

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết và mục tiêu của luận án

#### 1.1. Tính cấp thiết:

Trong số nhiều mặt xích khác nhau của môi trường, diễn biến chất lượng của môi trường biển - môi trường có tính linh động cao và lan truyền không biên giới, được quan tâm nhiều và sâu sắc ở tầm mức quốc gia, khu vực và quốc tế.

Việt Nam - đất nước có bờ biển dài khoảng 3260 km và vùng biển đặc quyền kinh tế rộng gấp nhiều lần diện tích đất liền, đang đứng trước một loạt vấn đề về môi trường và tài nguyên trong phạm vi biển và đới bờ của mình, trong đó có những nguyên nhân tại chỗ, khu vực và Quốc tế. Trong số nhiều yếu tố có khả năng gây ô nhiễm môi trường biển có yếu tố phóng xạ.

Tính cách (đặc điểm, hành vi, trạng thái, sự chuyển hóa,...), hàm lượng, sự phân bố, sự dịch chuyển của các nguyên tố hóa học, các đồng vị phóng xạ (tự nhiên và nhân tạo) trong các đối tượng, hợp phần của môi trường biển luôn thu hút sự quan tâm nghiên cứu tìm hiểu, khảo sát và đánh giá của giới khoa học vì biển và đại dương là môi trường sống quan trọng của nhân loại.

Nhiều vấn đề liên quan đến môi trường biển của Việt Nam nói chung và nói riêng là những vấn đề đối tượng nghiên cứu được liệt kê ở trên còn chưa được nghiên cứu, hiểu biết một cách thấu đáo, đầy đủ.

Vấn đề nghiên cứu đặt ra cho luận án chính là nhằm mục đích góp phần bổ khuyết những thiếu hụt hiện nay về thông tin dữ liệu trong lĩnh vực được lựa chọn.

Đối tượng nghiên cứu được khu trú chủ yếu vào nhân phóng xạ  $^{226}\text{Ra}$  trong nước và trầm tích vùng biển Ninh Thuận nơi dự kiến sẽ xây dựng 02 nhà máy điện nguyên tử với công suất thiết kế tổng cộng khoảng 4000 – 8000 MW điện với vị trí ở gần biển và dùng nước biển để làm nguội.

#### 1.2. Mục tiêu:

Đề tài luận án: ***“Nghiên cứu phát triển phương pháp phổ alpha xác định hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  và khảo sát sự phân bố, hành vi của nó trong môi trường biển”***, nhằm giải quyết các vấn đề:

(1) Phát triển phương pháp phân tích định lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các hợp phần của môi trường biển: nước, trầm tích và sinh vật bằng kỹ thuật phổ alpha nhằm cải thiện độ nhạy, độ chính xác so với các phương pháp khác.

(2) Khảo sát sự phân bố hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong các hợp phần môi trường biển tiêu biểu tại vùng biển tỉnh Ninh Thuận và sự dịch chuyển trong điều kiện tự nhiên của  $^{226}\text{Ra}$  theo chu trình: nước – trầm tích – sinh vật biển.

### 2. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

#### 2.1. Ý nghĩa khoa học:

(1) Góp phần khẳng định tính ưu việt của phương pháp hóa phóng xạ kết hợp với kỹ thuật đo phổ alpha so với phương pháp phân tích phổ gamma khi phân tích các mẫu có thành phần phức tạp, đặc biệt trong đối tượng môi trường biển có hàm lượng muối cao.

(2) Thiết lập quy trình tách và làm giàu để định lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển, tạo tiền đề phân tích nguyên tố này trong các đối tượng môi trường khác.

(3) Cung cấp cơ sở dữ liệu về hàm lượng và sự phân bố  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển vùng biển Ninh Thuận. Bộ số liệu thu nhận được giúp hiểu biết về hành vi, sự phân bố, dịch chuyển và tích lũy của  $^{226}\text{Ra}$  trong các hợp phần của môi trường biển.

## **2.2. Ý nghĩa thực tiễn:**

(1) Các kết quả nghiên cứu của đề tài sẽ góp phần đánh giá chất lượng môi trường biển Việt Nam về mặt phóng xạ.

(2) Đóng góp một phần vào bộ số liệu nền phong phóng xạ môi trường biển Việt Nam làm cơ sở cho các cảnh báo và đánh giá tác động môi trường từ các khu công nghiệp, đặc biệt từ nhà máy điện hạt nhân sẽ được xây dựng và vận hành trong tương lai gần ở Việt Nam tại khu vực nghiên cứu.

(3) Có thể sử dụng kết quả về hệ số tích lũy sinh học trong rong Câu kim (Vĩnh Hải), sò và rong Mơ làm chỉ thị sinh học cho ô nhiễm phóng xạ biển nhằm đơn giản hóa các thủ tục, chương trình cảnh báo.

## **3. Những đóng góp mới của luận án**

(1) Nghiên cứu phát triển phương pháp tách và làm giàu để định lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển (nước biển, trầm tích và sinh vật biển). Kiểm tra độ tin cậy của phương pháp được xác lập. Đây là các nghiên cứu đầu tiên và có hệ thống ở nước ta.

(2) Khảo sát sự phân bố hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển tại vùng biển tỉnh Ninh Thuận - vùng được chọn xây dựng nhà máy điện hạt nhân đầu tiên ở Việt Nam và đánh giá sự dịch chuyển trong điều kiện tự nhiên của  $^{226}\text{Ra}$  theo chu trình: nước - trầm tích - sinh vật biển. Các số liệu này sẽ đóng góp vào bộ số liệu Quốc gia và Khu vực, không chỉ làm cơ sở cho các xâm nhập tiếp theo của  $^{226}\text{Ra}$ , mà còn phục vụ đánh giá chất lượng môi trường biển Việt Nam cũng như đánh giá tác động môi trường biển về mặt phóng xạ.

## **4. Bố cục của luận án**

Luận án được trình bày theo 3 chương như sau:

Chương một là phần tổng quan, giới thiệu các nghiên cứu trong và ngoài nước liên quan đến đề tài của luận án.

Chương hai là đối tượng và phương pháp nghiên cứu. Chương này tập trung mô tả phương pháp thu gộp, xử lý, bảo quản và định lượng  $^{226}\text{Ra}$  bằng phương pháp phổ alpha kết hợp với phổ gamma trong mẫu môi trường biển.

Chương ba là kết quả và thảo luận. Chương này tập trung xây dựng phát triển phương pháp tách và tạo mẫu đo phổ alpha xác định hoạt độ  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển và đưa ra các số liệu về phân bố hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong một số đối tượng môi trường biển, đánh giá sự dịch chuyển trong điều kiện tự nhiên của  $^{226}\text{Ra}$  theo chu trình: nước – trầm tích – sinh vật biển.

Kết luận của luận án. Luận án khẳng định các điểm mới về mặt học thuật.

## Chương 1 TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về các đồng vị phóng xạ và Radi trong môi trường biển

#### 1.1.1. Phóng xạ môi trường biển

##### 1.1.1.1. Các nguồn chính của các đồng vị phóng xạ nhân tạo

Một số nguyên nhân chính tác động đến môi trường biển là: Thử vũ khí hạt nhân trong khí quyển và trong nước; Tàng trữ thải phóng xạ dưới đáy biển; Sự cố hạt nhân (như sự cố Chernobyl, sự cố Fukushima, sự cố tàu ngầm nguyên tử, vệ tinh và các sự cố xảy ra trong quá trình thu nhận, sử dụng, vận chuyển các chất phóng xạ trên đường biển); Phóng thích thông lệ có kiểm soát thải phóng xạ mức thấp của các cơ sở hạt nhân (nhà máy điện hạt nhân, cơ sở tái xử lý nhiên liệu, cơ sở chế tạo vũ khí hạt nhân, v.v...).

##### 1.1.1.2. Các nguồn chính của các đồng vị phóng xạ tự nhiên

Các nguồn chính của các đồng vị phóng xạ tự nhiên trong môi trường biển chủ yếu là các đồng vị phóng xạ chuỗi U, Th và các sản phẩm phân rã của chúng. Trong số đó, nguy hại nhất phải tính đến  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  và  $^{210}\text{Po}$ . Mức độ và hàm lượng của chúng phụ thuộc vào điều kiện địa hóa - cảnh quan và quốc gia nào cũng phải tiến hành đánh giá về hàm lượng, tác động của chúng lên cơ thể sống và qua chuỗi hải sản lên người.

Ngoài các đồng vị phóng xạ tự nhiên thuộc về 3 họ nói trên, trong biển và đại dương còn hiện diện các đồng vị phóng xạ không tạo ra họ, có nguồn gốc từ vỏ quả đất và vũ trụ như:  $^{40}\text{K}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$  và  $^{87}\text{Rb}$ .

##### 1.1.1.3. Tình hình nghiên cứu về phóng xạ môi trường biển trên thế giới

Nghiên cứu phóng xạ môi trường biển trên thế giới chủ yếu theo các hướng sau: (1) Nguồn gốc của các chất nhiễm bẩn trong môi trường biển (chôn thải dưới đáy biển, các vụ thử vũ khí hạt nhân trong quá khứ, phóng thích từ mặt đất, ô nhiễm từ khí quyển và xâm nhập từ sông); (2) Quan trắc, vận chuyển và phân bố các đồng vị phóng xạ (mức ô nhiễm, chỉ thị sinh học, các chu trình sinh địa hoá, sự hình thành và biến đổi loài, v.v...); (3) Nghiên cứu đánh giá sinh thái phóng xạ biển (đánh giá liều do các chất phóng xạ, tăng phong phóng xạ tự nhiên các công nghiệp phi hạt nhân); (4) Phát triển các mô hình phần mềm máy tính đánh giá sự phân tán các chất ô nhiễm (các mẫu buồng, các mẫu phân tán và động học trầm tích, mẫu phân tán khu vực, vùng và toàn cầu); (5) Hệ thống thông tin ô nhiễm môi trường biển (GIS, ngân hàng dữ liệu, các xu hướng theo thời gian, dự báo, v.v...); (6) Phát triển các kỹ thuật phân tích các chất ô nhiễm môi trường biển (các kỹ thuật phân tích hạt nhân và hoá phóng xạ, sắc ký, khối phổ kế, khối phổ kế máy gia tốc); (7) Các hướng nghiên cứu từ xa về ô nhiễm môi trường biển (quan trắc dưới nước, trên không và vệ tinh, v.v...); (8) Đánh giá các nguy cơ và quản lý ô nhiễm môi trường biển (các nghiên cứu điển hình, các biện pháp quản lý, v.v...); (9) Nghiên cứu ô nhiễm môi trường biển tại các vùng và toàn cầu cần quan tâm đặc biệt.

#### 1.1.1.4. Những kết quả chính trong nghiên cứu về phóng xạ môi trường biển khu vực Châu Á - Thái Bình Dương

Các hướng nghiên cứu chủ yếu về phóng xạ môi trường biển trong khu vực như sau: (1) Thiết lập bộ số liệu Vùng về phóng xạ môi trường biển; (2) Xác định mức, cử chỉ và dạng tồn tại của chất nhiễm bẩn phóng xạ và không phóng xạ trong môi trường biển bằng các kỹ thuật đồng vị/hạt nhân; (3) Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân và mô hình hoá phục vụ phát triển bền vững đới bờ.

