

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM
VIỆN CÔNG NGHỆ XẠ HIẾM

ĐẶNG KIM TÀI

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TỶ LỆ
ĐỒNG VỊ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ VÀ MỘT SỐ NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG
TRONG CÂY THUỐC, GẠO VÀ ĐẤT NHẪM GÓP PHẦN
XÁC ĐỊNH NGUỒN GỐC ĐỊNH CỬ CỦA CHÚNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - NĂM 2013

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM
VIỆN CÔNG NGHỆ XẠ HIỂM

ĐẶNG KIM TÀI

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TỶ LỆ
ĐỒNG VỊ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ VÀ MỘT SỐ NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG
TRONG CÂY THUỐC, GẠO VÀ ĐẤT NHẪM GÓP PHẦN
XÁC ĐỊNH NGUỒN GỐC ĐỊNH CƯ CỦA CHÚNG**

Chuyên ngành: Hoá Phân Tích
Mã số: 62 - 44 - 29 - 01

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. HUỖNH VĂN TRUNG

2. TS. NGUYỄN XUÂN CHIẾN

HÀ NỘI-2013

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhiều loại thực phẩm giả nhãn mác hoặc không rõ nguồn gốc xuất xứ là mối quan tâm ngày càng tăng. Các loại thực phẩm giả, thuốc giả nhãn mác không đảm bảo chất lượng mà còn gây nguy hiểm cho sức khỏe người tiêu dùng và có tác động tiêu cực đến lợi ích kinh tế. Hơn nữa chất lượng của một số sản phẩm chỉ gắn liền với một vùng miền nào đó, chẳng hạn như Nhân Sâm, nấm Linh Chi được trồng ở những nơi khác nhau thì giá trị của chúng cũng khác nhau. Với thuốc đông dược, chất lượng của cây thuốc không chỉ phụ thuộc vào điều kiện canh tác mà còn phụ thuộc vào nguồn gốc, xuất xứ của cây thuốc. Hiệu quả chữa bệnh của thuốc bắc cũng khác với thuốc nam, ngay cả cây thuốc trồng ở Miền nam Việt Nam cũng có nhiều đặc tính khác với cây thuốc trồng ở Miền Bắc Việt Nam do thời tiết, khí hậu, thổ nhưỡng, vị trí địa lý... khác nhau.

Có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để nghiên cứu xác định nguồn gốc sản phẩm như phân tích hàm lượng các nguyên tố, xác định tỷ lệ đồng vị hay kết hợp cả hai [73]. Với nghiên cứu đồng vị, tỷ lệ đồng vị stronti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ được xem là công cụ xác định nguồn gốc sản phẩm nông nghiệp như: rượu, gạo, phó mát [9, 59, 47, 25]. Vì vậy việc đưa ra phương pháp phân tích xác định hàm lượng kim loại nặng và xác định tỷ lệ đồng vị stronti cung cấp những thông tin rất cần thiết và hữu ích cho các nhà nghiên cứu và sản xuất chế tạo dược liệu.

Nguyên tố Stronti có nhiều đồng vị phóng xạ và đồng vị bền (không phóng xạ). Trong tự nhiên tồn tại 4 đồng vị bền là ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , và ^{88}Sr . Trong đó, chỉ có ^{87}Sr , hàm lượng của nó ngày càng tăng lên do nó là sản phẩm phân rã phóng xạ của đồng vị ^{87}Rb . Giá trị tuyệt đối của ^{87}Sr biến đổi theo tuổi địa chất và biến đổi theo vị trí địa lý nên tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ được xem như chất đánh dấu nguồn gốc [9].

