

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ NGUYÊN TỐ TRONG MẪU IAEA - 336 BẰNG PHƯƠNG PHÁP TỔNG PHẢN XẠ HUỖNH QUANG TIA X

Đoàn Phan Thảo Tiên¹, Hà Xuân Vinh¹, Nguyễn Thị Nguyệt Hà², Nguyễn An Sơn²

¹ Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, NITRA – VAST

² Trường Đại Học Đà Lạt

Tóm tắt: Hiện nay, có nhiều phương pháp vật lý có thể phân tích định lượng và định tính mẫu vật chất ở các thể rắn, lỏng, khí, ... Trong đó có phương pháp phân tích huỳnh quang tia X, với ưu điểm của phương pháp này không phá hủy mẫu, cho kết quả phân tích đồng thời nhiều nguyên tố. Trong nghiên cứu này chúng tôi đã chọn mẫu IAEA – 336 (địa y) và sử dụng máy phân tích S2 Picofox (bằng phương pháp tổng phản xạ huỳnh quang tia X – TXRF). Kết quả phân tích đã xác định được 18 nguyên tố có trong mẫu IAEA – 336, đáng chú ý nhất đã xác định hàm lượng nguyên tố photpho (P), vanadi (V), đồng (Cu), selen (Se), bari (Ba), và chì (Pb) với độ chính xác cao. Với kết quả phân tích này chúng tôi sẽ hướng đến phân tích đối tượng thực vật dùng làm chỉ thị sinh học để nghiên cứu lắng đọng kim loại trong không khí và điều tra nguồn gốc ô nhiễm không khí.

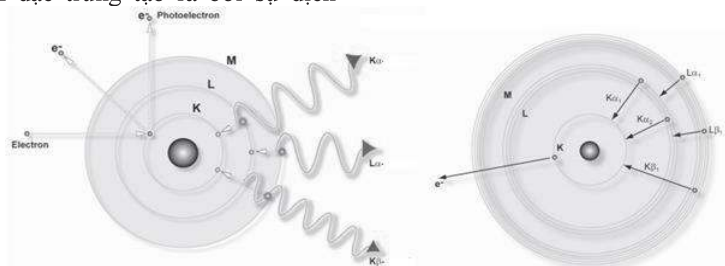
Từ khóa: TXRF, ô nhiễm không khí, chỉ thị sinh học.

1. Tổng quan

1.1 Phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X là phương pháp dựa trên nguyên lý phát ra tia X, được Wilhelm Conrad Rontgen phát hiện ra năm 1895. Tia X là bức xạ điện từ có bước sóng khoảng 0,005 – 10nm, được chia thành hai loại: Bức xạ hãm được tạo ra do sự hãm đột ngột điện tử năng lượng cao và bức xạ tia X đặc trưng tạo ra bởi sự dịch

chuyển điện tử từ quỹ đạo cao sang quỹ đạo thấp hơn trong nguyên tử (Hình 1). Quy ước kí hiệu cho các lớp electron và những photon được phóng ra khi dịch chuyển electron tương ứng. Bức xạ K_{α} được phát ra khi một electron dịch chuyển từ lớp L xuống lớp K, K_{β} – từ lớp M xuống lớp K và L_{α} – từ lớp M xuống lớp L. Cần chú ý rằng các photon có những bước sóng đặc trưng khác nhau.