#### 1.1.1.5. Các nghiên cứu về phóng xạ môi trường biển ở Việt Nam trong 10 năm trở lại đây

Nghiên cứu phóng xạ môi trường biển ở Việt Nam được bắt đầu thực hiện từ năm 1998 qua việc thực hiện các đề tài nghiên cứu khoa học. Tính đến nay, riêng ngành Năng lượng nguyên tử Việt Nam đã tổ chức thực hiện 4 đề tài cấp Bộ, 1 đề tài cấp Cơ sở và 1 nhiệm vụ cấp Bộ; Các kết quả tiêu biểu đã đạt được qua việc thực hiện các Đề tài, Nhiệm vụ là: (1) Xác lập bộ quy trình để thu góp, xử lý và bảo quản mẫu môi trường biển phục vụ phân tích hàm lượng các đồng vị phóng xạ chủ yếu; (2) Xác lập quy trình tập trung sơ bộ tại hiện trường đồng thời nhiều đồng vị phóng xạ  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ , U và Th trong mẫu nước biển thể tích lớn với hiệu suất làm giàu cao (gần 95%); (3) Xác lập bộ quy trình phân tích các đồng vị phóng xạ chủ yếu  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , U và Th trong các đối tượng môi trường biển; (4) Áp dụng các quy trình đã được xác lập phân tích hàm lượng các đồng vị phóng xạ trong các đối tượng môi trường biển Việt Nam; (5) Đã thu nhận được mức hiện hữu các đồng vị phóng xạ chủ yếu  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , U và Th (trên 1000 chỉ tiêu) trong các đối tượng môi trường biển Việt Nam tại các vùng biển: Cát Bà, Hải Phòng (20°40 N, 107°05 E); Cửa Lò, Nghệ An (18°46 N, 105°46 E); Nha Trang, Khánh Hòa (12°15N, 109°13E; 12°15N, 109°16E; 12°15N, 109°19E); Bình Thuận (10°54N, 108°19E; 10°54N, 108°22E; 10°54N, 108°25E); Vũng Tàu (10°14N, 107°06E; 10°14N, 107°09E; 10°14N, 107°12E); Cửa Đại, Tiền Giang (10°11 N, 106°48 E) đặc biệt là các số liệu về hàm lượng các đồng vị phóng xạ nhân tạo:  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ , thích hợp góp vào bộ số liệu nền của quốc gia và khu vực, làm cơ sở cho các đánh giá xâm nhập tiếp theo của chúng.

#### 1.1.2. Tính chất của Radium và sự phân bố của Radium trong môi trường biển

##### 1.1.2.1. Tính chất, tác dụng sinh học và ứng dụng của Radium

##### 1.1.2.1a. Tính phóng xạ của Ra:

Radium là một nguyên tố phóng xạ tự nhiên gồm hơn 30 đồng vị. Hầu hết các chất thải chứa Radium được sinh ra khi nghiền các quặng urani, đồng vị quan trọng nhất là đồng vị  $^{226}\text{Ra}$  được hình thành khi  $^{230}\text{Th}$  phát hạt alpha.  $^{226}\text{Ra}$  lại phân rã và tạo thành khí  $^{222}\text{Rn}$ . Đặc tính phóng xạ các đồng vị Radium được trình bày trong Bảng 1.26.

**Bảng 1.26. Đặc tính phóng xạ các đồng vị của Radium**

Đồng vị	Năng lượng phân rã alpha (MeV)	Năng lượng phân rã beta (MeV)	Chu kỳ bán rã	Ghi chú
Ra-213	6.90		2.7 phút	
Ra-219	8.0		<1 phút	

Ra-220	7.45(99) và 6.99(1)	0.46	<9 giây	
Ra-222	6.55(95) và 6.23(5)	0.33	37 giây	
Ra-223	5.71(50); 5.60(24) 5.53(10); 5.33(10); 5.87(6)		11.435 ngày	NR <sup>a</sup>
Ra-224	5.68(95) và 5.44(5)	0.241(5)	3.64 ngày	
Ra-225		0.040 (60)	14.8 ngày	Phát $\beta$
Ra-226	4.78(94,4) ; 4.59(5,6)	0.187 (4)	1599.7 năm	NR <sup>a</sup>
Ra-227		0.29(4);0.50 (1)	41 phút	
Ra-228			5.76 năm	Phát $\beta$

Trong đó: - NR<sup>a</sup>: đồng vị tự nhiên;

- Giá trị trong ngoặc chỉ cường độ phát (tính bằng %).

### 1.1.2.1b. Ứng dụng và tác dụng sinh học của Radium

#### a. Ứng dụng của Radium:

Radium là thành phần quan trọng của nhiều loại dược phẩm. Mặt khác, nguyên tố này cũng có nhiều ứng dụng nâng cao độ bền vật chất. Nhưng ứng dụng quan trọng nhất của Radium là được sử dụng làm nguồn phát phóng xạ sử dụng trong y tế: Có hai loại nguồn phóng xạ phát neutron, một loại dựa trên phản ứng ( $\alpha$ ;n) và loại kia là ( $\gamma$ ;n). Các đồng vị phóng xạ phát  $\alpha$  thường dùng là  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ . Còn đối với nguồn phát  $\gamma$  thường dùng là  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{116}\text{In}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{24}\text{Na}$ , v.v...

#### b. Tác dụng sinh học của Radium:

Cả  $^{226}\text{Ra}$  và con cháu của nó,  $^{222}\text{Rn}$  đều có sự nguy hại về mặt phóng xạ;  $^{226}\text{Ra}$  có khả năng thay thế canxi trong cấu trúc xương và  $^{222}\text{Rn}$  lưu lại trong phổi dưới dạng các sản phẩm con cháu của nó là  $^{210}\text{Pb}$  và  $^{210}\text{Po}$ .

Ảnh hưởng của các bức xạ gây ra bởi các đồng vị Radium đến sức khỏe con người thể hiện bằng các tín hiệu nằm trong vùng hiệu ứng ngẫu nhiên. Chưa có bất kỳ một nghiên cứu nào đưa ra các kết luận rằng Radium có thể gây các biến dị bất lợi cho thế hệ tương lai. Tuy nhiên, khả năng gây ung thư lại là một khía cạnh khác, Radium chủ yếu gây nên ung thư xương (Bone Cancer) và ung thư phổi (Lung Cancer).

### 1.1.2.2. Sự phân bố của Ra trong môi trường biển

Hầu hết nước tự nhiên chứa bốn đồng vị  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  và  $^{228}\text{Ra}$ . Mặc dù các đồng vị sống ngắn có thể có hoạt độ cao, nhưng thực tế hàm lượng của chúng lại rất nhỏ, như hoạt độ  $^{228}\text{Ra}$  là 115 Bq/l,  $^{224}\text{Ra}$  là 350Bq/l,  $^{223}\text{Ra}$  là 60 Bq/l (nước biển ở Úc). Trong đó, do có chu kỳ bán rã dài nên hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  và  $^{228}\text{Ra}$  lớn hơn rất nhiều so với hàm lượng của  $^{223}\text{Ra}$  và  $^{224}\text{Ra}$ . Hàm lượng cao của  $^{226}\text{Ra}$  (con cháu của  $^{238}\text{U}$ ) xuất hiện một cách thường xuyên hơn so với  $^{228}\text{Ra}$  (con cháu của  $^{232}\text{Th}$ ) do tính dễ biến đổi cao hơn của urani so với thori hoặc liên quan tới sự làm giàu cục bộ tổng urani trong đá ngầm.

Cả Uran và Radium đều rất giàu trong nước có pH thấp và cao hơn bình thường, do vậy các vùng nước này có tính phóng xạ cao hơn vùng nước có pH trung bình.

Trong nước biển, lượng Radium chỉ khoảng 10 – 15 % giá trị cân bằng thế kỷ so với uran, do trong môi trường nước biển và nhiều loại nước tự nhiên khác Radium kết hợp chặt chẽ với trầm tích và với đồng vị mẹ  $^{232}\text{Th}$ . Thori không tan trong nước, dạng thường tồn tại là  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , tạo thành một cái bẫy bắt Radium trong trầm tích.

Bảng 1.29 chỉ ra hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong nước biển và Đại dương bề mặt.

**Bảng 1.29.** Hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  (mBq/L) trong nước biển và Đại dương bề mặt.

Địa điểm thu góp mẫu	Hàm lượng $^{226}\text{Ra}$	Địa điểm thu góp mẫu	Hàm lượng $^{226}\text{Ra}$
Biển Địa Trung Hải	1.85-4.44	Biển Ả Rập	Nd-6.66
Biển Caribea	0.74-2.59	Biển Indonesia	1.37-2.77
Biển đen	2.59-4.44	Biển Tây Floria, Mỹ	1.83-53.8
Biển đỏ	1.48-2.22	Biển Tarapur, Ấn Độ	0.7-20.5
Biển Ban tích	1.11-5.55	Biển Việt Nam	1,33-2,90

## 1.2. Tổng quan về các phương pháp phân tích $^{226}\text{Ra}$

Trong các mẫu môi trường thường Rađi có hoạt độ rất thấp. Để đáp ứng yêu cầu của việc định lượng mức thấp đồng vị  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường, cần thiết phải tiến hành các thủ tục xử lý, làm giàu, tập trung sơ bộ nguyên tố đó từ một lượng mẫu lớn trước khi đo đạc. Trong trường hợp hoạt độ  $^{226}\text{Ra}$  thấp thì phải sử dụng phương pháp nhạy nhất và thường có độ nhạy gần với giới hạn phát hiện của phương pháp; và trong trường hợp đó bắt buộc phải sử dụng phương pháp tách hóa phóng xạ. Có 07 phương pháp chủ yếu dùng để xác định  $^{226}\text{Ra}$  là: (1) Phương pháp đo tổng hoạt độ alpha và beta; (2) Phương pháp xạ khí; (3) Phương pháp nhấp nháy lỏng; (4) Phương pháp detector vết; (5) Phương pháp trùng phùng; (6) Phương pháp phổ gamma; (7) Phương pháp phổ alpha. Tuy nhiên, trong bản tóm tắt này chỉ đề cập đến 2 phương pháp chính dưới đây:

### 1.2.1. Xác định Rađi bằng phương pháp phổ alpha

Các đồng vị Rađi xuất hiện trong các chuỗi phân rã của U và Th tự nhiên phát ra các hạt  $\alpha$  ngoại trừ  $^{228}\text{Ra}$  khi phân rã phát ra  $\beta$ . Phần lớn các hạt có năng lượng trong khoảng từ 3.0 – 9.0 MeV. Do trong các mẫu môi trường thường có mặt nhiều đồng vị phát các hạt alpha có năng lượng gần nhau; Mặt khác, do khả năng ion hóa cao, các hạt alpha hầu như bị hấp thụ ngay trong mẫu. Vì vậy, cần có phương pháp chuẩn bị mẫu thích hợp cho mục đích thu nhận phổ alpha.

Các đồng vị khác nhau được chuẩn bị theo các bước khác nhau, nhưng nói chung có 3 bước chính: 1) Mẫu được hòa tan hoàn toàn bằng các thủ tục hóa học thích hợp; 2) Nguyên tố cần quan tâm được tách ra khỏi tất cả các nguyên tố khác; 3) Nguyên tố cần đo được cho bám lên mặt nhẵn của đĩa kim loại như thép không gỉ, bạc hoặc niken bằng phương pháp điện phân.

Để đạt độ chính xác cao trong phép phân tích, người ta thường đưa thêm vào mẫu một lượng biết trước chất đồng vị của nguyên tố cần xác định (gọi là đồng vị đánh dấu) trước khi xử lý mẫu (phá mẫu - đối với mẫu rắn hoặc đồng kết tủa - đối với mẫu nước) để kiểm soát sự mất mát trong quá trình xử lý hóa. Ví dụ  $^{225}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  và  $^{223}\text{Ra}$  được dùng làm đồng vị đánh dấu khi phân tích  $^{226}\text{Ra}$ ,...

#### Xác định $^{226}\text{Ra}$ :

$^{226}\text{Ra}$  có một vạch phổ kép (4,78 MeV, 94,4% và 4,60 MeV, 5,6%) và nó được xác định dựa trên vùng năng lượng này.

