

Bài báo nghiên cứu

**XÁC ĐỊNH HÀM CHUẨN TUYẾN TÍNH PHÂN TÍCH BORON
TRONG MẪU BẰNG HỆ PHỔ KẾ PGNA**

**Phạm Ngọc Sơn^{1*}, Nguyễn Thị Thu Hà^{2,3},
Phan Bảo Quốc Hiếu¹, Phù Chí Hòa⁴, Nguyễn Đắc Châu⁵**

¹Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Việt Nam

²Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, Việt Nam

³Trường THPT chuyên Lê Quý Đôn, Nha Trang, Việt Nam

⁴Trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam

⁵Học Viện Hải quân, Nha Trang, Khánh Hòa, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Phạm Ngọc Sơn – Email: pnson.nri@gmail.com

Ngày nhận bài: 22-5-2020; ngày nhận bài sửa: 05-7-2020, ngày chấp nhận đăng: 24-9-2020

TÓM TẮT

Thiết bị phổ kế phân tích kích hoạt neutron prompt-gamma (PGNA) tại kênh neutron nhiệt số 2 của lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt đã được phát triển và ứng dụng như một phương pháp hỗ trợ trong phương pháp phân tích kích hoạt neutron (NAA), ứng dụng trong phân tích hàm lượng nguyên tố vết trong các loại mẫu khác nhau. Trong nghiên cứu thực nghiệm này, chúng tôi đã phát triển một hàm chuẩn tương quan tuyến tính giữa tốc độ đếm đỉnh phổ gamma 478 keV và hàm lượng nguyên tố boron trong mẫu để phục vụ phân tích hàm lượng boron trong các đối tượng mẫu môi trường, sinh học và địa chất. Độ lệch chuẩn của hàm tương quan này là nhỏ hơn 2,3 %. Kết quả áp dụng vào thực nghiệm phân tích định lượng boron trong các mẫu chuẩn dạng dung dịch, địa chất và thực vật cho thấy có sự phù hợp tốt với số liệu chứng nhận. Các tham số thực nghiệm về độ nhạy phân tích boron là $S = 0,11757 \text{ cps}/\mu\text{g}$.

Từ khóa: boron; phân tích hàm lượng; độ nhạy; giới hạn xác định

1. Giới thiệu

Phương pháp phân tích kích hoạt neutron gamma tức thời (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis - PGNA) là phương pháp phân tích nguyên tố bằng cách ghi đo phổ tia gamma tức thời từ phản ứng hạt nhân (n, γ). Phương pháp này đã được phát triển và ứng dụng tại nhiều nước trên thế giới. Phương pháp này có ưu điểm phân tích tốt những nguyên tố nhẹ như H, B, N, Si, P, S, Al và các nguyên tố có tiết diện phản ứng bắt neutron lớn như B, Hg, Cd, Ti, Gd, Sm (Paul, 2000). Bên cạnh ưu điểm là phân tích đồng thời nhiều nguyên tố, không phá hủy mẫu, không xử lý hóa học, và cho kết quả phân tích nhanh,

Cite this article as: Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Thị Thu Hà, Phan Bảo Quốc Hiếu, Phù Chí Hòa, & Nguyễn Đắc Châu (2020). Determination of linear calibration curve for the analysis of boron in a sample by PGNA spectrometer. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 17(9), 1688-1695.

PGNAA còn có ưu thế là mẫu sau khi phân tích bằng phương pháp này có độ phóng xạ dư trong mẫu rất thấp, nên có thể sử dụng lại trong những phương pháp phân tích khác.

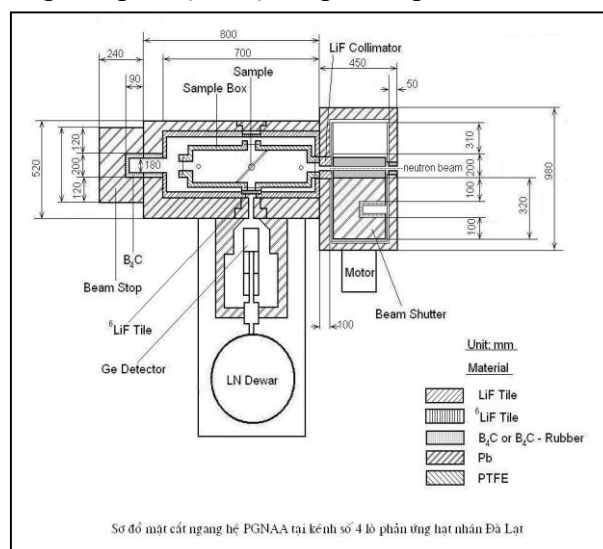
Từ cơ sở dữ liệu về tiết diện phản ứng hạt nhân (n, γ) cho thấy rằng tiết diện phản ứng $^{10}\text{B}(n, \alpha \gamma)^7\text{Li}$ là 3860 barn, rất lớn so với đa số các hạt nhân khác, cho nên các hệ thiết bị PGNAA có độ nhạy phân tích rất tốt đối với nguyên tố Boron trong các đối tượng mẫu khác nhau. Trong thời gian gần đây, tầm quan trọng của phép phân tích định lượng Boron trong các đối tượng mẫu môi trường, sinh học, địa chất đang là một chủ đề có tính thời sự cao (Prejac, 2018). Nhiều nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng Boron là một nguyên tố vi lượng cần thiết quan trọng cho cơ thể con người và cây trồng, tuy nhiên khi hàm lượng chất này vượt quá giới hạn cần thiết sẽ có tính nhiễm độc (GreenFacts, 1998).

