

XÁC ĐỊNH ^{137}Cs TRONG NƯỚC BIỂN SỬ DỤNG SỢI ACRYLIC TÂM $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ KẾT HỢP ĐO PHỔ GAMMA

Lê Xuân Thắng, Nguyễn Trọng Ngọc, Nguyễn Văn Phúc, Lê Như Siêu,
Phan Quang Trung, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Thị Hương Lan, Võ
Thị Mộng Thắm

Viện Nghiên cứu hạt nhân

Email: lexuanthang85@gmail.com

Tóm tắt: Báo cáo này trình bày - phương pháp xác định hoạt độ ^{137}Cs trong nước biển sử dụng kỹ thuật tách và làm giàu chọn lọc tại hiện trường bằng sợi acrylic tâm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ rồi đo phổ gamma trên thiết bị phổ kế gamma phòng thấp. Nhân ^{137}Cs trong nước biển được tách và làm giàu từ 300 lít nước biển bơm qua cartridge chứa 40 gam sợi acrylic tâm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với lưu lượng 2 lít/phút. Hiệu suất tách hóa đối với ^{137}Cs được xác định thông qua thí nghiệm riêng rẽ sử dụng đồng vị ^{134}Cs đánh dấu vào nước biển. Sau khi kết thúc quá trình làm giàu, hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu được xác định bằng phổ kế gamma phòng thấp. Kết quả cho thấy hiệu suất tách ^{137}Cs đạt trên 99%, giới hạn phát hiện là $0,16 \text{ Bq/m}^3$. Xác định hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu nước biển ven bờ tại Ninh Thuận cho kết quả hoạt độ ^{137}Cs ở vùng biển này nằm trong dải $1,14 \div 1,44 \text{ Bq/m}^3$. Nghiên cứu cho thấy ưu điểm vượt trội của phương pháp này là mẫu nước biển được lọc trực tiếp tại hiện trường qua cartridge chứa sợi acrylic tâm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trong điều kiện môi trường tự nhiên (không cần điều chỉnh pH của mẫu, không phải vận chuyển lượng lớn mẫu nước đi xa. Việc lấy mẫu có thể thực hiện tự động, đồng loạt và tiết kiệm chi phí cũng như thời gian phân tích mẫu.

Từ khóa: ^{137}Cs trong nước biển, sợi acrylic tâm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

1. MỞ ĐẦU

^{137}Cs là nhân phóng xạ nhân tạo trong môi trường, là một sản phẩm phân hạch hạt nhân ^{235}U , phát thải từ các lò phản ứng hạt nhân... ^{137}Cs có chu kỳ bán rã 30,17 năm, được tạo thành khi ^{235}U phân hạch bởi neutron nhiệt với suất phân hạch là 5,57%. ^{137}Cs phân rã beta (93,5%) với năng lượng cực đại 0,514 MeV để chuyển về đồng vị giả bền $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($T_{1/2} = 2,55$ phút), $^{137\text{m}}\text{Ba}$ phát gamma với năng lượng 0,661 MeV để chuyển về ^{137}Ba bền. Hoạt độ của ^{137}Cs trong môi trường biển toàn cầu là khác nhau giữa các vùng, phụ thuộc vào nguồn gốc, khoảng không gian và thời gian của các nguồn sinh ra ^{137}Cs và cũng tùy thuộc vào các quá trình hải dương học. Trong môi trường biển ^{137}Cs tồn tại chủ yếu ở dạng hoà tan và dịch chuyển theo dòng nước, do đó ^{137}Cs được xem là một trong những chỉ thị hữu ích cho việc điều tra các quá trình đại dương như dòng chảy của nước biển tại các vùng khác nhau và các quá trình xảy ra trong nước liên quan đến sự lưu thông nước biển toàn cầu. Ngoài ra, ^{137}Cs cũng rất được quan tâm trong đánh giá liều bức xạ công chúng do con người hấp thụ nhân phóng xạ thông qua việc ăn hải sản.