Có 3 đồng vị đánh dấu thường được dùng để xác định  $^{226}\text{Ra}$  là  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  và  $^{225}\text{Ra}$ . Trong số này  $^{225}\text{Ra}$  là lý tưởng nhất vì bản thân nó được điều chế trong

phòng thí nghiệm chứ không tồn tại trong tự nhiên, bởi vậy nó không thể có mặt trong mẫu môi trường.

Tuy nhiên, có thể dùng  $^{229}\text{Th}$  làm đồng vị đánh dấu thay vì  $^{225}\text{Ra}$  (khi điều kiện phòng thí nghiệm không có đồng vị  $^{225}\text{Ra}$ ). Mặt khác,  $^{229}\text{Th}$  trong dung dịch chuẩn vốn đã sinh con là  $^{225}\text{Ra}$  và trong quy trình phân tích thì thori lại được loại bỏ qua quá trình trao đổi ion trên cột. Do đó, việc sử dụng  $^{229}\text{Th}$  làm chất đánh dấu cho việc xác định  $^{226}\text{Ra}$  là hợp lý và thuận lợi.

$^{225}\text{Ra}$  là nguyên tố phát beta có chu kỳ bán hủy là 14,8 ngày và phân hủy thành  $^{225}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 10$  d) phát alpha; tiếp theo là một loạt các đồng vị con cũng phát alpha có thời gian bán hủy ngắn hơn:  $^{221}\text{Fr}$  ( $T_{1/2} = 4,8$  min),  $^{217}\text{At}$  ( $T_{1/2} = 32,3$  msec).

Chính  $^{217}\text{At}$  là đồng vị được chọn lựa để đánh giá hiệu suất của quy trình phân tích; nó thuận lợi nhất cho việc đo vì phát alpha ở mức năng lượng 7,07 MeV. Hoạt độ của  $^{225}\text{Ac}$  đạt giá trị cực đại sau 17 ngày kể từ khi điện phân. Hoạt độ của  $^{226}\text{Ra}$  được xác định trực tiếp từ các vạch 4,60 và 4,78 MeV thông qua  $^{217}\text{At}$ .

Thủ tục phân tích  $^{226}\text{Ra}$  (Theo P. Martin and G. Hancock):

Các thủ tục phân tích  $^{226}\text{Ra}$  trong mẫu nước ngọt trên thế giới chủ yếu được theo các bước sau:

(1) Thêm khoảng 50 mBq chất đánh dấu  $^{229}\text{Th}$  vào 5 -10 lít mẫu nước, thêm 50 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%, 50g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  đã hòa tan trước. Thêm 10 mL  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.24M (vừa nhỏ từng giọt vừa khuấy), đun nóng mẫu cho phản ứng kết tủa hoàn toàn. Để tủa lắng, gạn phần nước bỏ đi, rửa tủa với 50 mL dung dịch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.1M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2M và gạn phần nước một lần nữa.

(2) Thêm 5- 8 mL dung dịch EDTA 0.1M (pH=10) và 2 giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào tủa, đun nóng nhẹ để hòa tan tủa  $\text{Pb}(\text{Ra})\text{SO}_4$ . Nếu tủa chưa tan hết thì thêm 1 mL EDTA nữa để hòa tan hoàn toàn.

(3) Dội dung dịch này qua cột trao đổi Anion (Bio-Rad AG1-X8, 100-200 mesh, dạng  $\text{Cl}^-$ ; chiều cao phần nhựa trong cột là 8 cm, rộng 0,7 cm). Rửa nhựa với 13 mL EDTA 0.005M/ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0.1M ở pH=8. Lúc này Thori và Actini bị giữ lại trên cột.

(4) Dung dịch qua cột có chứa Ra được đựng vào cốc đã chứa sẵn 1 mL EDTA 0,5M và 0,5 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  5M. Điều chỉnh pH dung dịch đến 4,5 bằng  $\text{HNO}_3$ , thể tích cuối là khoảng 20 mL.

*Lưu ý: Nếu dùng  $^{229}\text{Th}(^{225}\text{Ra})$  hoặc  $^{228}\text{Th}(^{224}\text{Ra})$  làm chất đánh dấu thì ghi thời gian tách Th khỏi Ra.*

(5) Dội dung dịch từ (2) có thể tích khoảng 20 mL qua cột trao đổi Cation (Bio-Rad AG50W-X12, 200-400 mesh, cao 8 cm, rộng 0,7 cm), rửa cột nhựa với 50 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1.5M/ $\text{HNO}_3$  0.1M để giải hấp Pb. Lúc này phần còn sót lại của Th và Ac cũng được giải hấp nốt.

(6) Rửa cột với 18 mL  $\text{HCl}$  2.5M (lặp lại 3 lần) để chuyển  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ra khỏi cột, và giải hấp Ba.

(7) Cho vào cột 25 mL  $\text{HNO}_3$  6M để giải hấp Ra.

*Lưu ý: Nếu dùng  $^{225}\text{Ra}$  làm chất đánh dấu thì ghi thời gian  $^{225}\text{Ac}$  bắt đầu sinh ra.*

(8) Làm bay hơi dung dịch đến cạn ở nhiệt độ thấp. Tan cạn trong 3mL  $\text{HNO}_3$  0.1M và chuyển vào bể điện phân cùng với 9 mL rượu propanol.

(9) Chuyển dung dịch mẫu vào ô điện phân, điện phân trên đĩa thép không gỉ với cường độ dòng 120 mA, hiệu thế 90-100V trong thời gian là 60 phút. Thêm 1 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  một phút trước khi dừng điện phân.

(10) Lấy đĩa điện phân ra, để khô trong không khí, sau đó cho vào bình hút ẩm và đo trên phổ kế alpha (đo sau 17 ngày).

**Nhận xét:** Các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy sử dụng phương pháp đồng kết tủa với chì sunphat cho hiệu suất cao, nhưng gặp một trở ngại là các tủa sunphat thường khó tan, phải qua giai đoạn chuyển về dạng phức nhờ EDTA; phương pháp này khá phức tạp. Quy trình làm sạch  $^{226}\text{Ra}$  phải qua nhiều công đoạn, làm giảm hiệu suất tách hóa, cũng như mất nhiều thời gian.

Về quy trình điện phân, sự điện phân diễn ra trong môi trường rượu propanol với cường độ dòng 120 mA và hiệu thế 90-100V, đây là loại thiết bị điện phân rất khó kiếm trên thị trường Việt Nam, hoạt động ở thế hiệu cao, dễ gây nguy hiểm cho người thao tác sử dụng.

### 1.2.2. Xác định Rađi bằng phương pháp phổ gamma

Các phép đo hoạt độ của các đồng vị Rađi chủ yếu ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  và  $^{224}\text{Ra}$ ) bằng phương pháp phổ gamma tiêu biểu cho tính phức tạp của phương pháp phân tích Vật lý. Vấn đề là  $^{226}\text{Ra}$  không phải là đồng vị phóng xạ chỉ phát gamma, mà luôn có các con cháu sống ngắn của nó đi kèm ( $^{214}\text{Pb}$  và  $^{214}\text{Bi}$ ), và phân rã cho phổ gamma của 26 đỉnh phổ với tốc độ phát photon lớn hơn 1%.

#### ***Phép đo $^{226}\text{Ra}$ bằng phổ gamma với detector bán dẫn germani:***

##### ***a) Trường hợp không có sự cân bằng phóng xạ giữa $^{226}\text{Ra}$ và $^{222}\text{Rn}$ :***

Đồng vị  $^{226}\text{Ra}$  phân rã alpha kèm theo phát một số vạch gamma, trong đó vạch 186.2 keV có cường độ phát lớn nhất (3.3%). Tuy thế, đồng vị  $^{235}\text{U}$  cũng có một vạch năng lượng 185.7 keV (54%) – trong thực tế trùng với vạch 186.2 keV. Nếu như không còn cách lựa chọn nào khác để phân tích  $^{226}\text{Ra}$  theo vạch 186.2 keV chúng ta phải loại trừ phần đóng góp của  $^{235}\text{U}$  vào trong vạch này. Phương pháp loại trừ như sau: trước hết xác định hoạt độ  $^{234}\text{Th}$  theo vạch 63.3 keV (0.5%) và xác định  $^{234}\text{Pa}$  theo vạch 1001 keV (0.6%); tiếp theo xác định hoạt độ  $^{238}\text{U}$  theo 2 đồng vị con của nó là  $^{234}\text{Th}$  và  $^{234}\text{Pa}$  với giả thiết đạt được cân bằng phóng xạ (giả thiết này hầu như chấp nhận được với hầu hết các khoáng); cuối cùng  $^{235}\text{U}$  được suy ra từ  $^{238}\text{U}$  theo tỷ số  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  đã biết và phần đóng góp của nó vào vạch 186 keV có thể đánh giá được. Nhìn chung, các đồng vị  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  và  $^{226}\text{Ra}$  được xác định theo cách này cho độ chính xác không cao do hiệu suất phát gamma thấp tại các vạch 63 và 1001 keV; mặt khác, hiệu suất ghi của detector cũng khá thấp đối với vùng năng lượng <100 keV.

##### ***b) Trường hợp đạt cân bằng phóng xạ giữa $^{226}\text{Ra}$ và $^{222}\text{Rn}$ :***

Phương pháp tốt nhất để xác định  $^{226}\text{Ra}$  là thông qua việc xác định  $^{214}\text{Pb}$  và  $^{214}\text{Bi}$  sau khi đạt cân bằng phóng xạ giữa  $^{226}\text{Ra}$  và các đồng vị con cháu của nó. Các đồng vị con cháu của  $^{226}\text{Ra}$  như  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  và  $^{214}\text{Bi}$  là các đồng vị sống ngắn. Đồng vị sống lâu nhất trong chúng là  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=3.82$  ngày), cũng có chu kỳ bán rã nhỏ hơn rất nhiều chu kỳ bán rã của  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}=1600$  năm). Như vậy, sau một thời gian khoảng 6 lần chu kỳ bán rã của  $^{222}\text{Rn}$  trở lên, sự cân bằng phóng xạ giữa  $^{226}\text{Ra}$  và các



đồng vị nói trên sẽ đạt được miễn là không có sự mất mát do các quá trình khác. Để tránh được sự mất mát này đòi hỏi mẫu sau khi xử lý phải được nhốt kín trong hộp đo khoảng 23-25 ngày bằng cách dùng paraffin hàn kín nắp hộp. Trong trường hợp này,  $^{226}\text{Ra}$  được xác định qua 2 đồng vị con là  $^{214}\text{Pb}$  (352 keV) và  $^{214}\text{Bi}$  (609, 1764 keV). Phương pháp này cho độ chính xác tốt hơn nhiều so với cách đã trình bày ở trên vì sai số thống kê số đếm tại các vạch gamma quan tâm rất nhỏ. Trở ngại lớn nhất khi áp dụng phương pháp này là phải làm cho cân bằng phóng xạ giữa  $^{226}\text{Ra}$  và  $^{222}\text{Rn}$  đạt được.

### **1.3. Đặc điểm địa lý tự nhiên của các vị trí lựa chọn làm địa điểm nghiên cứu**

#### **1.3.1. Địa điểm Vĩnh Hải:**

Địa điểm Vĩnh Hải thuộc địa phận thôn Thái An, xã Vĩnh Hải, huyện Ninh Hải, tỉnh Ninh Thuận, có tọa độ địa lý:  $11^{\circ}38'15''$  -  $11^{\circ}39'47''$  vĩ độ Bắc;  $109^{\circ}10'00''$  -  $109^{\circ}11'15''$  kinh độ Đông.