Hệ thiết bị PGNAA tại Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt đã được phát triển, hoạt động ổn định với các thiết bị phổ kế hiện đại dùng detector bán dẫn HPGe và hệ detector BGO bổ trợ trong chế độ đo giảm phong bằng kỹ thuật trùng phùng triệt Compton. Hệ phổ kế này có khả năng ứng dụng để phân tích hàm lượng boron trong các đối tượng mẫu nói trên. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm để thiết lập hàm tương quan tuyến tính giữa hàm lượng boron trong mẫu và tốc độ đếm đỉnh phổ gamma 478 keV của phản ứng $^{10}\text{B}(n, \alpha \gamma)^7\text{Li}$.

2. Phương pháp thực nghiệm

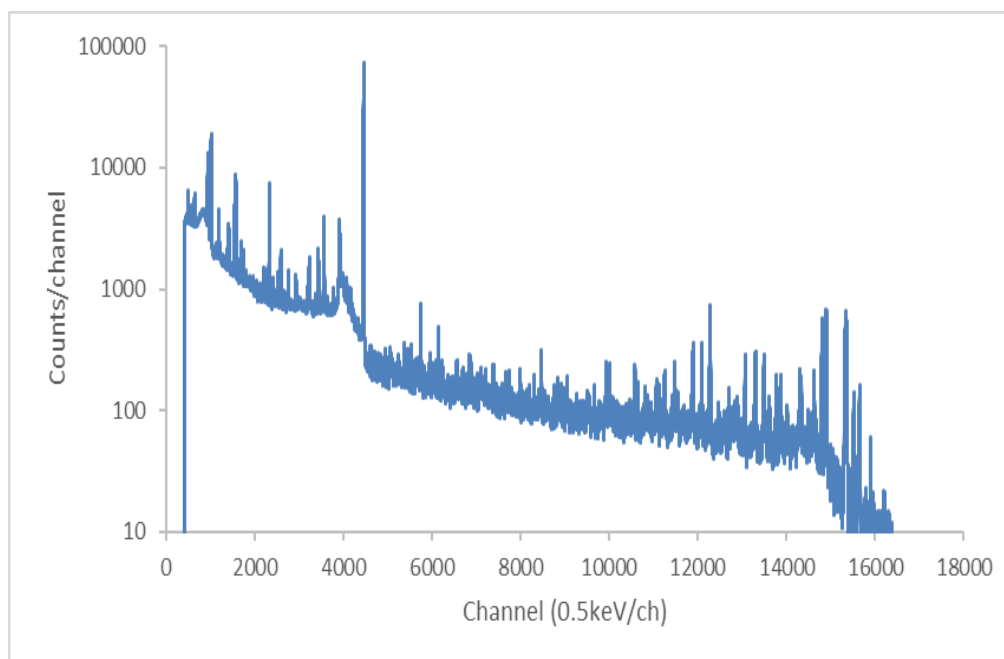
2.1. Thiết bị thực nghiệm

Hệ thiết bị PGNAA sử dụng trong nghiên cứu này có các thành phần chính bao gồm: chùm tia neutron từ lò phản ứng được chuẩn trực đến vị trí chiếu mẫu với đường kính 3 cm, tại vị trí chiếu mẫu thông lượng neutron nhiệt là $1,6 \times 10^6 \text{ n/cm}^2/\text{s}$; hệ che chắn bảo vệ bức xạ và giảm phong cho detector; detector bán dẫn siêu tinh khiết (HPGe), hiệu suất ghi tương đối là 58%; detector giảm phong compton (BGO); hệ phổ kế phân tích biên độ đa kênh.