Xác định tỷ lệ đồng vị stronti có thể dùng các phương pháp như năng phổ hạt nhân (phổ α , β , γ), phổ khối ion hóa nhiệt TIMS và phổ khối cảm ứng plasma ICP-MS. TIMS cho độ chính xác cao, tuy nhiên phân tích ICP-MS thường được lựa chọn cho xác định tỷ lệ đồng vị hơn TIMS. ICP-MS không có độ chính xác như

TIMS nhưng có thuận lợi là phép đo thực hiện nhanh hơn, phổ biến hơn. Khi xác định tỷ lệ đồng vị stronti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ cần loại bỏ ảnh hưởng cản trở của ^{87}Rb do sự trùng khối của ^{87}Rb và ^{87}Sr . Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển kỹ thuật tách tối ưu Rb và Sr trước khi xác định tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ là một yêu cầu cần thiết và có tính quyết định đến phép phân tích.

Do vậy, việc nghiên cứu xây dựng quy trình xác định chính xác tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ để xác định nguồn gốc xuất xứ của thực phẩm là một vấn đề cần thiết hiện nay. Chúng tôi nghiên cứu nguồn gốc của cây thuốc, gạo và mối tương quan giữa cây thuốc, gạo và đất trồng do ngày nay các loại thuốc đông dược ngày càng được sử dụng rộng rãi và Việt Nam là một trong những nước xuất khẩu lúa gạo lớn nhất thế giới, có nhiều loại gạo đặc sản vì thế tình trạng gạo giả nhãn mác hay thuốc giả nhãn mác là rất phổ biến. Mặt khác, chất lượng của gạo, cây thuốc phụ thuộc nhiều vào đất trồng. Với những lý do trên chúng tôi chọn đề tài “Nghiên cứu phương pháp phân tích tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ và một số nguyên tố vi lượng trong cây thuốc, gạo và đất góp phần xác định nguồn gốc định cư của chúng”.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Cơ sở lý thuyết phương pháp xác định thành phần đồng vị

Để xác định tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ có thể sử dụng các phương pháp phân tích hạt nhân hay các phương pháp phân tích phổ khối trong đó hay dùng nhất là phương pháp phân tích phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS).

1.1.1. Các phương pháp phân tích hạt nhân

Các phương pháp phân tích hạt nhân xác định các đồng vị phóng xạ dựa trên đặc tính phóng xạ của chúng. Với các đồng vị bền, không có tính phóng xạ thì chúng được kích hoạt lên thành các đồng vị phóng xạ (phương pháp kích hoạt hạt nhân). Trong các phương pháp này, người ta đo tốc độ phân rã của đồng vị cần quan tâm (số phân rã trong một đơn vị thời gian -A), tính toán thống kê số nguyên tử của đồng vị (N) dựa vào chu kỳ bán hủy của nó ($T_{1/2}$):

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A}{\ln 2 / T_{1/2}} \quad (1.2.1)$$

Các đồng vị phóng xạ không bền, chúng chuyển về trạng thái bền bằng cách phân rã phóng xạ với tốc độ phân rã đặc trưng. Các đồng vị phóng xạ phân rã theo một số dạng khác nhau: phân rã α , phân rã β , bắt K, nội chuyển, phân rã γ , tự phân hạch. Các đồng vị phát ra α được phân tích bằng đo phổ α [2].

1.1.1.1. Phương pháp đo phổ alpha

Có thể sử dụng một số loại detector khác nhau để xác định các đồng vị phát ra α như buồng ion hoá lưới Frisch, detector tỷ lệ, detector nhấp nháy lỏng và plastic, detector bán dẫn. Buồng ion hoá có hiệu suất đếm cao nhưng độ phân giải thấp. Buồng ion hoá lưới Frisch chỉ dùng để đo tổng hoạt độ α . Detector tỷ lệ cũng như detector nhấp nháy lỏng có ưu điểm là đồng vị phát α có thể đặt bên trong ống đếm nên đạt được hiệu suất đếm 4π . Tuy nhiên, độ phân giải năng lượng của chúng đều thấp. Detector bán dẫn thường được dùng để xác định các đồng vị phát tia α trong mẫu môi trường hay mẫu thải, nhất là khi cần thông tin về phổ. Hai loại detector cản bề mặt (surface barrier) và detector bán dẫn silicon cấy ion (ion-implanted) hay