Hoạt độ của ^{137}Cs trong nước biển đã và đang được hầu hết các quốc gia trên thế giới quan tâm nghiên cứu và khảo sát. Tuy nhiên do hoạt độ của ^{137}Cs trong nước biển thường khá thấp, vì thế để phân tích được chúng cần phải lấy một lượng lớn thể tích nước biển - có thể tới hàng trăm lít, nên cần có phương pháp làm giàu ^{137}Cs trước khi phân tích phóng xạ. Trên thế giới cũng như trong nước, các nghiên cứu về phóng xạ môi trường biển đã áp dụng một số phương pháp làm giàu ^{137}Cs như: phương pháp đồng kết tủa dùng amoni molibdophosphate, đồng kết tủa cùng phức ferrocyanide đặc trưng, v.v... Phương pháp đồng kết tủa được thực hiện ngay tại hiện trường với hiệu suất thu hồi khoảng (90-95)% nhưng cần nhiều thời gian để tủa lắng triệt để thường là từ 5 đến 10 giờ. Hơn nữa quy trình xử lý mẫu trước khi đo phổ gamma của ^{137}Cs tại phòng thí nghiệm còn phải qua nhiều công đoạn như sấy, nung, nghiền,... tốn khá nhiều thời gian (khoảng 2 ngày).

Dựa trên tính chất hấp thụ chọn lọc đối với Cs của các hợp chất hexacyanoferrate của một số nguyên tố kim loại chuyển tiếp khác nhau như Co, Ni, Cu và Zn, trong đó, phức đồng hexacyanoferrate có độ ổn định tốt nhất trong nước biển [1,3,4]. Trong công trình này đã áp dụng kỹ thuật tách và làm giàu chọn lọc ^{137}Cs tại hiện trường bằng sợi acrylic tẩm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ do nhóm tác giả chế tạo, sau đây được gọi tắt là sợi CuHCF. Ở đây, phức $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được gắn lên sợi acrylic để làm chất hấp thụ chọn lọc ^{137}Cs từ nước biển trong điều kiện môi trường tự nhiên (không điều chỉnh pH của mẫu). Các bước thực hiện xử lý mẫu, xác định hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu bằng đo phổ gamma phòng thấp được thực hiện đơn giản hơn so với phương pháp đồng kết tủa vẫn được thực hiện tại một số phòng thí nghiệm khác trên thế giới cũng như ở Việt Nam.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và phương pháp

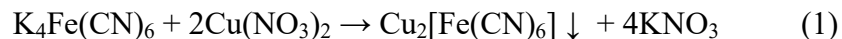
2.1.1. Đối tượng

Trong công trình này đối tượng nghiên cứu là nước biển được lấy ở độ sâu 1 mét so với mặt nước, thể tích 300 lít/mẫu.

2.1.2. Phương pháp thực hiện

a) Chuẩn bị cartridge chứa sợi acrylic tẩm CuHCF

- Dựa trên phản ứng tạo phức CuHCF giữa dung dịch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ và dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:



- Ngâm 15 gam sợi Acrylic vào cốc có chứa 200 mL dung dịch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,05 M và 200 mL dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,10 M, phức kết tủa $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có màu đỏ thẫm hình thành sẽ bám lên bề mặt các sợi acrylic. Sau khi ngâm sợi trong khoảng thời gian 60 phút, dung dịch trong cốc được gạn bỏ, sợi thu được đem đi sấy khô trong tủ sấy tại nhiệt độ 80°C . Sợi thành phẩm được bảo quản trong túi nilon kín, và được sử dụng làm chất hấp thụ Cs từ nước biển

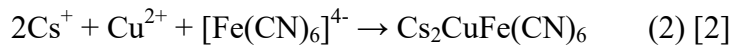
- Ống nhựa PVC hình trụ có chiều dài 20 cm, đường kính trong 3,2 cm được nhồi sợi CuHCF làm cartridge tách ^{137}Cs . Hai đầu cartridge được lắp van khóa, một đầu để nối với ống dẫn nước từ máy bơm đến cartridge, đầu kia để xả nước bỏ đi sau khi nước biển đã chảy qua phần cột chứa sợi CuHCF. Hình 1 trình bày cách chuẩn bị sợi CuHCF và cartridge sử dụng trong nghiên cứu này.