Hình 1. Sơ đồ cấu trúc hệ thiết bị PGNAA

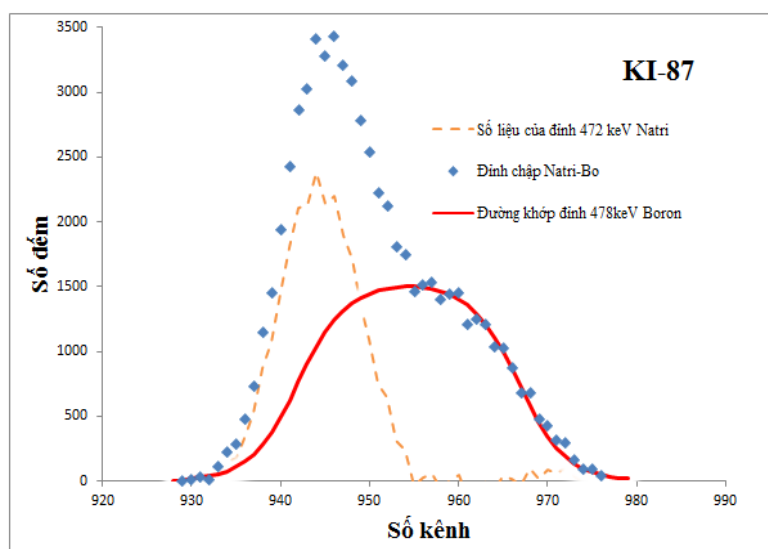
Các mẫu chuẩn và mẫu phân tích được chuẩn bị ở dạng đĩa có đường kính 2,0 cm và độ dày từ 0,1 đến 0,5 cm. Mẫu được bọc kín bằng màng mỏng teflon hoặc polyetylen, được gắn vào vị trí đo thực nghiệm theo góc 45° đối với hướng tới của chùm tia neutron, như mô tả trong Hình 1 (Nguyen, 2019). Phổ năng lượng các tia prompt-gamma bao gồm đỉnh năng lượng 478 keV từ phản ứng $^{10}\text{B}(n,\alpha\gamma)^7\text{Li}$ được ghi đo bởi hệ phổ kế đa kênh kết nối detector HPGe, như mô tả trong Hình 2.



Hình 2. Phổ prompt-gamma từ phản ứng bắt neutron (n,g), đo với mẫu chuẩn SRM-2709a

2.2. Phân tích phổ gamma

Trong cáo cáo này, chúng tôi tập trung phân tích đỉnh phổ gamma 478 keV từ phản ứng $^{10}\text{B}(n,\alpha\gamma)^7\text{Li}$. Do hiệu ứng Doppler xảy ra do hiệu ứng tương tác giật lùi của hạt nhân tạo thành ^7Li và hạt thứ cấp α , đỉnh phổ năng lượng 478 keV có độ phân giải mở rộng nhiều lần so với các đỉnh phổ tia gamma thông thường khác và có khả năng chồng chập với các đỉnh tia gamma lân cận. Điển hình là sự chồng chập thường xảy ra đối với đỉnh phổ 472 keV từ phản ứng $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ trong trường hợp có tồn tại hàm lượng Na trong mẫu. Các chương trình máy tính phân tích phổ gamma phổ biến như GammaVision hoặc Genei-2000 không có chức năng riêng để phân tích chính xác đỉnh phổ 478 keV do hiệu ứng doppler này. Cho nên chúng tôi đã sử dụng kỹ thuật khớp hàm (László, 2017) để phân tích xác định chính xác diện tích đỉnh phổ 478 keV và phân tách thành phần ảnh hưởng trong trường hợp có chồng chập với đỉnh phổ 472 keV, như mô tả trong Hình 3.



Hình 3. Phân tích đỉnh phổ ^{10}B -478 keV bằng kỹ thuật khớp hàm và phân tách đỉnh chập ^{24}Na -472 keV