Hình 1. Nguyên lý phát ra bức xạ tia X

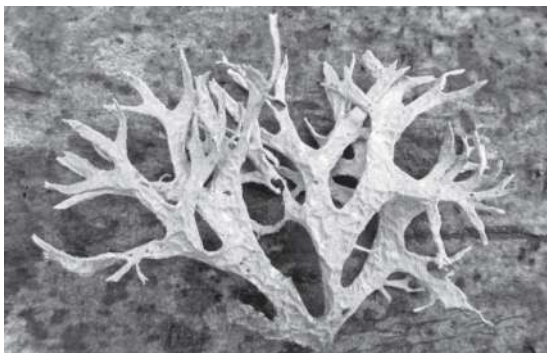
Trong phân tích huỳnh quang tia X, mục tiêu chính là xác định sự có mặt và hàm lượng của nguyên tố dựa vào bức xạ tia X đặc trưng của nguyên tố. Với phương pháp phân tích tổng phản xạ toàn phần huỳnh quang tia X (TXRF – Total reflection X-ray fluorescence): có thể phát hiện đồng thời nhiều nguyên tố, xác định hàm lượng nguyên tố cỡ ppb, phân tích được mẫu dạng rắn, lỏng, khí, không cần phá mẫu.

Phương pháp TXRF đã được sử dụng trong nghiên cứu điều tra ô nhiễm không khí bằng chỉ thị sinh học như: xác định hàm lượng kim loại trong tảo [1], tảo nước [2], địa y [3] và rêu [4].

1.2 Giới thiệu mẫu chuẩn 336

Mẫu 336 là địa y (IAEA – 336) loại *Evernia prunastri* được thu thập từ các khu vực bị ô nhiễm ở Bồ Đào Nha như: Gaviao (thuộc tỉnh Portalegre – khu vực miền trung), Ourique và Serra de Cladeirao

(khu vực phía nam). Địa y được thu thập và loại bỏ các thành phần khác bám vào, sau đó rửa trong nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 40° C trong thời gian 24 giờ. Địa Y được nghiền nhỏ, mịn. Sản phẩm cuối cùng được khử trùng để đảm bảo sự ổn định được dùng làm vật liệu chuẩn (SRM – Standard Reference Material)[5].



Hình 2. Địa Y Evernia prunastri

Trong nghiên cứu này chúng tôi thực hiện xác định một số kim loại trong mẫu chuẩn 336 (địa y) của IAEA bằng phương pháp huỳnh quang tia X. Từ đó xác định một số kim loại nặng có thể phân tích bằng phương pháp huỳnh quang tia X, định hướng đề nghiên cứu trong lĩnh vực điều tra ô nhiễm không khí với đối tượng chỉ thị sinh học tự nhiên.

2. Thực nghiệm

2.1. Máy phân tích S2 PICOFOX- phương pháp tổng phân xạ huỳnh quang tia X

Hệ TXRF loại S2 PICOFOX™ của hãng Bruker của Đức được trang bị tại Trường Đại học Đà Lạt là hệ thống phân tích bán tự động, phân tích định tính và định lượng nhiều nguyên tố, ngưỡng phát hiện đến ppb (µg/kg), phân tích đại nguyên tố từ nhôm đến Uranium. Cấu tạo của hệ gồm: ống phát tia X (bia Molipden) hoạt động ở điều kiện điện áp 50kV, dòng điện 1000 µA; bộ lọc đơn năng là tinh thể đa lớp làm bằng kim loại đồng; detector thu nhận tia X là detector bán dẫn loại SDD[6]. Hình 3 trình bày nguyên lý tổng phân xạ huỳnh quang tia X của hệ S2 Picofox.



Hình 3. Sơ đồ nguyên lý hệ phân tích TXRF S2 Picofox™

Các công thức tính hàm lượng, giới hạn phát hiện, và độ lệch chuẩn [7].

Công thức tính giới hạn phát hiện : $LLD_i = \frac{3c_i\sqrt{N_{BG}}}{N_i}$

Công thức tính độ lệch chuẩn : $\sigma_i = \sqrt{N_i + 2N_{BG}}$

Công thức tính nồng độ : sử dụng chuẩn nội và mối tương quan giữa nồng độ và độ nhạy tương đối (calibration parameter).

$$C_i = \frac{\frac{N_i}{S_i}}{\frac{N_{IS}}{S_{IS}}} \cdot C_{IS}$$

Trong đó:

C_i : là nồng độ nguyên tố cần phân tích

N_i : diện tích đỉnh phát quang của nguyên tố

S_i : hệ số độ nhạy tương đối của nguyên tố i

C_{IS} : Nồng độ nguyên tố chuẩn nội

N_{IS} : diện tích đỉnh phát quang của nguyên tố chuẩn nội

S_{IS} : hệ số độ nhạy tương đối của nguyên tố chuẩn nội

2.2 Quy trình phân tích trên máy S2 PICOFOX

Chuẩn bị mẫu

Mẫu rắn hạt nhỏ mịn (có kích thước các hạt < 75 µm). Cho một lượng mẫu (ước lượng khoảng 20 – 50 mg), nhỏ 2.5 ml Triton X100, cho lượng mẫu chuẩn Ga cần thiết (được tính toán theo chương trình của máy đo) vào ống đựng. Sau đó, đồng nhất hỗn hợp bằng máy rung. Nhỏ 10 µl mẫu sau khi được đồng nhất lên đĩa đựng mẫu và sấy khô mẫu trước khi tiến hành đo.

Quy trình đo mẫu

Bước	Mô tả
1	Mở phần mềm đo trên máy tính
2	Bật chế độ “high voltage”
3	+ Đặt đĩa chứa mẫu chuẩn As vào vị trí đầu tiên của khay đựng mẫu (sample changer) để kiểm tra độ khuếch đại (gain correction) + Đặt mẫu cần đo vào khay (sample changer) + Đề lập “job” vào Measurement → Job

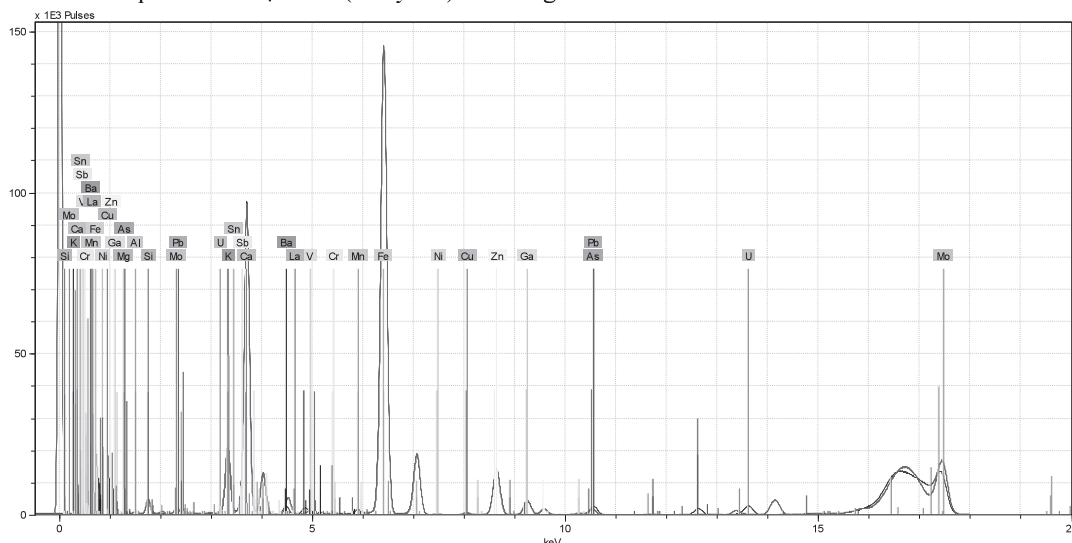
4	Nhấn vào biểu tượng Sample Changer control → chọn Reference trong cửa sổ Sample Changer. Mục đích của bước này là kiểm tra vận hành của bộ chuyển mẫu.
5	Chọn phương pháp → đặt tên cho phép đo (NIST 1640). Ấn định thời gian đo Vào Measurement → Method → Live time
6	Bắt đầu tiến hành đo - Phép đo được bắt đầu bằng cách nhấn phím F5 hoặc nhấn biểu tượng đo trên thanh công cụ. - Phép đo sẽ kết thúc một cách tự động sau khi chương trình chạy hết thời gian đo đã ấn định Trong quá trình đo chế độ SAMPLE trên máy quang phổ sẽ sáng đèn Ghi nhận kết quả đo.