#### **1.3.2. Địa điểm Phước Dinh:**

Địa điểm Phước Dinh thuộc địa phận thôn Vĩnh Trường, xã Phước Dinh, huyện Ninh Phước (nay là huyện Thuận Nam), tỉnh Ninh Thuận, có tọa độ địa lý:  $11^{\circ}25'54''$  -  $11^{\circ}27'17''$  vĩ độ Bắc;  $108^{\circ}59'43''$  -  $109^{\circ}01'00''$  kinh độ Đông.

## **Chương 2**

### **ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

#### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

##### **2.1.1. Nước biển**

Trong nước biển H và O chiếm 96,66%; Na, Cl, Mg chiếm 3,15%; K, Ca, S (dưới dạng  $\text{SO}_4^{2-}$ ) chiếm 0,17%; các chất còn lại (trong đó có cả các nguyên tố phóng xạ) chiếm 0,02% tổng lượng chất tan. Đại dương là nơi lắng đọng cuối cùng của nhiều vật thể, sản phẩm của nhiều quá trình địa hóa cũng như các chất thải do hoạt động của con người. Đại dương chấp nhận quá trình tuần hoàn lại từ những lực địa, sự hòa tan và bay hơi của các chất trong khí quyển. Đại dương là môi trường sống quan trọng của nhiều sinh vật trên Trái đất.

##### **2.1.2. Trầm tích biển**

Trầm tích là các chất có thể được các dòng chảy của chất lỏng vận chuyển đi và cuối cùng được tích tụ thành lớp trên bề mặt hoặc đáy của một khu vực chứa nước như biển, hồ, sông, suối. Quá trình trầm tích là một quá trình tích tụ và hình thành các chất cặn lơ lửng để tạo nên các lớp trầm tích. Trầm tích là nơi tích lũy các kim loại nặng và các nguyên tố phóng xạ; đồng thời, cũng là nguồn thức ăn và là nơi sinh sống của các động vật ăn đáy như: sò, tôm, v.v...

##### **2.1.3. Rong biển**

Có nhiều loại rong sống ở vùng biển Ninh Thuận, tuy nhiên, trong nghiên cứu này chúng tôi quan tâm đến rong Mơ - loại rong sống ở cả 2 vùng biển Vĩnh Hải và Phước Dinh. Đa số rong Mơ phân bố ở vùng triều ven biển, có thời gian sống 1 năm, chúng phát triển thành các cánh “rừng” từ các tháng 2 đến tháng 8, sau đó sẽ bị sóng nhỏ, đánh đứt tàn lụi và trôi nổi khắp nơi (từ tháng 9 đến 11), sau đó cây con mới

mọc lại. Rong Mơ có khả năng tích lũy một số nguyên tố phóng xạ, đặc biệt là  $^{90}\text{Sr}$ , do đó có thể dùng để làm sạch thải phóng xạ trong nước biển.

#### 2.1.4. Hải sản biển

Sự xâm nhập các hạt nhân phóng xạ vào động vật chủ yếu qua thức ăn, nước uống. Sự đào thải hay tích lũy nhiều hoặc ít thì tùy thuộc vào đặc trưng sinh lý của từng loài động vật. Ví dụ đối với cá ăn nổi thường có hàm lượng các đồng vị phóng xạ nhân tạo thấp hơn nhiều lần so với các động vật ăn đáy như tôm, sò, v.v...

Trong số nhiều hạt nhân phóng xạ có mặt trong thực phẩm, các đồng vị của U ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ), Th ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ), Ra ( $^{226}\text{Ra}$ ) và Po ( $^{210}\text{Po}$ ) được đặc biệt quan tâm vì chúng phát bức xạ alpha và là những đồng vị đóng góp chủ yếu vào liều chiếu trong dân chúng do sử dụng lương thực thực phẩm.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp thu góp, xử lý và bảo quản mẫu

##### 2.2.1.1. Phương pháp thu góp và xử lý mẫu nước:

a) Vị trí lấy mẫu: Vị trí lấy mẫu được trình bày trong Bảng 2.1.

**Bảng 2.1.** Vị trí lấy mẫu nước bề mặt

STT	Tên mẫu	Ký hiệu	Tọa độ vị trí lấy mẫu	Mô tả Vị trí lấy mẫu
1	Nước biển Vĩnh Hải	NVH	Vĩ độ: $11^{\circ} 39' 50''$ N Kinh độ: $109^{\circ} 10' 40''$ E	Cách vị trí nhà máy ĐHN 2 km về phía Đông- Bắc
2	Nước biển Phước Dinh	NPD	Vĩ độ: $11^{\circ} 25' 40''$ N Kinh độ: $109^{\circ} 01' 50''$ E	Cách vị trí nhà máy ĐHN 2 km về phía Đông- Bắc

b) Thu góp mẫu: Dùng bơm để lấy mẫu. Độ sâu lấy mẫu là 1 m tính từ bề mặt nước. Khoảng cách từ bờ đến vị trí thu góp mẫu khoảng từ 1-5 km. Mỗi vị trí thu góp ít nhất là ở 3 điểm, mỗi điểm cách nhau khoảng 100 m. Mỗi mẫu lấy 50 L cho vào can nhựa trắng, đánh dấu, chuyển về phòng thí nghiệm trên đất liền.

c) Xử lý mẫu: Mẫu sau khi thu góp được đo đặc ngay tại hiện trường các thông số hóa lý như: pH, độ muối... axit hóa để tránh sự hấp thụ của các chất cần xác định lên thành bình bằng cách thêm vào 0,2 mL axit HCl (hoặc  $\text{HNO}_3$ ) đậm đặc/lít mẫu. Khi cần phân tích thêm các anion thì mẫu được tách riêng ra cỡ 10 lít và không axit hóa. Mẫu sau khi chuyển về phòng thí nghiệm được lọc bỏ cặn bằng cách lọc qua phin lọc có kích thước lỗ  $0,15\mu\text{m}$ , tiếp theo xử lý bằng phương pháp hóa học để tạo mẫu đo gamma hoặc alpha (Phương pháp xử lý để đo alpha được trình bày trong phần Phát triển phương pháp). Phương pháp tách tạo mẫu đo gamma được trình bày như sau: Thêm từ từ vào 20 L mẫu nước biển 10 mL axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc, khuấy đều; thêm tiếp 0,4 gam chất mang  $\text{Ba}^{2+}$  (dạng  $\text{BaCl}_2$ ), khuấy đều; chỉnh pH về 3 với dung dịch NaOH 2M, khuấy kỹ, để yên cho tủa lắng. Lọc tủa qua phin lọc có kích thước lỗ  $0,15\mu\text{m}$ , rửa tủa bằng nước cất, sấy ở  $100^{\circ}\text{C}$  đến khô (khoảng 5 giờ). Mẫu sau khi sấy, nghiền mịn, giữ để xác định  $^{226}\text{Ra}$ .

##### 2.2.1.2. Phương pháp thu góp và xử lý mẫu trầm tích:

a) Vị trí lấy mẫu: Vị trí lấy mẫu cùng với vị trí lấy mẫu nước được trình bày trong Bảng 2.1.

b) Thu góp mẫu: Dùng gàu để lấy mẫu. Độ sâu lấy mẫu là từ 3-5 cm tính từ bề mặt trầm tích. Mỗi mẫu lấy khoảng 3 kg cho vào túi polyethylene, buộc chặt, đánh dấu, chuyển về phòng thí nghiệm.

c) Xử lý mẫu: Mẫu sau khi đưa về phòng thí nghiệm được sấy ở 70°C đến khô, nghiền mịn và rây qua rây có kích thước lỗ 1 mm, nung mẫu ở 450°C trong 8 giờ.

#### 2.2.1.3. Phương pháp thu góp, bảo quản và xử lý mẫu rong:

a) Thu góp mẫu: Mẫu được chọn để thu góp là rong Mơ và một số loại rong khác (độ tuổi khoảng 1 năm) sống tại vùng biển cần đánh giá. Dùng các dụng cụ thích hợp hoặc tay hái các cây rong sống trên các rạn san hô cho vào túi polyethylene, Khối lượng tươi mỗi mẫu cần thu góp khoảng 5 kg.

**Bảng 2.2. Vị trí lấy mẫu rong biển**

STT	Tên mẫu	Ký hiệu	Tọa độ vị trí lấy mẫu	Mô tả Vị trí lấy mẫu
1	Rong Mơ Vĩnh Hải	RMVH	Vĩ độ: 11° 39' N Kinh độ: 109° 10' E	Cách vị trí nhà máy ĐHN 1 km về phía Đông - Bắc
2	Rong Mơ Phước Dinh	RMPD	Vĩ độ: 11° 25' N Kinh độ: 109° 01' E	Cách vị trí nhà máy ĐHN 1 km về phía Đông - Bắc

c) Xử lý mẫu: Mẫu sau khi chuyển về phòng thí nghiệm trên đất liền được làm sạch khỏi các mảnh vụn đá vôi, sò,... Sau đó rửa bằng nước cất, vớt mẫu ra cho vào các rổ nhựa để cho ráo nước, cân để xác định khối lượng tươi của mẫu. Dùng các khay bằng thép không gỉ để sấy và nung mẫu. Mẫu được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 70°C đến khô, sau đó nung ở 450°C trong 24 giờ (tro có màu xám trắng).

#### 2.2.1.4. Phương pháp thu góp, bảo quản và xử lý mẫu hải sản:

a) Thu góp mẫu: Mẫu được chọn để thu góp là các loại cá thông dụng (Nục, Bạc má, Mối, Cơm ...) và hải sản khác (sò, tôm, mực) sống tại vùng biển cần đánh giá, có độ tuổi khoảng 1 năm. Dùng các phương tiện đánh bắt thông thường như lưới, câu... để thu góp mẫu cá và các loại hải sản khác. Trong trường hợp điều kiện khó khăn, có thể mua trên thị trường nhưng phải biết được nguồn gốc của các loại đó. Khối lượng tươi mỗi mẫu cần thu góp khoảng 5 kg, đảm bảo tính đại diện: cá Nục, Mối, Bạc má chọn lấy mẫu với khoảng 10 con/kg; Tôm chọn lấy mẫu với khoảng 50 con/kg; Mực chọn lấy mẫu với khoảng 5 con/kg; Sò chọn lấy mẫu với khoảng 30 con/kg. Mẫu sau khi thu góp được giữ trong điều kiện nhiệt độ dưới 5°C.

b) Xử lý mẫu: Mẫu sau khi đưa về phòng thí nghiệm được rửa bằng nước cất, bỏ phần đuôi và ruột, sau đó để ráo nước, hoặc dùng giấy lọc để thấm khô nước bám dính phía mặt ngoài của mẫu rồi xác định khối lượng tươi trước khi đưa vào sấy. Đối với các loại ngêu, sò phải ngâm trong nước cất 12 giờ để loại bỏ bùn đất ra trước khi mổ xẻ. Dùng các khay bằng thép không gỉ để sấy và nung mẫu. Mẫu được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 70°C đến khô, sau đó nung ở 450°C trong 24 giờ (tro có màu xám trắng).

#### 2.2.2. Phương pháp định lượng $^{226}\text{Ra}$ trong phòng thí nghiệm

Trong bản luận án này, chủ yếu áp dụng phương pháp phổ alpha đã được chỉnh tác giả nghiên cứu phát triển (các quy trình này sẽ được trình bày ở phần tiếp theo) kết hợp với phổ gamma phòng thấp sau khi tạo mẫu đo để xác định hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$ .