2.3. Phương pháp định lượng

Từ phổ năng lượng đo được, như mô tả trong các Hình 2-3, số đếm (C) của đỉnh phổ tia gamma 478 keV, có tương quan tỉ lệ với hàm lượng boron (m), thông lượng neutron, (Φ) và thời gian đo (t) theo biểu thức sau:

$$C = \frac{m}{M} \theta N_A \sigma_0 \Phi \varepsilon(E) t \quad (1)$$

Trong đó, M là số khối của nguyên tử boron, N_A là số Avogadro, σ_0 là tiết diện phản ứng bắt neutron nhiệt của hạt nhân ^{10}B , $\varepsilon(E)$ là hiệu suất ghi của detector tại năng lượng gamma $E = 478$ keV, θ (%) là độ phổ biến đồng vị của ^{10}B . Khi đo thực nghiệm đối với mẫu thực nghiệm với kí hiệu 'x' và mẫu chuẩn đã biết hàm lượng boron với kí hiệu 'c' với cùng điều kiện thực nghiệm như nhau và lập tỉ số tương ứng theo biểu thức (1), hàm lượng boron trong mẫu 'x' sẽ được xác định từ biểu thức rút gọn như sau:

$$m_x = m_c \frac{C_x}{C_c} \frac{t_c}{t_x} \quad (2)$$

Phương pháp tương đối theo công thức (2) có ưu điểm là đơn giản, dễ dàng thực hiện và hạn chế được các nguồn sai số hệ thống do thiết bị đo như hiệu suất ghi, thông lượng neutron, tiết diện phản ứng, và sự tự hấp thụ neutron trong mẫu. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp này là cần có mẫu chuẩn với hàm lượng m_c tương đương với m_x trong khi đó m_x là đại lượng chưa biết cần xác định. Để giải quyết sự hạn chế này, chúng tôi thực hiện các phép đo với nhiều cấp hàm lượng khác nhau, từ đó xác định hàm chuẩn tương quan tuyến tính giữa tốc độ đếm đỉnh 478 keV (kí hiệu là CPS) và hàm lượng m_c trong một dải rộng từ 2,0 μg đến 200 μg . Hàm chuẩn tuyến tính có dạng:

$$\text{CPS} = A \cdot m_x + B \quad (3)$$

Trong đó: A và B là các hệ số khớp bình phương tối thiểu, m_x là hàm lượng boron (μg). Từ phương trình (3), đại lượng m_x sẽ xác định được theo biểu thức sau:

$$m_x = \text{CPS}/A - B = C_x/(t_x \cdot A) - B \quad (4)$$

Giới hạn xác định (Limit of Detection- LOD) được đánh giá theo biểu thức sau:

$$LOD = 3.29 \frac{\sqrt{\text{CPS}_b}}{S} \quad (5)$$

Trong đó: CPS_b là tốc độ đếm phông tại vị trí đỉnh 478 keV, S là độ nhạy phân tích = $\text{CPS}/\mu\text{g}$ là tốc độ đếm đỉnh phổ 478 keV trên 1 μg boron trong mẫu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích đỉnh phổ gamma tức thời 478 keV

Trong thực nghiệm này, kỹ thuật khớp hàm được áp dụng để phân tích đỉnh phổ 478 keV. Kết quả phân tích của 18 mẫu chuẩn với hàm lượng nguyên tố boron phân bố từ 2,0 đến 200 μg được mô tả trong Bảng 1. Sai số thống kê của số đếm diện tích đỉnh phổ 478 keV trong thực nghiệm này là $< 0,5 \%$. Độ lệch chuẩn trung bình giữa đỉnh phổ thực nghiệm và đường khớp là 2,279 %. Độ nhạy phân tích boron được xác định theo biểu thức $S = \text{CPS}/m_c$ và độ nhạy trung bình của thiết bị đo PGNAA đối với nguyên tố boron tương ứng năng lượng gamma 478 keV là 0,117 cps/ μg .

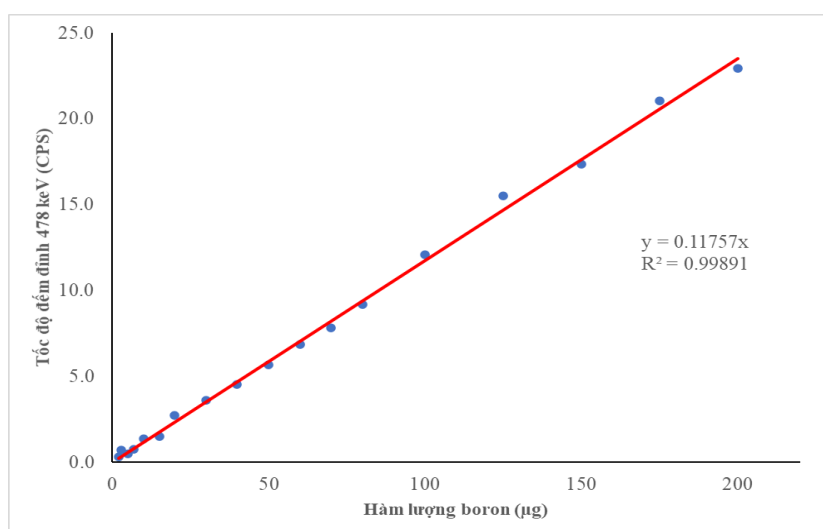
Bảng 1. Kết quả phân tích đỉnh phổ 478 keV với các hàm lượng boron khác nhau