được dùng trong hệ phổ kế alpha vì chúng có hiệu suất đếm khá tốt và độ phân giải năng lượng cao. Mặc dù detector bán dẫn có độ phân giải cao nhưng sự khác biệt rất nhỏ về năng lượng hạt α từ các đồng vị phát α khác nhau gây khó khăn trong việc tách các đỉnh phổ. Đó là trường hợp của hai đồng vị ^{241}Am và ^{238}Pu hay trường hợp của ^{237}Np , ^{233}U , ^{234}U và ^{230}Th . Do vậy, cần thiết phải tách hoá học các đồng vị khỏi nền mẫu phức tạp. Thêm vào đó, khả năng tự hấp thụ của hạt α trong mẫu không chỉ làm giảm hiệu suất đếm mà còn làm giảm độ phân giải phổ α . Vì thế, trong phép đo phổ α cần phải chuẩn bị mẫu rất mỏng. Điều này thực hiện được bằng cách điện phân trên đĩa thép. Cũng có thể chuẩn bị mẫu bằng cách bay hơi, cộng kết, kết tủa tĩnh điện, ... nhưng độ phân giải phổ α phụ thuộc rất nhiều vào độ dày của mẫu. Phương pháp đo phổ α có giới hạn phát hiện rất nhỏ. Đối với những đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán rã nhỏ hơn một phần triệu năm, phương pháp đo phổ α có giới hạn phát hiện nhỏ hơn 1 ppt [2].

Phương pháp đo phổ α có nhược điểm là thời gian phân tích kéo dài do phải tách hoá học cũng như thời gian đếm rất lâu (từ 1 đến 30 ngày). Tuy nhiên, giá thành thiết bị và chi phí vận hành tương đối thấp.

1.1.1.2. Phương pháp đo phổ beta

Các đồng vị phóng xạ phát ra bức xạ β hay electron được xác định bằng detector ion hoá như buồng ion hoá, detector GM hay LSC. Detector GM thường được dùng để xác định các đồng vị phát ra electron năng lượng cao. LSC có ưu điểm là xác định được các đồng vị phát ra electron tia β có năng lượng từ thấp đến cao. Do phổ β - phổ năng lượng của các electron phát ra trong phân rã β là phổ liên tục nên không thể định danh được từng đồng vị riêng biệt đơn thuần bằng cách đo phổ β . Như vậy, để xác định một đồng vị cần phải tách nó ra khỏi các đồng vị khác trước khi đo phổ β . Sự hấp thụ của electron trong vật chất không lớn như hạt α song để giảm khả năng tự hấp thụ của electron trong mẫu cũng như tăng hiệu suất đếm, việc chuẩn bị mẫu cho ống đếm GM cũng cần tiến hành như chuẩn bị mẫu để đo phổ alpha. LSC được dùng để xác định các đồng vị phát electron năng lượng thấp như ^3H , ^{14}C , ^{129}I và ^{241}Pu . LSC còn được dùng để xác định các đồng vị phân rã bằng

cách phát ra các electron chuyển đổi với tỷ lệ cao hay bằng cách bắt electron như ^{41}Ca và ^{55}Fe . Tuy nhiên, LSC có nhược điểm là giới hạn phát hiện của nó cao hơn so với ống đếm GM, hiệu ứng quench ở LSC đòi hỏi phải hiệu chỉnh để có kết quả đo chính xác.