### 2.2.2.1. Phương pháp định lượng $^{226}\text{Ra}$ bằng phương pháp phổ alpha:

Hầu hết các nguyên tố quan tâm phát ra các hạt có năng lượng trong khoảng từ 3.95 MeV ( $^{232}\text{Th}$ ) đến 8.8 MeV ( $^{212}\text{Po}$ ). Trong khoảng năng lượng này, hiệu suất ghi của detector hầu như không thay đổi. Điều này làm cho phép phân tích định lượng dựa trên phổ alpha trở nên đơn giản hơn việc định lượng dựa trên phổ gamma.

Thông thường người ta thu nhận phổ với dải năng lượng nói trên bằng một máy phân tích biên độ đa kênh (MCA) 1024 kênh là đủ. Để chuẩn hoá năng lượng, có thể dùng các nguồn chuẩn đã thương mại hoá hiện nay như 7400 – SRC.

#### a) Tính toán độ phóng xạ và độ không đảm bảo của kết quả phân tích:

Hoạt độ phóng xạ của đồng vị được tính theo công thức:

$$A_m = A_c \frac{N_m}{N_c M_m} e^{\lambda t}$$

Trong đó:

$A_m$  – hoạt độ của mẫu cần phân tích, Bq/kg.

$A_c$  – hoạt độ của đồng vị đánh dấu, Bq.

$N_m$  – tốc độ đếm hạt  $\propto$  tại đỉnh quan tâm của đồng vị cần phân tích.

$N_c$  – tốc độ đếm hạt  $\propto$  tại đỉnh quan tâm của đồng vị đánh dấu.

$M_m$  – khối lượng mẫu phân tích, kg.

$\lambda$  – hằng số phân rã của đồng vị cần phân tích.

$t$  – khoảng thời gian từ khi tách đồng vị quan tâm đến thời điểm đo.

Khi coi sai số khối lượng mẫu không đáng kể so với các nguồn sai số khác, độ không đảm bảo của kết quả phân tích được tính theo công thức:

$$\sigma_{A_m} = A_m \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_c}}{A_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_m}}{N_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_c}}{N_c}\right)^2}$$

Trong đó:  $\sigma_{N_m}, \sigma_{A_c}, \sigma_{N_c}$  là sai số tuyệt đối của tốc độ đếm mẫu, hoạt độ chuẩn và tốc độ đếm chuẩn tương ứng.

#### b) Giới hạn phát hiện:

Giới hạn phát hiện của một đồng vị bất kỳ (LOD) bằng phổ kế alpha phụ thuộc chủ yếu vào phong của hệ đo. Đối với các detector ghi alpha phong thấp, giới hạn phát hiện được tính theo công thức sau (Lochamy, 1981):

$$LOD = \frac{k^2 + 2\sqrt{2} \cdot k \cdot \sigma_b}{f \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot t \cdot m}$$

Trong đó:

- $t$  là thời gian đếm phong và mẫu (được coi là như nhau).
- $\sigma_b$  là độ lệch chuẩn của tốc độ đếm phong.
- $k$  là hệ số tin cậy một phía, bằng 1.65 với 95% phép đo sẽ có số đếm lớn hơn giới hạn phát hiện của hệ.
- $\varepsilon$  là hiệu suất detector.
- $\eta$  là hiệu suất hóa học của quá trình xử lý mẫu.
- $m$  – khối lượng (hoặc thể tích) mẫu phân tích, kg (L)

Ví dụ khi phân tích  $^{226}\text{Ra}$ , với thời gian 86000 giây, hiệu suất detector 30%, hiệu suất hóa học 80%, tốc độ đếm trung bình trong 1000 giây là 0,003, thì giới hạn phát hiện là 0,25 mBq (và bằng 0,01 mBq/L nếu thể tích mẫu phân tích là 20L).

### 2.2.2.2. Phương pháp định lượng $^{226}\text{Ra}$ bằng phương pháp phổ gamma:

#### a) Thiết bị:

Sử dụng phương pháp phân tích phóng xạ với hệ phổ kế gamma phòng thấp. Hệ bao gồm detector bán dẫn siêu tinh khiết (GX-3019) có thể tích nhạy cỡ  $138\text{ cm}^3$ , hiệu suất ghi tương đối 30%, tỉ số *peak/compton* 56, độ phân giải  $1.90\text{ keV}$  tại  $1332\text{ keV}$  của  $^{60}\text{Co}$ , thông tích phân của hệ thống từ 100-2000  $\text{KeV}$  cỡ 2.1 xung/giây. Sử dụng phần mềm Maestro-32 để thu nhận phổ, phổ được lưu trữ trên máy tính và xử lý bằng các phần mềm chuẩn thông dụng như GANAAS, GAMMAW - các phần mềm chuyên dụng của IAEA trong phân tích phổ gamma.

#### b) Xây dựng đường chuẩn năng lượng:

Đường chuẩn năng lượng (số kênh của hệ đo đa kênh theo năng lượng tia gamma) của hệ thống đo được thực hiện dựa trên các chuẩn với các đồng vị đã biết. Bộ nguồn chuẩn dùng để xây dựng đường chuẩn năng lượng bao gồm ba hay tổ hợp các đồng vị sau:

Đồng vị	Năng lượng (keV)	Đồng vị	Năng lượng (keV)	Đồng vị	Năng lượng (keV)
Am-241	59,54	Hg-203	279,17	Y-88	898,02
Cd-109	88,04	Sn-113	397,71	Co-60	1173,23
Co-57	122,07	Sr-85	513,99	Co-60	1332,51
Ce-139	165,85	Cs-137	661,62	Y-88	1836,01

Xây dựng mối quan hệ giữa năng lượng và số kênh theo biểu thức toán học (thường là đa thức bậc 1 hoặc bậc 2) bằng các phương pháp xấp xỉ hàm.

#### c) Đo phổ phóng (thời gian đo $t \approx 24$ giờ).

d) Xây dựng đường chuẩn hiệu suất ghi: Thủ tục xây dựng đường chuẩn hiệu suất ghi như sau:

- Xác định hiệu suất ghi của hệ đo sử dụng các mẫu chuẩn có các đồng vị thích hợp. Diện tích tại mỗi đỉnh phát gamma toàn phần tối thiểu phải đạt 10.000 xung.
- So sánh thời gian đo với chu kỳ bán rã của đồng vị quan tâm; nếu thời gian đo vượt quá 5% so với chu kỳ bán rã thì cần phải hiệu chỉnh phân rã trong quá trình đo.
- Hiệu chỉnh phân rã từ thời điểm phê chuẩn đến thời điểm đo.
- Tính toán hiệu suất ghi tại đỉnh năng lượng toàn phần:

$$\varepsilon(E) = \frac{N_p}{N_g}$$

Trong đó:  $\varepsilon(E)$ : hiệu suất ghi tại năng lượng  $E_\gamma$ .

$N_p$ : tốc độ đếm thực tại đỉnh năng lượng  $E_\gamma$  quan tâm

$N_g$ : suất phát tia gamma (số tia gamma/s). Nếu nguồn chuẩn được tính theo hoạt độ thì suất phát tia gamma được tính như sau:

$$N_g = A_r \cdot P_\gamma$$

$A_r$ : số hạt nhân phân rã/s.

$P_\gamma$ : xác suất phát tia gamma trên một phân rã.

#### e) Đo mẫu:

- Đặt mẫu vào vị trí đo (tại cùng vị trí đã đo chuẩn để xác định hiệu suất).

- Tiến hành phép đo với thời gian 12 – 24 giờ (đảm bảo đủ thống kê với độ không đảm bảo tương đối 15%).
- Xử lý phổ: Dùng phần mềm Gammaw để tính toán diện tích tất cả các đỉnh trong một phổ thu nhận bởi hệ phổ kế.
- Tính hoạt độ đồng vị phóng xạ  $^{226}\text{Ra}$  lấy theo các đỉnh tương ứng sau:  
352 keV cho Pb-214,  
609, 1764 keV cho Bi-214.

f) *Tính toán kết quả:*

- Hoạt độ riêng:

Hoạt độ riêng A (Bq/L) hoặc (Bq/kg) của đồng vị phóng xạ cần phân tích tại thời điểm đo mẫu là:

$$A = \frac{S}{V \times \varepsilon \times Y \times P_\gamma \times t}$$

Trong đó:

S - số đếm thực của đồng vị phóng xạ cần phân tích tại thời điểm đo mẫu

V- thể tích mẫu (L), hoặc khối lượng mẫu (kg),

$\varepsilon$  - hiệu suất ghi tuyệt đối tại năng lượng đỉnh đang xét,

Y- hiệu suất tách hóa,

$P_\gamma$  - hiệu suất phát của tia gamma tại năng lượng đỉnh đang xét,

T – thời gian đo mẫu (s).

- Độ không đảm bảo:

Độ không đảm bảo của hoạt độ riêng  $\sigma_A$  (Bq/L) hoặc (Bq/kg) của một đồng vị phát gamma trong mẫu được tính như sau:

$$\frac{\sigma_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_s}{S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{Y}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{P_\gamma}}{P_\gamma}\right)^2}$$

Trong đó:

$\left(\frac{\sigma_s}{S}\right)$ : Độ không đảm bảo tương đối thống kê đếm của hệ đo.

$\left(\frac{\sigma_v}{V}\right)$ : Độ không đảm bảo tương đối của thể tích hoặc khối lượng trong lấy mẫu.

$\left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ : Độ không đảm bảo tương đối của hiệu suất tách hóa đồng vị cần phân tích.

$\left(\frac{\sigma_y}{Y}\right)$ : Độ không đảm bảo tương đối của giá trị hiệu suất ghi lại tại năng lượng  $E_\gamma$  trong

việc xây dựng đường chuẩn hiệu suất ghi, bao gồm các thành phần sau: do việc làm khớp đường cong từ phần mềm máy tính thương mại; do giá trị nguồn chuẩn tham khảo để xây dựng đường chuẩn; do việc cân đo của nguồn chuẩn tham khảo để xây dựng đường chuẩn; do tách và/hoặc hòa tan của các nguồn chuẩn hỗn hợp.

$\left(\frac{\sigma_{P_\gamma}}{P_\gamma}\right)$ : Độ không đảm bảo tương đối do giá trị số liệu hạt nhân.

### Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phát triển phương pháp

##### 3.1.1. Chọn đồng vị đánh dấu

Trong thí nghiệm này chúng tôi sử dụng  $^{229}\text{Th}$  làm chất đánh dấu vì điều kiện phòng thí nghiệm không có đồng vị  $^{225}\text{Ra}$ .

##### 3.1.2. Điều kiện thực nghiệm

- *Thiết bị, dụng cụ:* Bếp điện, bình định mức, cốc thủy tinh, đĩa thủy tinh, phễu lọc, giấy lọc, pipette, micropipette, tủ sấy, lò nung, cột trao đổi cation bằng thủy tinh - thạch anh, cân phân tích, máy đo pH, hệ điện phân, máy nắn dòng, hệ phổ kế alpha:  $\alpha$  Alpha Analyst 7200.

- *Hoá chất:*

- + Các loại acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  36M,  $\text{HCl}$  12M,  $\text{HNO}_3$  14.5M,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$  (PA).
- + Chất đánh dấu  $^{229}\text{Th}$ , có nồng độ 100 mBq/mL.
- + Dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%,  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%, Dung môi TBP 98% (PA).
- + Nhựa anion (Bio-Rad AG1-X8, 100-200 mesh, dạng  $\text{Cl}^-$ ): ngâm cho nhựa trương trong nước cất và rửa nhựa nhiều lần bằng nước cất trước khi nhồi nhựa vào cột, sau đó rửa bằng 10 mL EDTA 0.1 M (pH = 10).
- + Nhựa cation (Bio-Rad AG50W-X12, 200-400 mesh): ngâm cho nhựa trương trong nước cất, nhồi nhựa vào cột, rửa nhựa bằng nước cất nhiều lần, rửa tiếp với 15 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1.5 M, sau đó rửa bằng 15 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0.2M đã điều chỉnh đến pH = 4.5 với  $\text{HNO}_3$  trước đó.
- + Dung dịch  $\text{HNO}_3$  6M,  $\text{HNO}_3$  0,1 M,  $\text{HCl}$  0,1M,  $\text{HCl}$  2,5M,  $\text{HCl}$  6M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2M.
- + Dung dịch EDTA 0,5M – pH = 10, EDTA 0,1M – pH = 10,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,2M,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1,5M,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  5M,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,1M, EDTA 0,005M/ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,1M,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1,5M/ $\text{HNO}_3$  0,1M.
- + Dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,2 N từ fixanal,  $\text{MnCl}_2$  0,3M,  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%/  $\text{HCl}$  1,2M,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,24M.