3. Kết quả và biện luận

3.1 Kết quả phân tích định tính các nguyên tố có trong mẫu chuẩn 336 trên máy S2 PICOFOXTM

Hệ phân tích S2 PICOFOXTM sử dụng nguồn chiếu là đèn phát tia X cực Mo (Molyden) với năng

lượng 17,5keV, khả năng phát hiện và ghi nhận phổ tia X đối với những nguyên tố có năng lượng nhỏ hơn 17,5keV. Kết quả phân tích mẫu 336 thể hiện trên hình 4



Hình 4. Kết quả ghi nhận phổ huỳnh quang tia X của mẫu chuẩn 336

Kết quả đo phổ huỳnh quang tia X đã phát hiện được 22 nguyên tố bao gồm: Na, Mg, Al, P, S, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sc, Br, Sb, Ba, La, Eu, Tb và Pb.

3.2 Kết quả phân tích định lượng một số nguyên tố trong mẫu 336

Để đánh giá tính ổn định của quy trình chuẩn bị mẫu, và quy trình chuẩn của máy đo phổ, chúng tôi tiến hành thực nghiệm với cùng một loại mẫu

336 được chuẩn bị trên 3 đĩa khác nhau (kí hiệu: A1, A2, A2); thực hiện đo tuần tự ba mẫu với cùng một chế độ đo.

Sau khi phân tích định tính các nguyên tố có trong mẫu IAEA-336, chúng tôi tiến hành xác định và tính toán hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu thể hiện ở bảng 1. Kết quả phân tích đã xác định được hàm lượng của 18 nguyên tố có giá trị phân tích phù hợp (Fit quality) nhỏ hơn 10.

Bảng 1. Hàm lượng nguyên tố (mg/kg) trong mẫu IAEA - 336

		A1			A2			A3		
Nguyên tố	Kênh năng lượng	Hàm lượng	σ	LLD	Hàm lượng	σ	LLD	Hàm lượng	σ	LLD

	(keV)									
Al	1,486	494	15,45	27,97	358	21,51	40,22	440	17,87	32,86
P	2,01	633	4,41	6,34	745	6,13	9,13	678	5,1	7,45
S	2,309	853	3,17	3,51	992	4,31	5,05	908	3,63	4,12
Ti	4,512	31,78	0,2	0,23	70,18	0,34	0,33	47,08	0,26	0,27
V	4,953	1,39	0,1	0,19	1,93	0,14	0,28	1,61	0,12	0,23
Cr	5,415	0,57	0,07	0,16	0,59	0,1	0,23	0,58	0,09	0,19
Mn	5,9	82,11	0,2	0,14	103,09	0,28	0,19	90,47	0,23	0,16
Fe	6,405	540	0,43	0,1	665	0,59	0,15	590	0,5	0,12
Ni	7,48	1,00	0,02	0,04	1,21	0,03	0,06	1,09	0,03	0,05
Cu	8,046	2,93	0,02	0,04	3,06	0,03	0,05	3,15	0,03	0,04
Zn	8,637	37,27	0,08	0,04	45,16	0,11	0,06	40,41	0,09	0,05
Ge	9,886	0,06	0,02	0,03	0,32	0,02	0,05	0,16	0,02	0,04
As	10,543	0,93	0,02	0,02	1,2	0,02	0,03	1,04	0,02	0,03
Se	11,224	0,21	0,01	0,02	0,27	0,01	0,02	0,23	0,01	0,02
Br	11,924	0,55	0,01	0,02	1,99	0,02	0,03	1,12	0,02	0,02
Sb	3,604	1,61	0,65	1,33	2,42	0,9	1,85	1,93	0,75	1,54
Ba	4,466	5,78	0,27	0,5	7,17	0,39	0,73	6,33	0,32	0,59
Pb	10,551	5,44	0,03	0,03	5,63	0,05	0,04	5,31	0,04	0,03

Chú thích: LLD - Lowest limit detection - Giới hạn phát hiện thấp nhất.