1.1.1.3. Phương pháp đo phổ gamma

Nhiều đồng vị phóng xạ phân rã α và β , đồng thời cũng phát tia γ nên chúng cũng được xác định bằng phương pháp đo phổ gamma. Nhiều loại detector có thể sử dụng trong phép đo phổ gamma như detector nhấp nháy dùng NaI, CsF và ZnS làm chất nhấp nháy, ống đếm, detector bán dẫn Ge tinh khiết, CdTe và GaAs. Từ những năm 70 của thế kỷ trước, các loại detector Si(Li) và Ge(Li) được dùng chủ yếu trong hệ phổ kế gamma vì chúng có độ phân giải cao. Những năm sau đó, detector Ge siêu tinh khiết (HpGe) được dùng rộng rãi vì có thể giữ ở nhiệt độ phòng, việc bảo dưỡng đơn giản hơn trước.

Detector NaI(Tl) thích hợp cho phép đo bức xạ γ có năng lượng từ vài trăm KeV đến 2,0 MeV. Detector Si(Li) và detector Ge loại nhỏ thường được dùng để đo các tia γ năng lượng thấp và tia X (< 100 KeV) với độ phân giải năng lượng 0,15 KeV ở 5,9 KeV, trong khi detector Ge loại lớn thường được dùng để đo các tia γ năng lượng cao (> 25 KeV) và thường ở độ phân giải năng lượng hơn 2 KeV ở 1332 KeV. Các loại detector HPGe có cấu tạo và kích thước khác nhau, thích hợp cho phép đo bức xạ gamma có năng lượng từ 60 KeV đến 30 MeV. Detector nhấp nháy có hiệu suất cao nhất trong các loại detector chất rắn. Các detector bán dẫn thông dụng hiện nay có hiệu suất tương đối khoảng 10-20%.

Do là bức xạ điện từ, tia γ có thể đi xuyên qua vật chất với quãng đường dài mà không bị hấp thụ đáng kể, nhất là với tia γ năng lượng cao. Mẫu thường không cần xử lý trước khi đo nên phép phân tích đo phổ γ thường nhanh và không phức tạp, tránh được sự ảnh hưởng của tạp chất đưa vào khi xử lý mẫu. Các đồng vị phóng xạ phát ra các tia γ có năng lượng thích hợp thường được xác định bằng đo phổ γ như ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{94}Nb , ^{106}Ru , ^{133}Ba , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{152}Eu , ^{154}Eu và ^{241}Am . Hiệu suất đếm của phép đo phổ gamma thường thấp ($< 10\%$) phụ thuộc vào năng lượng tia γ , khoảng cách từ mẫu đến detector, kích thước tinh thể Ge hay Si. Tốc độ đếm phóng

của phép đo phổ γ thường cao, phụ thuộc vào mức độ che chắn detector và hoạt độ của mẫu. Giới hạn phát hiện của phép đo phổ γ (> 50 mBq) cao hơn vài bậc so với đếm β và đo phổ α . Do phép đo phổ α có giới hạn phát hiện rất thấp nên lượng vết các đồng vị phát ra tia α thường chỉ được xác định bằng đo phổ α , trừ trường hợp ^{241}Am có thể xác định bằng đo phổ γ khi hàm lượng của nó không quá thấp

1.1.1.4. Phương pháp kích hoạt hạt nhân

Nguyên tắc của phương pháp dựa trên sự kích hoạt mẫu bằng một chùm tia ion hoá để tạo ra các sản phẩm đồng vị có hoạt tính phóng xạ và đo phổ phóng xạ gamma của chúng. Năng lượng của các lượng tử gamma đặc trưng cho đồng vị tạo thành và cường độ phóng xạ tỷ lệ với nồng độ của chúng.

Thông thường bức xạ neutron được dùng để kích hoạt, vì neutron gây ra phản ứng hạt nhân cho nhiều nguyên tố và có độ nhạy kích hoạt cực đại ($D \approx 1$). Ngoài ra neutron với các năng lượng khác nhau dễ dàng tạo ra được từ các lò phản ứng hạt nhân. Dòng neutron cũng có thể tạo ra từ các máy phát hoạt từ các nguồn preparat. Tuy nhiên thông lượng neutron từ các nguồn này khá yếu. Trong khi từ lò phản ứng có thể đạt thông lượng $10^{10} - 10^{15}$ neutron/cm².s thì ở máy phát chỉ có $10^6 - 10^8$ và nguồn preparat chỉ có $10^5 - 10^6$ neutron/cm².s.