Hình 1. Sợi CuHCF và cartridge sử dụng trong nghiên cứu

- b) Tách và làm giàu ^{137}Cs từ nước biển bằng cartridge CuHCF và xác định hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu

- Mẫu nước biển được bơm vào cartridge qua ống dẫn nối với bơm chìm. 300 lít nước biển được bơm qua cartridge với lưu lượng khoảng 2 lít/phút. ^{137}Cs trong mẫu nước sẽ hấp thu trên cartridge. Mẫu nước biển chảy qua cột đóng vai trò như pha động, di chuyển liên tục qua pha tĩnh là sợi CuHCF, trên cột đã xảy ra quá trình trao đổi cation giữ lại Cs theo phương trình như sau:



Sau khi kết thúc quá trình bơm mẫu, cartridge được vận chuyển về phòng thí nghiệm, lấy sợi ra khỏi ống rồi sấy khô, nung ở nhiệt độ 400°C khoảng 2 ÷ 4 giờ.

- Để nguội tro, đóng toàn bộ lượng mẫu thu được vào hộp đo hình trụ chuyên dụng.
 - Đo trên hệ phổ kế gamma phòng thấp để xác định hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu.
- c) Đánh giá hiệu suất hấp thụ và giới hạn phát hiện của phương pháp
- Tiến hành thí nghiệm bằng cách cho 5 lít nước biển có đánh dấu ^{134}Cs chảy qua 0,5 gam sợi CuHCF. Dựa vào hoạt độ ^{134}Cs trong dung dịch nước biển ban đầu và hoạt độ ^{134}Cs trong dung dịch các phân đoạn thu được sau khi chảy qua sợi CuHCF (mỗi phân đoạn là 100 ml có chứa $145,61 \pm 5,64 \text{ Bq } ^{134}\text{Cs}$), để đánh giá hiệu suất hấp thụ của sợi CuHCF.
 - Thí nghiệm hiện trường: Sử dụng 2 cartridge giống nhau, cùng chứa 40 gam sợi CuHCF để đánh giá mức độ tách triệt để ^{137}Cs . Tiến hành bơm 300 lít nước biển qua cartridge thứ nhất với lưu lượng 2 lít/phút, nước biển đã qua cartridge thứ nhất được bơm tiếp qua cartridge thứ hai với lưu lượng như trên. Xác định hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu sợi của cartridge thứ hai để khẳng định hiệu suất tách ^{137}Cs .

Bảng 1. Hiệu suất tách ^{137}Cs của cartridge chứa 0,5 g sợi CuHCF

Mẫu	Thể tích nước biển chảy qua cartridge (lít)	Hoạt độ ^{134}Cs sau khi đi qua cartridge (Bq)	Hiệu suất hấp thụ (%)
T01	0,5	0,00	100
T02	1	0,00	100
T03	1,5	0,00	100
T04	2	0,00	100
T05	2,5	0,00	100
T06	3	0,00	100
T07	3,5	0,00	100
T08	4	0,00	100
T09	T09-1	4,5	0,07
	T09-2		1,76
	T09-3		3,68
	T09-4		8,03
	T09-5		13,25
T10	T10-1	5	16,34
	T10-2		21,39
	T10-3		26,78
	T10-4		31,12
	T10-5		35,43

Bảng 2. Xác định hiệu suất hấp thụ hiện trường của sợi acrylic tằm CuHCF

Ký hiệu	Thể tích (lít)	Khối lượng sợi CuHCF (gam)	Hoạt độ ^{137}Cs (Bq/m^3)	Hiệu suất hấp thụ (%)
C-1	300	40	$1,35 \pm 0,23$	>99
C-2	300	40	<LOD*	

*LOD là giới hạn phát hiện. Kết quả của Bảng 2 cho thấy hiệu suất tách ^{137}Cs từ nước biển là cao hơn 99%.

