.95 % với giá trị trung bình là 91.86 ± 3.36 % và có độ lặp lại tương đối tốt.

Hiệu suất thu hồi đối với mẫu có thể tích 50 lít đạt 88.87 ± 1.47 % và sai số thống kê khi xác định ^{137}Cs vẫn nhỏ hơn 15%. Do đó có thể giảm thể tích mẫu xuống 50 lít vẫn đảm bảo độ tin cậy khi xác định ^{137}Cs trong mẫu nước biển bằng phương pháp đồng kết tủa, từ đó giảm được chi phí vật tư hóa chất và thời gian khi phân tích với số lượng mẫu lớn.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Năng Lượng Nguyên Tử Việt Nam đã tài trợ cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp cơ sở năm 2019 mã số CS/19/04-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bowen, V.T., Noshkin, V.E., Livingston, H.D., Volchok, H.L. (1980). “Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations”. *Earth Planet. Sci. Lett.* **49**, 411–434.
- [2]. J. Kameník, H. Dulaiova, K.O. Buesseler, S. M. Pike (2013). “Cesium-134 and 137 activities in the central North Pacific Ocean after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident”. *Biogeosciences*, 10, 6045–6052, 2013.
- [3]. K. Hirose, M. Aoyama, Y. Igarashi, K. Komura, *Improvement of ^{137}Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 276, No.3 (2008) 795–798
- [4]. Livingston, H.D., Povinec, P.P. (2002). “A millennium perspective on the contribution of global fallout radionuclides to ocean science”. *Health Phys.* **82** (5), 656–668.
- [5]. Hirose, K., Amano, H., Baxter, M.S., Chaykovskaya, E., Chumichev, V.B., Hong, G.H., Isogai, K., Kim, C.K., Kim, S.H., Miyao, T., Morimoto, T., Nikitin, A., Oda, K., Pettersson, H.B.L., Povinec, P.P., Seto, Y., Tkalin, A., Togawa, O., Veletova, N.K. (1999). “Anthropogenic radionuclides in seawater in the East Sea/Japan Sea: Results of the first-stage Japanese–Korean–Russian expedition”. *J. Environ. Radioact.* **43**, 1–13.

- [6]. M.Aoyama*, K.Hirose (2008). “Radiometric determination of anthropogenic radionuclides in seawater”. RADIOACTIVITY IN THE ENVIRONMENT, VOLUME 11.
- [7]. Masanao Nakano, Yuji Kokubun, Takeshi Sasaki, Minoru Takeishi (2009). “Analytical Method of Gamma Emitters in Seawater Using Coprecipitation with Nickel Hexacyanoferrate (II) and Iron (III) Hydroxide”. *Radioisotopes*, 58, 61-69.
- [8]. Nguyễn Quang Long, Lê Đình Cường, Trịnh Văn Giáp, Dương Văn Thắng, Dương Đức Thắng, Nguyễn Văn Khánh, Đỗ Xuân Anh (2017). “Lan truyền phóng xạ nhân tạo trong nước biển từ Fukushima đến biển Đông”. *The 12th regional conference on nuclear science and technology*.
- [9]. Pentreath, R.J. (1988). “Sources of artificial radionuclides in the marine environment”. *Radionuclides: A Tool for Oceanography. Elsevier, London*, pp. 12–34.
- [10]. Reiter, E.R. (1978). Atmospheric Transport Processes. “Part 4: Radioactive Tracers. Technical Information Center”, *U.S. Department of Energy, Washington, DC*, pp. 1–605.
- [11]. Sugiura, Y., Saruhashi, K., Miyake, Y. (1975). “Evaluation on the disposal of radioactive wastes into the North Pacific”. *Pap. Meteorol. Geophys.* 27, 81–87.
- [12]. UNSCEAR (2000). “Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations”, New York.

DETERMINATION OF EFFICIENCY RECOVERY OF ^{137}Cs IN SEAWATER USING CO-PRECIPIATION METHOD.

Duong Duc Thang *, Vuong Thu Bac, Bui Dac Dung, Duong Van Thang, Doan Thuy Hau, Le Dinh Cuong, Nguyen Van Khanh, Nguyen Thi Thu Ha, Cao Duc Viet, Nguyen Huyen Trang

Institute for Nuclear Science and Technology, 179 Hoang Quoc Viet - Cau Giay - Hanoi

* Email: duchangb2k52@gmail.com

Abstract: Recovery efficiency of ^{137}Cs using co-precipitation method in seawater samples with different volumes of 200, 100 and 50 liters have been determined. ^{134}Cs isotope was used as a tracer to determine recovery efficiency. The results showed that the recovery efficiency of ^{134}Cs ranged from 86.80 to 96.95% with mean values of $91.86 \pm 3.36\%$ for different volumes. Recovery efficiency for samples with a volume of 50 liters was $88.87 \pm 1.47\%$ and statistical errors when determining ^{137}Cs were still less than 15%. Therefore, reducing the volume of sample to 50 liters still ensures reliability when

determining ^{137}Cs in seawater samples by co-precipitation method, thereby reducing the cost of chemical and time when analysis of plural samples.

Keywords: recovery efficiency of ^{137}Cs , co-precipitation method, HPGe.