##### 3.1.3. Thiết lập phương pháp tách và làm giàu $^{226}\text{Ra}$ trong mẫu nước biển

###### ❖ Quy trình 1: Đồng kết tủa dưới dạng $\text{Ca}(\text{Ra})\text{CO}_3$ – Hình 3.1

(1) Lấy 20 L mẫu nước biển cho vào thùng nhựa trắng, axit hóa mẫu tới pH=3 bởi dung dịch  $\text{HCl}$ , tiếp đến thêm vào mẫu 100 mBq dung dịch chất đánh dấu  $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$ . Thêm tiếp 40 mL dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bão hòa, chỉnh pH = 9-10 với dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% để kết tủa Ra dưới dạng carbonate. Để tủa lắng sau 12 giờ.

(2) Lọc lấy phần tủa. Rửa tủa nhiều lần với dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  loãng. Hòa tan tủa với 10 mL  $\text{HNO}_3$  8M.

(3) Chuyển mẫu vào phễu chiết 100mL, chiết mẫu 2 lần với dung dịch Tributylphosphate (TBP) 98% (mỗi lần cỡ 10-15 mL) để tách hoàn toàn U, Th khỏi Ra. Ra được giữ lại trong pha nước.

(4) Cô cạn pha nước có chứa Ra cho đến khi bay hơi hết axit  $\text{HNO}_3$ . Hòa tan cặn bằng 20 mL dung dịch axit  $\text{HCl}$  3M.

(5) Dung dịch mẫu được cho qua cột trao đổi ion (đường kính 10mm, chiều cao 80mm bằng thủy tinh thạch anh hoặc plastic) dùng nhựa cation Dowex 50W-X8

(200-400 mesh) đã được chuẩn bị ở trong điều kiện HCl 3M với tốc độ 1mL/phút. Rửa cột 2-3 lần, mỗi lần 5 mL axit HCl 3M. Lưu ý ghi thời gian  $^{225}\text{Ac}$  bắt đầu sinh ra.

(6) Giải hấp  $^{226}\text{Ra}$  khỏi cột trao đổi ion với 25 mL dung dịch axit HCl 12M.

(7) Làm bay hơi dung dịch giải hấp Ra đến cạn ở nhiệt độ  $70^{\circ}\text{C}$ . Hòa tan cạn bằng 1 mL dung dịch axit  $\text{HNO}_3$  0,1 M. Chuyển dung dịch vào bể điện phân đã lắp sẵn đĩa thép không rỉ cùng 10 mL  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  0,35M/ $\text{HNO}_3$  0,1 M.

(8) Lắp điện cực platin vào bể điện phân, nối 2 cực với nguồn điện 1 chiều. Tiến hành điện phân ở cường độ dòng 0,6 A trong thời gian 4 giờ.

(9) Ngắt dòng điện, tháo điện cực platin khỏi bể, đổ dung dịch điện phân đi, rửa bể bằng nước cất, sau đó lấy đĩa điện phân ra ngoài và giữ trong thời gian 17 ngày để đạt cân bằng giữa  $^{225}\text{Ra}$  và  $^{225}\text{Ac}$ .

(10) Chuyển đĩa điện phân vào buồng đo của hệ phổ kế alpha dùng đầu dò bán dẫn Si hàng rào mặt có diện tích phần hoạt 600 mm<sup>2</sup>, hiệu suất ghi 23%, thông khoảng 0,001 xung/phút cho vùng rộng 300 KeV, độ phân giải 25 KeV, đo trong thời gian khoảng 36 giờ.

#### ❖ Quy trình 2: Đồng kết tủa dưới dạng $\text{MnO}_2$ – Ra hấp phụ vào tủa - Hình 3.2

(1) Lấy 20 L mẫu nước biển cho vào thùng nhựa trắng, axit hóa mẫu tới pH=3 bởi dung dịch HCl, tiếp đến thêm vào mẫu 100 mBq dung dịch chất đánh dấu  $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$ . Thêm tiếp 10 mL dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,2N, chỉnh pH = 9-10 với dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%, thêm tiếp 10 mL  $\text{MnCl}_2$  để kết tủa  $\text{MnO}_2$  - Ra hấp phụ vào tủa. Để tủa lắng sau 12 giờ.

(2) Lọc lấy phần tủa. Rửa tủa nhiều lần với dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  loãng. Hòa tan tủa với hỗn hợp dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%/HCl 1,2N.

(3) Cô cạn phần mẫu sau khi tan, sau đó hòa tan lại với dung dịch axit  $\text{HNO}_3$  8N.

(4) Lắp lại giống như ở bước 3 đến 10 của Quy trình 1.

Đây là phương pháp có tính khoa học mới do tác giả phát triển, trên thế giới chưa thấy phương pháp nào áp dụng cho phân tích  $^{226}\text{Ra}$  trong nước biển, chỉ có phương pháp áp dụng phân tích  $^{226}\text{Ra}$  trong mẫu nước ngọt. Phương pháp này thực hiện đơn giản hơn, nhanh hơn (chỉ tốn khoảng  $\frac{1}{2}$  thời gian so với một số phương pháp khác trên thế giới áp dụng cho mẫu nước ngọt), tiết kiệm hơn; đồng thời cũng cho độ chính xác cao. Chi tiết xem ở Bảng 3.9.

#### 3.1.4. Thiết lập phương pháp tách và tạo mẫu đo phổ alpha để xác định $^{226}\text{Ra}$ trong trầm tích và sinh vật biển

Thủ tục phân tích:

(1) Lấy khoảng 10 g tro mẫu sinh vật biển (hoặc 20 g mẫu trầm tích) cho vào cốc thủy tinh 250 mL, thêm vào mẫu 100 mL axit  $\text{HNO}_3$  đậm đặc và 100 mBq dung dịch chất đánh dấu  $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$ , đặt cốc bằng nắp thủy tinh, đun trên bếp cách cát đến cạn. Thêm tiếp 100 mL axit  $\text{HNO}_3$  đậm đặc và 20 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (thêm từng giọt một để tránh trào mẫu), đặt cốc bằng nắp kính thủy tinh, đun sôi tiếp khoảng 30 phút rồi lọc qua giấy lọc băng xanh.

(2) Làm bay hơi dung dịch mẫu đến gần khô. Hòa tan cạn với 10-15 mL dung dịch axit  $\text{HNO}_3$  8M.

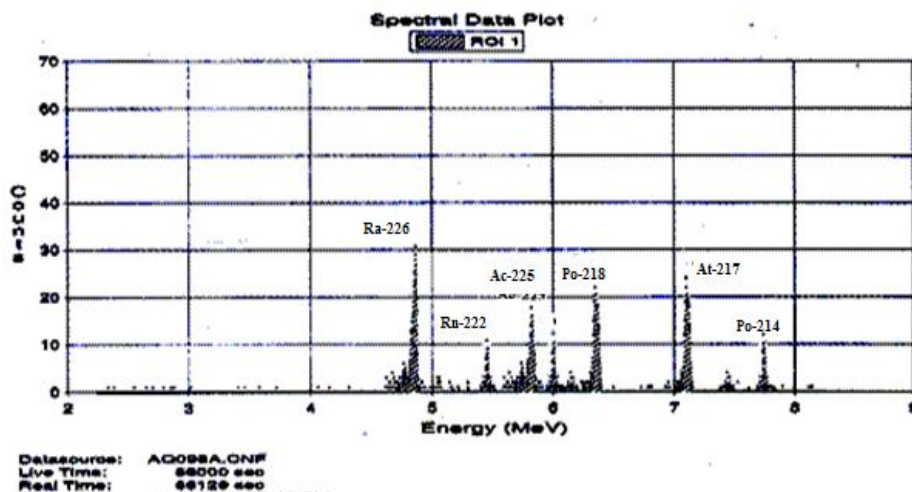
(3) Lắp lại giống như ở bước 3 đến 10 của Quy trình 1 của Mục 3.1.3.



Đây là phương pháp có tính khoa học mới của tác giả. Phương pháp đạt hiệu suất tách cỡ 85%, giới hạn phát hiện đạt cỡ 0,001 Bq/kg tươi đối với mẫu sinh vật và 0,005 Bq/kg khô đối với mẫu trầm tích biển, với độ chính xác khá cao (khoảng 15%); Chi tiết xem ở Bảng 3.9.

### 3.1.5. Kiểm tra độ tin cậy của phương pháp đã thiết lập

Việc kiểm tra độ tin cậy của phương pháp đã thiết lập được thực hiện bằng cách phân tích mẫu chuẩn đã mã hóa. Các kết quả được trình bày trong Hình 3.25 và Bảng 3.8. Kết quả do chúng tôi đưa ra phù hợp khá tốt với các giá trị phê chuẩn.



Hình 3.25. Phổ alpha  $^{226}\text{Ra}$  trong mẫu trầm tích IAEA-314

Bảng 3.8. Kết quả đo  $^{226}\text{Ra}$  trong hai mẫu chuẩn IAEA-314 và IAEA-373.

Tên mẫu	Ngày phê chuẩn	Đơn vị	Giá trị nghiên cứu	Giá trị phê chuẩn	Khoảng các giá trị chấp nhận được
IAEA-314	30-01-98	Bq/kg	$740 \pm 89$	732	678 - 787
IAEA-373	31-12-91	Bq/kg	$3,70 \pm 0,52$	3,3	1,5 - 5,1

Bảng 3.9. So sánh về các điều kiện thích hợp để xác định  $^{226}\text{Ra}$  bằng phổ kế alpha giữa phương pháp đã có trên thế giới và phương pháp được phát triển của tác giả.