Do có thể xảy ra đồng thời một vài phản ứng hạt nhân khác nhau mà một đồng vị phóng xạ nào đó có thể được tạo thành bằng các cách khác nhau, điều đó làm ảnh hưởng và làm phức tạp việc xử lý các kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp phương pháp kích hoạt phải được kết hợp với xử lý hoá học mẫu trước và sau khi kích hoạt.

Đối với các nguyên tố có tiết diện hấp thụ neutron thấp người ta sử dụng chùm hạt nặng để kích hoạt. Chẳng hạn để phân tích các nguyên tố nhẹ như Li, B, C, N, O, F trong một nền (matrix) bao gồm nhiều nguyên tố nặng hơn như Na, Mg, Al, P, S, Cl, K chùm tia gia tốc (p, d, α , ^3He) được phát ra từ máy gia tốc Vandergraph hoặc Synchrotron. Vì thành phần các đồng vị tạo thành ở đây rất phức tạp nên đòi hỏi phải có quá trình xử lý hoá học. Bên cạnh phương pháp phân tích kích hoạt

bằng neutron được sử dụng rộng rãi trong phân tích hạt nhân còn có phương pháp kích hoạt bằng photon.

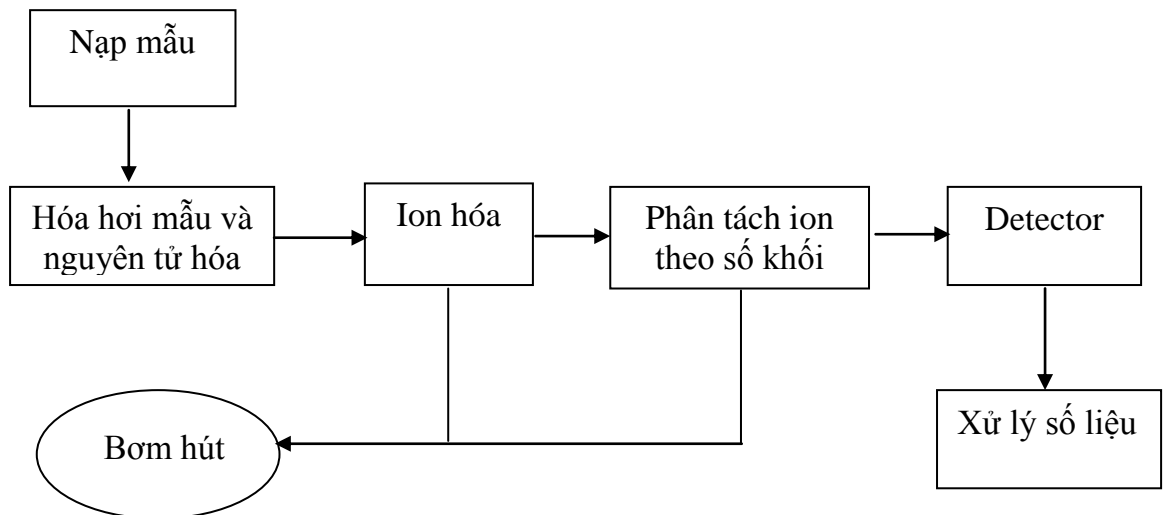
1.1.2. Các phương pháp phân tích phổ khối

1.1.2.1. Nguyên tắc của phương pháp phân tích phổ khối

Các phương pháp phân tích phổ khối xác định các đồng vị (kể cả đồng vị phóng xạ và đồng vị bền) dựa trên tỷ số khối lượng/điện tích (m/z) của chúng.