σ -Độ lệch chuẩn.

Với kết quả đo 3 mẫu A1, A2, A3 giá trị hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu 336 tương đối ổn định. Như nguyên tố Ti giữa lần đo mẫu A1 (31,78) và lần đo mẫu A2(70,18); nguyên tố Brom mẫu A1 (0,55) A2(1,99) có khoản sai khác lớn, nguyên nhân sai số có thể do chồng đỉnh năng lượng giữa vì nguyên tố Brom (Br) có đỉnh năng lượng K = 13,39keV trùng với đỉnh năng lượng với nguyên tố Rubidi (Rb); đỉnh năng lượng của nguyên tố Titan (K =4,93keV) trùng với đỉnh của nguyên tố Vanadi (K = 4,95keV).

3.3 Nhận xét và đánh giá kết quả phân tích

Để so sánh các kết quả, ta sử dụng công thức tính độ sai biệt

$$\Delta = \frac{|C_i - C|}{C} \cdot 100\%$$

Trong đó

C_i : là kết quả hàm lượng nguyên tố của mẫu 336 do ta đo được.

C : kết quả hàm lượng nguyên tố của mẫu 336 theo công bố IAEA.

Kết quả hàm lượng trung bình 3 lần đo và độ sai biệt của các kết quả phân tích được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả đánh giá giữa mẫu phân tích và mẫu chuẩn được công bố

Nguyên tố	Kênh năng lượng (keV)	Kết quả phân tích trên máy S2-Picofox	Chuẩn công bố		Sai biệt %
		Hàm lượng nguyên tố trung bình(mg/kg)	Hàm lượng nguyên tố chuẩn(mg/kg)	Khoảng giá trị cho phép	
Al	1,486	430	680	570 - 790	36,8
P	2,01	690	610	490 - 730	13,1
V	4,953	1,64	1,47	1,25 - 1,69	11,6

Cr	5,415	0,58	1,06	0,89 - 1,23	45,3
Mn	5,9	90	63	56 - 70	42,9
Fe	6,405	600	430	380 - 480	39,5
Cu	8,046	3,1	3,6	3,1 - 4,1	13,9
Zn	8,637	40	30,4	27,0 - 33,8	31,5
Se	11,224	0,24	0,22	0,18 - 0,26	9,1
Ba	4,466	6,4	6,4	5,3 - 7,5	0
Pb	10,551	5,4	4,9	4,3 - 5,5	10,2

Kết quả phân tích hàm lượng một số nguyên tố như photpho (P); vanadi (V), đồng (Cu), selen (Se), bari (Ba), và chì (Pb) trong mẫu IAEA-336, có sự sai biệt dưới 15% giữa phương pháp phân tích tổng phân xạ huỳnh quang tia X bằng máy S2 Picofox và kết quả được công bố của IAEA.

Kết quả cho thấy sự sai biệt rất lớn đối với các nguyên tố kim loại Al, Cr, Mn, Fe, Zn.

+ Nguyên nhân có thể do hiệu ứng matrix tăng lượng từ các nguyên tố có trong mẫu, giữa các nguyên tố có mức năng lượng gần nhau dẫn đến sự can nhiễu tín hiệu phổ.

+ Do độ phân giải hạn chế của detector SDD một số nguyên tố Cr không thể xác định được. Điều này gây ra sự chồng chập đỉnh với các nguyên tố khác gây ra khó khăn trong quá trình định lượng.

Kết quả phân tích của phương pháp TXRF đạt mục đích nghiên cứu xác định hàm lượng nguyên tố kim loại nặng như chì (Pb), và đồng (Cu) trong mẫu địa y IAEA-336, từ đó chúng tôi định hướng phân

tích trên mẫu thực vật như rêu tự nhiên để điều tra nguyên tố vết để đánh giá ô nhiễm không khí.