ST T	Đối tượng mẫu	Phương pháp thực hiện	Phương pháp đã có trên thế giới/hoặc đã áp dụng		Phương pháp của tác giả
			PP gamma	PP alpha	
01	Mẫu nước	Thể tích	200L	10L	20L
		Phương pháp làm giàu sơ bộ	Đồng kết tủa dưới dạng sunphat ( $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ )	Đồng kết tủa dưới dạng chì sunphat ( $[\text{Pb}(\text{Ra})\text{SO}_4]$ )	Đồng kết tủa dưới dạng carbonat ( $\text{Ca}(\text{Ra})\text{CO}_3$ )
		Phương pháp tách		Trao đổi anion và cation	Chiết TBP và trao đổi cation
		Phương pháp điện phân		Điện phân trong rượu propanal	Điện phân trong dung dịch amoni acetat
		Cường độ dòng/		120 mA/ 90-	600 mA/ 12 V

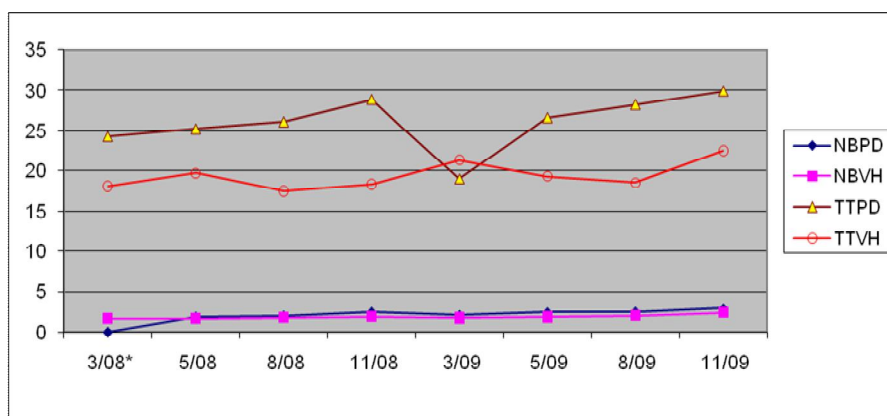
		hiệu điện thế		100V,	
		Thời gian điện phân		1 giờ	4 giờ
		Hiệu suất tách	95%	80%	80%
		Giới hạn phát hiện	0,05 mBq/L	0,02 mBq/L	0,01 mBq/L
		Độ chính xác	Sai số đạt 30-35%	Sai số đạt 20-25%	Sai số đạt 15-20%
		Thời gian thực hiện (từ lúc tách đến kết thúc điện phân)	24 giờ (thời gian đo)	32 giờ	16 giờ
02	Mẫu trầm tích			Chưa có	
		Khối lượng	0,6 kg		0,02 kg
		Hiệu suất tách			85%
		Độ chính xác	Sai số đạt khoảng 25%		Sai số đạt khoảng 15%
		Giới hạn phát hiện	0,01		0,005 Bq/kg khô
03	Mẫu sinh vật biển (rong, cá, mực, tôm, sò,...)			Chưa có	
		Khối lượng mẫu	5kg		2kg
		Hiệu suất tách			85%
		Độ chính xác	Sai số đạt khoảng 30%		Sai số đạt 15-20%
		Giới hạn phát hiện			0,001 Bq/kg tươi

### 3.2. Khảo sát sự phân bố hàm lượng $^{226}\text{Ra}$ trong các đối tượng môi trường biển ở các vùng thực nghiệm

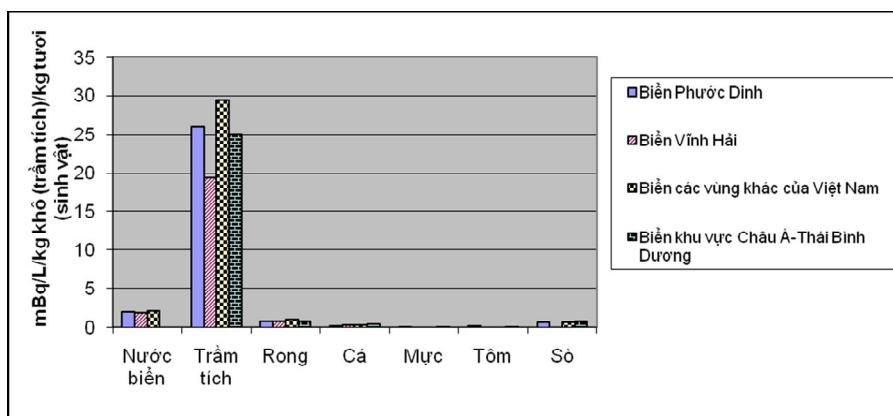
Bảng 3.20 trình bày phân bố hàm lượng của đồng vị phóng xạ tự nhiên  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển Vĩnh Hải và Phước Dinh; và được so sánh với các số liệu cùng loại của các tác giả khác ở trong nước và trong vùng Châu Á-Thái Bình Dương. Hình 3.26 cho thấy thẳng giáng về hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong nước và trầm tích biển vùng Vĩnh Hải và Phước Dinh. Các Hình 3.27a và 3.27b. cho thấy phân bố hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển vùng Vĩnh Hải và Phước Dinh so với các vùng khác của Việt Nam và khu vực Châu Á- Thái Bình Dương. Hình 3.28a trình bày về hệ số tích lũy sinh học của  $^{226}\text{Ra}$  trong sinh vật biển Ninh Thuận. Hình 3.28b trình bày về hệ số tích lũy sinh học của  $^{226}\text{Ra}$  trong các loại Rong biển Ninh Thuận.

**Bảng 3.20.** Giá trị trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển Vĩnh Hải và Phước Dinh, và được so sánh với các số liệu cùng loại của các tác giả khác trong nước và vùng Châu Á-Thái Bình Dương

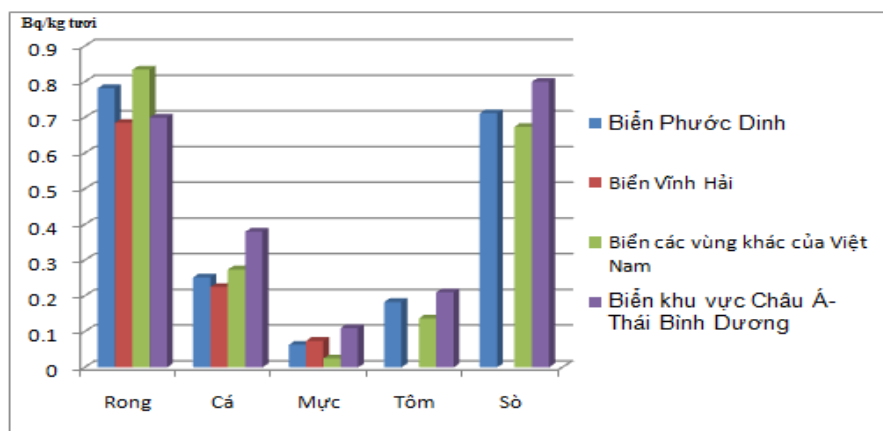
Mẫu	Đơn vị	Giá trị trung bình và dải hàm lượng			
		Biển Việt Nam			Biển Châu Á-Thái Bình Dương
		Vĩnh Hải	Phước Dinh	Các vùng khác của Việt Nam	
Nước	mBq/L	<b>1,86±0,57</b>	<b>2,01±0,66</b>	<b>2,05±0,62</b>	
		1,65÷2,36	1,76÷2,89	1,72÷2,90	0,03÷1260
Trầm tích	Bq/kg khô	<b>19,41±4,05</b>	<b>26,07±5,99</b>	<b>29,41±4,90</b>	<b>24,98±2,97</b>
		17,46÷22,51	19,01÷29,95	23,07÷40,21	7,22÷103,80
Rong	Bq/kg tươi	<b>0,685±0,137</b>	<b>0,782±0,163</b>	<b>0,934±0,217</b>	<b>0,7±0,2</b>
		0,296÷1,382	0,412÷1,348	0,283÷4,735	0,5÷1,2
Cá các loại	Bq/kg tươi	<b>0,225±0,047</b>	<b>0,252±0,058</b>	<b>0,274±0,082</b>	<b>0,38±0,11</b>
		0,028÷0,840	0,093÷0,835	0,073÷0,648	0,12÷0,56
Mực	Bq/kg tươi	<b>0,074±0,027</b>	<b>0,063±0,023</b>	<b>0,025±0,006</b>	<b>0,11±0,01</b>
		0,036÷0,123	0,027÷0,114	0,010÷0,049	0,07÷0,14
Tôm	Bq/kg tươi		<b>0,183±0,036</b>	<b>0,137±0,030</b>	<b>0,21±0,06</b>
			0,091÷0,277	0,053÷0,252	0,01÷1,66
Sò	Bq/kg tươi		<b>0,659±0,160</b>	<b>0,674±0,135</b>	<b>0,8±0,25</b>
			0,618÷0,706	0,139÷1,493	0,58÷4,20



**Hình 3.26.** Thặng giáng về hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong nước và trầm tích biển vùng Vĩnh Hải và Phước Dinh.

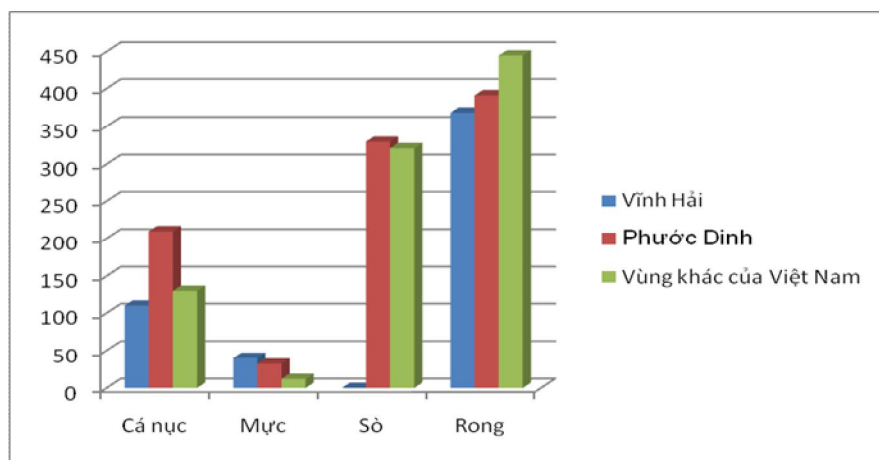


**Hình 3.27a.** Phân bố hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển vùng Vĩnh Hải và Phước Dinh so với các vùng khác của Việt Nam và khu vực Châu Á- Thái Bình Dương.

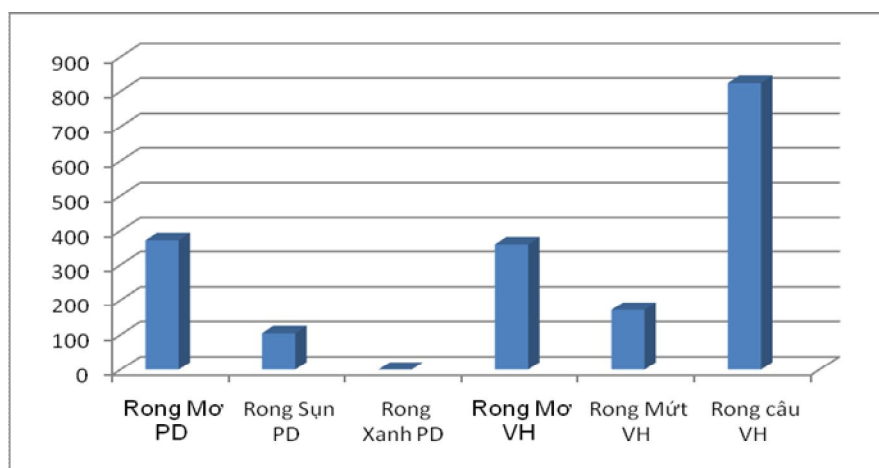


**Hình 3.27b.** Phân bố hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển vùng Vĩnh Hải và Phước Dinh so với các vùng khác của Việt Nam và khu vực Châu Á- Thái Bình Dương.

### 3.3. Hệ số tích lũy sinh học của $^{226}\text{Ra}$ trong sinh vật biển ở các vùng thực nghiệm



**Hình 3.28a.** Hệ số tích lũy sinh học trong sinh vật biển Ninh Thuận.



**Hình 3.28b.** Hệ số tích lũy sinh học trong Rong biển Ninh Thuận.

### Thảo luận:

■ Nhìn chung, các số liệu về hàm lượng đồng vị phóng xạ tự nhiên  $^{226}\text{Ra}$ , thu được trong công trình này là tương đương, hoặc thấp hơn không đáng kể so với các số liệu cùng loại ở các vùng biển khác của Việt Nam cũng như do các tác giả khác trên thế giới đưa ra cho khu vực Thái Bình Dương (Hình 3.27a và 3.27b); Hoạt độ  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường: nước, trầm tích, rong biển và cá của Phước Dinh có cao hơn (nhưng không đáng kể) so với vùng Vĩnh Hải khoảng 1,08; 1,34; 1,14 và 1,12 lần tương ứng; Chỉ riêng  $^{226}\text{Ra}$  trong trầm tích Phước Dinh là cao hơn đáng kể (Hình 3.26), không thấy có sự thăng giáng đáng kể; Ở đây thấy có mối tương quan giữa hàm lượng mùn và hàm lượng một số nguyên tố nhóm 2 (Sr, Ca, Ba) trong trầm tích của Phước Dinh và Vĩnh Hải với hoạt độ nguyên tố  $^{226}\text{Ra}$  (Bảng 3.22). Có thể sử dụng Ca hoặc Sr làm chất mang cho  $^{226}\text{Ra}$  để thay thế cho Ba, làm đơn giản hóa thủ tục hòa tan khi đồng kết tủa  $^{226}\text{Ra}$  dưới dạng  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ .

■ Tỷ số  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  trong nước biển của 16 mẫu khảo sát tại Vĩnh Hải là  $1,71 \pm 0,42$ ; tại Phước Dinh là  $1,88 \pm 0,49$ . Trong nước biển Nhật Bản, tỷ số  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  từ 1-3.

■ Tỷ số  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  trong trầm tích biển của 16 mẫu khảo sát tại Vĩnh Hải là  $1,88 \pm 0,47$ ; tại Phước Dinh là  $2,15 \pm 0,53$ .

Như vậy, tỷ số cặp đồng vị  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  trong nước và trầm tích là hợp lý, song cũng cần nghiên cứu sâu hơn về cử chỉ của chúng.

Từ Hình 3.28a, 3.28b về hệ số tích lũy sinh học, ta thấy rong Câu kim (Vĩnh Hải), rong Mơ và sò có hệ số tích lũy sinh học tương đối cao với đồng vị phóng xạ  $^{226}\text{Ra}$  – chúng cần được nghiên cứu tiếp theo để sử dụng làm chỉ thị sinh học cho ô nhiễm phóng xạ biển nhằm đơn giản hóa các thủ tục, chương trình cảnh báo.

**Bảng 3.22.** Hàm lượng mùn, Sr, Ba, Ca, Mg trong trầm tích biển Vĩnh Hải và Phước Dinh

STT	Ký hiệu mẫu	Độ mùn (%)	CaO (%)	MgO (%)	Sr (mg/kg)	Ba (mg/kg)
01	TTVH	$6,4 \pm 0,3$	$13,4 \pm 0,7$	$10,9 \pm 0,6$	$530 \pm 26$	$0,17 \pm 0,03$
02	TTPD	$12,4 \pm 0,6$	$38,0 \pm 1,9$	$10,3 \pm 0,5$	$588 \pm 29$	$0,21 \pm 0,04$

## KẾT LUẬN

Trong phạm vi của luận án, đã thực hiện đầy đủ các mục tiêu, nội dung đặt ra, cụ thể như sau:

1. Nghiên cứu phát triển thành công quy trình tách và tạo mẫu đo alpha để xác định  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển (nước biển, trầm tích và sinh vật biển) - là đối tượng rất phức tạp trong phép định lượng phóng xạ mức thấp, do hàm lượng các nguyên tố đa lượng (Ba, Ca, Mg,...) quá cao, cụ thể:

❖ Đối với mẫu nước biển: Có 2 phương pháp làm giàu mẫu hiện trường là: 1) Đồng kết tủa  $^{226}\text{Ra}$  dưới dạng  $\text{Ca}(\text{Ra})\text{CO}_3$ ; 2) Đồng kết tủa  $\text{MnO}_2$  -  $^{226}\text{Ra}$  bị hấp phụ theo tủa, sau đó chiết bằng Tributylphosphate, tiếp theo là trao đổi trên nhựa cation trong môi trường axit  $\text{HCl}$  3N và sau cùng là điện phân trong amoni acetate. Phương pháp đạt hiệu suất tách cỡ 80%, cho phép xác định  $^{226}\text{Ra}$  ở hoạt độ thấp cỡ 0,01 mBq/L.

❖ Đối với mẫu trầm tích và sinh vật biển: Mẫu sau khi hòa tan trong môi trường axit  $\text{HNO}_3$  được chiết với Tributylphosphate và tiếp theo giống như thủ tục tách của mẫu nước biển; Phương pháp có giới hạn phát hiện đạt cỡ 0,005 Bq/kg khô đối với mẫu trầm tích và 0,001 Bq/kg tươi đối với mẫu sinh vật biển, với độ chính xác khá cao (sai số khoảng 15%).

Quy trình tách đơn giản, tiết kiệm thời gian và kinh tế hơn một số quy trình của các tác giả khác trên thế giới.

2. Đưa ra các số liệu về phân bố hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong các đối tượng môi trường biển tiêu biểu (nước, trầm tích, rong, cá, mực, tôm và sò tại 02 vùng biển Vĩnh Hải và Phước Dinh thuộc tỉnh Ninh Thuận - vùng được chọn xây dựng nhà máy điện hạt nhân đầu tiên ở Việt Nam, cụ thể là:

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong nước biển Vĩnh Hải là  $(1,86 \pm 0,57)$  và  $(1,65 \div 2,36)$  mBq/L; và ở Phước Dinh là  $(2,01 \pm 0,66)$  và  $(1,76 \div 2,89)$  mBq/L;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong trầm tích biển Vĩnh Hải là  $(19,41 \pm 4,05)$  và  $(17,46 \div 22,51)$  Bq/kg khô và ở Phước Dinh là  $(26,07 \pm 5,99)$  và  $(19,01 \div 29,95)$  Bq/kg khô;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong rong biển Vĩnh Hải là  $(0,685 \pm 0,137)$  và  $(0,296 \div 1,382)$  Bq/kg tươi và ở Phước Dinh là  $(0,782 \pm 0,163)$  và  $(0,412 \div 1,348)$  Bq/kg tươi;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong cá Vĩnh Hải là  $(0,225 \pm 0,047)$  và  $(0,028 \div 0,840)$  Bq/kg tươi và ở Phước Dinh là  $(0,252 \pm 0,058)$  và  $(0,093 \div 0,835)$  Bq/kg tươi;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong mực Vĩnh Hải là  $(0,074 \pm 0,027)$  và  $(0,036 \div 0,123)$  Bq/kg tươi và ở Phước Dinh là  $(0,063 \pm 0,023)$  và  $(0,027 \div 0,114)$  Bq/kg tươi;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong tôm Phước Dinh là  $(0,183 \pm 0,036)$  và  $(0,091 \div 0,277)$  Bq/kg tươi;

❖ Hàm lượng trung bình và dải hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong sò Phước Dinh là  $(0,659 \pm 0,160)$  và  $(0,618 \div 0,706)$  Bq/kg tươi;

Nhìn chung, các số liệu về hàm lượng đồng vị phóng xạ tự nhiên  $^{226}\text{Ra}$ , thu được trong công trình này là tương đương, hoặc thấp hơn không đáng kể so với các số liệu cùng loại ở các vùng biển khác của Việt Nam cũng như do các tác giả khác trên thế giới đưa ra cho khu vực Thái Bình dương.

3. Có thể sử dụng kết quả về hệ số tích lũy sinh học trong rong Câu kim (Vĩnh Hải), sò và rong Mơ làm chỉ thị sinh học cho ô nhiễm phóng xạ biển nhằm đơn giản hóa các thủ tục, chương trình cảnh báo.

4. Sơ bộ đánh giá về liều chiếu trong dân chúng của  $^{226}\text{Ra}$  và các đồng vị phóng xạ khác do sử dụng lương thực thực phẩm nói chung và sử dụng hải sản biển nói riêng đối với người dân vùng thực nghiệm của tỉnh Ninh Thuận (kết quả chi tiết được trình bày ở phần Phụ lục).

5. Các số liệu do luận án cung cấp sẽ là các số liệu nền có thể sử dụng trong các nghiên cứu quan trắc môi trường và sinh thái phóng xạ tại vùng biển tỉnh Ninh Thuận cũng như phục vụ đánh giá tác động môi trường từ các khu công nghiệp, đặc biệt từ nhà máy điện hạt nhân sẽ được xây dựng và vận hành trong tương lai gần.

*Các hướng nghiên cứu tiếp theo:*

Luận án chỉ mới đề cập đến hiện trạng phân bố hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  trong một số hợp phần môi trường biển ở một số vùng Nam Trung Bộ, phục vụ cho công tác kiểm xạ môi trường, chưa đi sâu vào các nghiên cứu sinh thái phóng xạ. Đây là một hướng nghiên cứu rất lớn và mới mẻ tại Việt Nam. Bộ số liệu của luận án, mặc dù được xây dựng khá công phu, nhưng vẫn chưa thật chi tiết. Trong thời gian tới, nếu có điều kiện, chúng tôi sẽ nghiên cứu về phân bố hàm lượng của  $^{226}\text{Ra}$  theo độ sâu của nước biển; phân bố  $^{226}\text{Ra}$  ở các dạng tan, lơ lửng và lắng đọng vào trầm tích đáy trong môi trường biển; và đánh giá khả năng mức phơi nhiễm  $^{226}\text{Ra}$  có thể bị tăng do công nghiệp thăm dò và khai thác dầu khí ở thềm lục địa phía Nam.

## CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

### *Các công trình đăng tải quốc tế:*

1. N. T. Ngo, N. T. Binh, N. V. Phuc, L. N. Sieu, T. Y, M. T. Huong, N. T. Linh, N. M. Sinh, P. S. Hai, L. N. Chung, D. D. Nhan, N. Q. Long, N. H. Quang, T. T. Mai. Radionuclides concentration in marine environmental samples along the coast of Vietnam. Malaysian Journal of Nuclear Science, ISSN 0128-0155, Vol. 21, No. 2, p. 12-20, Dec. 2009.

### *Các công trình đăng tải trong nước:*

1. Nguyễn Trọng Ngo, Nguyễn Thanh Bình, Trịnh Thục Anh, Nguyễn Văn Phúc, Trương Ý, Lê Như Siêu, Mai Thị Hường, Nguyễn Thị Linh, Nguyễn Mộng Sinh và Lê Ngọc Chung, Phát triển phương pháp xác định hàm lượng  $^{226}\text{Ra}$  trong một số đối tượng môi trường bằng kỹ thuật phổ Alpha kết hợp tách hoá phóng xạ, Tuyển tập Báo cáo Khoa học Hội nghị Toàn quốc lần thứ VI Khoa học và Công nghệ Hạt nhân, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 10/2005, tr. 612-616.

2. N. T. Ngo, N. T. Binh, N. V. Phuc, L. N. Sieu, Truong Y, M. T. Huong, N. T. Linh, N. M. Sinh, P. S. Hai, D. D. Nhan, N. Q. Long, N. H. Quang, T. T. Mai, N. T. An. Measurement and assessment of Marine environmental radioactivity in Vietnam. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, Tập 11, số 4/2006, p. 83-88.

3. Nguyễn Trọng Ngo, Nguyễn Mộng Sinh, Lê Ngọc Chung, Phát triển phương pháp phổ kế alpha kết hợp tách hóa phóng xạ để xác định hoạt độ  $^{226}\text{Ra}$  trong nước biển, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 12, số 4/2007, tr.24-27.

4. Nguyễn Trọng Ngo, Nguyễn Thanh Bình, Trương Ý, Nguyễn Văn Phúc, Lê Như Siêu, Mai Thị Hường, Nguyễn Thị Linh, Phan Sơn Hải, Về mức hàm lượng phóng xạ trong lương thực thực phẩm chủ yếu ở một số vùng sinh thái của Việt Nam, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 13, số 3/2008, tr.30-33.