2.2. Kết quả

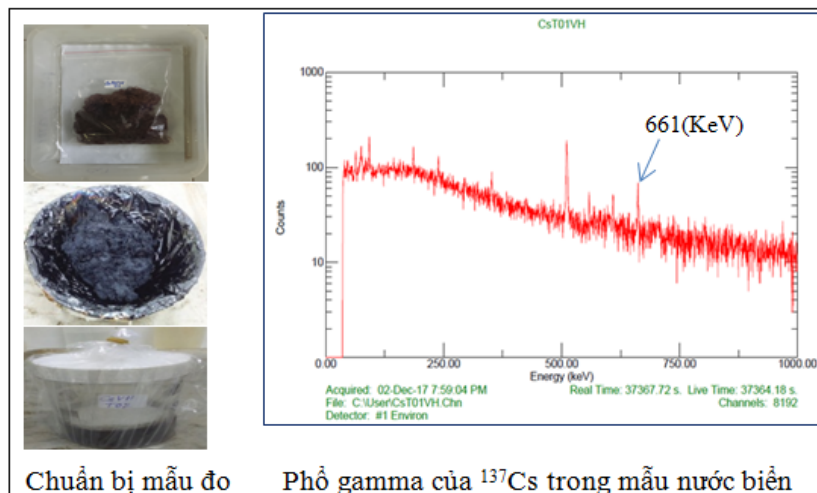
Kết quả thực nghiệm xác định hoạt độ ^{137}Cs trong một số mẫu nước biển ven bờ tại Phước Dinh và Vĩnh Hải tỉnh Ninh Thuận áp dụng kỹ thuật tách chọn lọc tại hiện trường bằng sợi CuHCF kết hợp đo phổ gamma phòng thấp được trình bày trong Bảng 3. Một số hình ảnh trong khi triển khai thực nghiệm được trình bày trên các Hình 2 và 3.

Bảng 3. Kết quả tách và xác định hoạt độ của ^{137}Cs trong mẫu nước biển ven bờ tại Phước Dinh và Vĩnh Hải, tỉnh Ninh Thuận

Ký hiệu mẫu	Thể tích mẫu (lít)	Khối lượng sợi (gam)	Nhiệt độ nung ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian nung (giờ)	Khối lượng tro (gam)	Hoạt độ ^{137}Cs trong nước	
						Hoạt độ mẫu (Bq/m^3)	Trung bình (Bq/m^3)
NBPD-T01	300	40	400	4	31,13	$1,14 \pm 0,18$	$1,15 \pm 0,21$
NBPD-T02	300	40	400	4	29,84	$1,16 \pm 0,38$	
NBVH-T01	300	40	400	4	31,25	$1,27 \pm 0,26$	$1,35 \pm 0,17$
NBVH-T02	300	40	400	4	33,18	$1,44 \pm 0,23$	



Hình 2. Làm giàu ^{137}Cs tại hiện trường bằng sợi acrylic tẩm CuHCF



Hình 3. Xác định hoạt độ của ^{137}Cs trong mẫu nước biển bằng phổ gamma

2.3. Bàn luận

Kết quả ở Bảng 2 chỉ ra rằng khi cho 300 lít nước biển qua cartridge có chứa 40 gam sợi CuHCF (Hình 1), tốc độ dòng chảy 2 lít/phút cho hiệu suất thu góp làm giàu rất cao (đạt trên 99%). Áp dụng kỹ thuật này để xác định ^{137}Cs trong nước biển Ninh Thuận, kết quả thu được cho thấy dải hoạt độ riêng của đồng vị phóng xạ ^{137}Cs trong các mẫu thực nghiệm nằm trong khoảng $1,14 \div 1,44 \text{ Bq/m}^3$. Kết quả phân tích trong công trình này cũng phù hợp với các kết quả phân tích bằng phương pháp đồng kết tủa đã thực hiện cùng thời gian trong khuôn khổ Chương trình quan trắc phóng xạ môi trường biển thường niên do Viện Nghiên cứu hạt nhân chủ trì thực hiện [6].

Đồng thời kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra ưu điểm vượt trội của phương pháp này là mẫu nước biển được lọc trực tiếp qua cartridge chứa sợi acrylic tẩm CuHCF trong điều kiện môi trường tự nhiên (không cần điều chỉnh pH của mẫu), việc thu góp mẫu ngay tại hiện trường được thực hiện dễ dàng và nhanh chóng; có thể thực hiện tự động, đồng loạt và tiết kiệm chi phí cũng như thời gian phân tích mẫu. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để xây dựng hệ thiết bị quan trắc phóng xạ nước biển trực tuyến phục vụ cảnh báo nhanh.