Phương pháp phân tích phổ khối ra đời khi Thompson nghiên cứu sự chuyển động của các ion mang điện tích dương trong trường điện từ vào năm 1910. Vào năm 1919, Aston lần đầu tiên ghi được phổ khối trên giấy ảnh. Gần như cùng lúc đó, Dempster đã thiết kế máy đo phổ khối đầu tiên với detector điện tử.

Phương pháp phân tích phổ khối bao gồm các quá trình: nạp mẫu, hóa hơi và nguyên tử hóa, tách các ion theo giá trị m/z của chúng và cuối cùng là phát hiện từng ion có giá trị m/z riêng. Các số liệu thu được giúp định tính cũng như định lượng các chất cần phân tích trong mẫu. Sơ đồ khối của máy phổ khối được trình bày trên Hình 1.1.



Hình 1.1. Sơ đồ khối của máy phổ khối

1.1.2.2. Một số phương pháp phân tích phổ khối thông dụng nhất

Chỉ đến những năm 1940, phân tích phổ khối mới được ứng dụng rộng rãi, đầu tiên là phân tích hỗn hợp các hydrocarbon với quy mô lớn, sau đó mới được ứng

dụng phân tích các chất vô cơ và xác định thành phần đồng vị các nguyên tố. Tất cả các thiết bị này dùng từ trường.

Trong nhiều thập kỷ qua, máy phổ khối ion hóa nhiệt (TIMS) được sử dụng nhiều để đo tỷ lệ các đồng vị. Nó dựa trên nguyên tắc các ion dương và âm được tạo ra trên bề mặt của sợi dây kim loại chịu nhiệt (như Ta, Re, W) có nhiệt độ cao. Chất phân tích dưới dạng muối nitrat hay clorua được cho vào sợi dây kim loại đó với giọt nhỏ vài microlit. Mục đích của việc phân tích chủ yếu là xác định chính xác tỷ số các đồng vị của một nguyên tố hay ứng dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị để xác định chính xác hàm lượng các nguyên tố.

Máy phổ khối ion thứ cấp (SIMS) dựa trên nguyên tắc phân tích khối lượng các ion tạo thành (ion thứ cấp) khi có sự tương tác của một dòng ion với bề mặt của chất rắn (hoặc đôi khi cả chất lỏng). Dòng ion bắn phá, được gọi là dòng ion sơ cấp, được gia tốc để có năng lượng từ 0,2-20 KeV. Vì SIMS là thiết bị phân tích khối lượng nên nó có thể phân tích tất cả các nguyên tố và thành phần đồng vị của các nguyên tố có hơn một đồng vị. SIMS có độ nhạy cao, có giới hạn phát hiện cỡ ppb. Một trong những lĩnh vực ứng dụng quan trọng nhất của SIMS là đo tỷ số đồng vị.

Máy đo phổ khối nguồn tia lửa điện (SSMS) là thiết bị được thương mại hóa đầu tiên để đo phổ khối các chất vô cơ rắn và được giới thiệu vào những năm 1960. Nó dùng một điện thế có tần số radio tạo xung ngắn qua khoảng trống giữa hai điện cực dẫn điện. Nhược điểm chính của loại máy này là ghi phổ trên giấy ảnh, nhưng ưu điểm chính của nó là có giới hạn phát hiện thấp, tới cỡ ppb.

Máy phổ khối ion hóa laze (LIMS) có từ đầu những năm 1960, dùng tia laze công suất cao để làm bay hơi và nguyên tử hóa các vật liệu rắn thay cho việc dùng tia lửa điện.

Máy đầu dò ion phân giải cao (SHRIMP) sử dụng đầu dò ion có độ phân giải đặc biệt cao, phân tích mẫu rắn kích thước siêu nhỏ [8].

Máy phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS) có thể xác định các đồng vị với độ nhạy và độ chính xác rất cao [39]. Ngày nay nó đang có xu hướng dần thay thế cho TIMS là loại máy phân tích đồng vị chủ đạo trong nhiều thập kỷ qua.