4. Kết luận

Với phương pháp TXRF, chúng ta có thể xác định một số nguyên tố kim loại nặng có trong mẫu thực vật (với đại diện là mẫu chuẩn 336). Kết quả đáng chú ý là những nguyên tố độc hại ảnh hưởng đến sức khỏe con người như chì và đồng. Tuy nhiên, một số nguyên tố bị can nhiễu do những nguyên tố khác trong mẫu khi phát tia X có năng lượng gần nhau, các nguyên nhân chồng chập mức năng lượng. Do đó TXRF là phương pháp nên được kết hợp và hỗ trợ cho các phương pháp khác trong các nghiên cứu phân tích hàm lượng nguyên tố vi lượng trong một số đối tượng thực vật.

Tiếp theo nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tiến hành phân tích một số mẫu thật là đối tượng sinh học dùng làm chỉ thị trong nghiên cứu đánh giá ô nhiễm không khí như cây rêu bằng phương pháp phân tích tổng phân xạ toàn phần huỳnh quang tia X trên máy phân tích S2 PICOFOX.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sabatini SE, Juárez AB, EppisMR, Bianchi L, Luquet CM, Ríos-deMolina MC, 2009, Oxidative stress and antioxidant defenses in two green microalgae exposed to copper. *Ecotoxicol Environ Saf* 72:1200–1206.
2. Woelfl S, Mages M, Encina F, Bravo F, 2006, Trace metals in microcrustaceans and Brazilian waterweed from a contaminated.
3. Montero A, Estévez J, Padilla R, López D, 2009, Analytical performance of some methods for the determination of trace elements in lichens used as air quality assessment. *J Radioanal Nucl Chem* 281:569–575.
4. Zarazúa-Ortega G, Poblano-Bata J, Tejeda-Vega S, Ávila-Pérez P, Zepeda- Gómez C, Ortiz-Oliveros H, Macedo-Miranda G, 2013, Assessment of spatial variability of heavy metals in metropolitan zone of Toluca Valley, Mexico, using the biomonitoring technique in mosses and TXRF analysis. *Sci. World J.* 2013, Article ID 426492, 7 pp.
5. Heller-Zeisler S. F., Zeisler R., Zeiller E., Parr R. M, Radecki Z., Burns K. I. and De Regge P., 1999, Intercomparison Run for the Determination of Trace and Minor Elements in Lichen Material IAEA-336. NAHRES-33, (IAEA/AL/79), IAEA, Vienna, Austria.
6. Brucker, 2018, S2 PICOFOX™, *TXRF spectrometer element analysis user manual*, Bruker Nano GmbH Berlin Germany.
7. Richard M. Rousseau, 2001, Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, *The Rigaku journal* Vol. 18/No 2 pp.33-47.

DETERMINING ELEMENTAL CONCENTRATIONS IN LICHEN (IAEA – 336) BY TOTAL REFLECTION X – RAY FLUORESCENCE

Doan Phan Thao Tien¹, Ha Xuan Vinh¹, Nguyen Thi Nguyet Ha¹, Nguyen An Son¹

¹*Nha Trang Institute of Technology and Research Application – VAST*

²*University of Da Lat*

Abstract: Nowadays, there are many physical methods that can analyze quantitatively and qualitatively of solid, liquid, gas samples. With the advantage of X-ray fluorescence methods does non-destructive samples, analyze many elements at the same time. In this study, we analyzed the sample IAEA - 336 (lichen) by S2 Picofox (Total Reflection X-ray Fluorescence - TXRF). The results were identified 18 elements in the IAEA - 336, and the most remarkable determined the elemental concentrations: phosphor (P), vanadium (V), copper (Cu), selenium (Se), barium (Ba), and lead (Pb) with high precision. With the analysis results, we will trend toward analyzing plant objects that are used as bio - indicators to study deposition heavy metal in air pollution.

Keyword:TXRF, air pollution, bio - indicator.