3. KẾT LUẬN

Kết quả của nghiên cứu cho thấy phương pháp tách chọn lọc ^{137}Cs từ nước biển tại hiện trường bằng sợi CuHCF có hiệu suất tách đạt trên 99%, thời gian thu mẫu khoảng 3 giờ, thủ tục xử lý đơn giản, độ tin cậy cao. Phương pháp có thể áp dụng cho các Chương trình quan trắc, nghiên cứu môi trường của Quốc gia trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bellomo. "Formation of copper(II), zinc(II), silver(I) and lead(II) ferrocyanides", Elsevier, Vol.(17), pp. 1109-1114, 1970.
2. David A.Dzombak, Rajat S, Ghosh, George M. Gong-Chong (2006), CYANIDE in Water and Soil, *CRC Press Taylor & Francis Group*.
3. Terada K, Hayakawa H, Sawada K and Kiba T. "Silica gel as a support for inorganic ionexchangers for the determination of caesium-137 in natural waters" *Talanta*, Vol. (17), pp. 955-963, 1970.
4. Chih-Chieh Su, Chih-An Huh and Ju-Chin Chen. "A Rapid Method for the Determination of ^{137}Cs in Seawater", *TAO*, Vol. (11),pp. 753-764, 2000.
5. Nguyễn Trọng Ngọ và cộng sự (2011), *Điều tra, đánh giá hiện trạng phóng xạ môi trường biển tại 02 vị trí dự kiến xây dựng Nhà máy Điện hạt nhân thuộc tỉnh Ninh Thuận*, Đà Lạt.
6. Nguyễn Văn Phúc và cộng sự (2017), *Quan trắc và phân tích phóng xạ môi trường biển tại tỉnh Ninh Thuận*, Đà Lạt.
7. Đặng Đức Nhận, Ngô Quang Huy, Nguyễn Hào Quang (2014), *Kỹ thuật ghi đo phóng xạ ứng dụng trong nghiên cứu môi trường*, NXB khoa học và kỹ thuật.

DETERMINATION OF ^{137}Cs IN SEAWATER BY USING
 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ IMPREGNATED ACRYLIC FIBERS AND
GAMMA-RAY SPECTROMETRY

Lê Xuân Thắng, Nguyễn Trọng Ngọc, Nguyễn Văn Phúc, Lê Như Siêu,
Phan Quang Trung, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Thị Hương Lan, Võ
Thị Mộng Thắm

Viện Nghiên cứu hạt nhân

Email: lexuanthang85@gmail.com

Abstract: The study present the method for ^{137}Cs determination in seawater using in-situ extraction technique and selective pre-concentration by $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ impregnated acrylic fibers and low-level background gamma-ray spectrometry. ^{137}Cs in seawater is separated and pre-concentrated by passing 300 liters of seawater over the cartridge containing 40 gram of $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ impregnated acrylic fibers at a flow rate of 2 liters/min. Chemical yield is usually determined with ^{134}Cs tracer by separate experiments. After the pre-concentration, ^{137}Cs radionuclide was measured by low-level background gamma spectrometry. The results show that adsorption efficiency of ^{137}Cs and detection limit for seawater sample were above 99% and 0.16 Bq/m^3 , respectively. Using the method for ^{137}Cs determination in seawater at Ninh Thuan Province, the radioactivity of ^{137}Cs at the surveyed area ranged from 1.14 to 1.44 Bq/m^3 . The outstanding advantage of this method for ^{137}Cs determination is a large-volume seawater sample passing directly over the cartridge containing $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ impregnated acrylic fibers in normal environmental conditions (without adjusting pH and unnecessary to transport a large-volume seawater to the laboratory). Therefore, the sampling can be done on site automatically with a series of samples; the cost and time for analysis are also saving.

Keywords: *Method for ^{137}Cs determination, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ impregnated acrylic fibers.*