Tên mẫu	Hàm lượng boron (μg)	Diện tích đỉnh phổ 478 keV	Sai số thống kê (%)	Tốc độ đếm đã trừ phông (CPS)	Độ nhạy cps/ μg
M1	2	231911	0,21	0,324	0,114
M2	3	361077	0,16	0,695	0,125
M3	5	212727	0,22	0,487	0,097
M4	7	350995	0,17	0,774	0,111
M5	10	237604	0,21	1,369	0,137
M6	15	103237	0,31	1,505	0,100
M7	20	42715	0,48	2,713	0,136
M8	30	39851	0,50	3,607	0,120
M9	40	206678	0,22	4,550	0,114
M10	50	69673	0,38	5,667	0,113
M11	60	198848	0,22	6,881	0,115
M12	70	235659	0,21	7,818	0,112
M13	80	201660	0,22	9,192	0,115
M14	100	127405	0,28	12,081	0,121
M15	125	57387	0,42	15,518	0,124
M16	150	325068	0,18	17,367	0,116
M17	175	56067	0,42	21,057	0,120
M18	200	159682	0,25	22,945	0,115

3.2. Hàm chuẩn tuyến tính phân tích boron

Từ kết quả thực nghiệm trình bày trong Bảng 1, hàm chuẩn tuyến tính về sự tương quan giữa tốc độ đếm đỉnh phổ gamma 478 keV và hàm lượng boron trong mẫu đã được xác định như mô tả trong Hình 4. Kết quả này có ý nghĩa cho việc áp dụng vào quy trình phân tích xác định hàm lượng boron trong mẫu thử nghiệm bằng phương pháp vật lý hạt nhân PGNAA trong dải hàm lượng từ 2.0 µg đến 200 µg. Kết quả hàm khớp bình phương tối thiểu với các hệ số $A = 0,11757 \pm 0,00094$ và hàm khớp qua góc tọa độ với $B = 0$ như mô tả trong công thức (6) và Hình 4 với độ lệch chuẩn là 2,279 %.

$$m_x = \frac{CPS_x}{0,11757} \quad (6)$$



Hình 4. Hàm chuẩn tương quan tuyến tính giữa hàm lượng boron và tốc độ đếm đỉnh gamma 478 keV

Sai số thực nghiệm của đại lượng m_x được xác định theo biểu thức sau:

$$\frac{\sigma_{m_x}}{m_x} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{CPS_x}}{CPS_x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2} \quad (7)$$

Trong đó: σ_m là sai số của đại lượng m_x , σ_{cps} là sai số thống kê của tốc độ đếm đỉnh 478 keV, σ_A là sai số của tham số khớp hàm $A = 0,11757 \pm 0,00094$.

3.2. Áp dụng phân tích boron trong một số mẫu chuẩn quốc tế

Kết quả áp dụng công thức (6) vào thực tế phân tích định lượng boron trong một số mẫu chuẩn được trình bày trong Bảng 2. Các mẫu chuẩn có chứa hàm lượng boron được chọn là NIST-SRM-1570a (mẫu chuẩn đất), NIST-SRM-2709a (mẫu chuẩn thực vật) và Boron standard solution (Sigma-Aldrich). Các kết quả đo thực nghiệm cho thấy có độ phù hợp tốt so với số liệu chứng nhận với sự sai khác trong giới hạn sai số thực nghiệm về độ lệch chuẩn của công thức (7) và sai số thống kê.

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng boron so sánh với số liệu chứng nhận

Tên mẫu	Loại mẫu	Khối lượng mẫu (g)	CPS (478 keV)	Boron (ppm)	Sai số (%)	Số liệu chuẩn (ppm)
NIST SRM 1570a	địa chất	2,0016	8,283	35,20	2,89	$37,7 \pm 1,2$
NIST SRM 2709a	thực vật	4,0906	37,773	78,54	2,69	74
Boron standard solution (Sigma-Aldrich)	nước	2,0 ml	2,512	10,68	3,54	$10 \pm 0,2\%$

4. Kết luận

Các thực nghiệm và xử lý số liệu đã được thực hiện với hệ phổ kế PGNAА tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt nhằm tiến đến ứng dụng hệ phổ kế này trong phân tích định lượng nguyên tố boron trong nhiều đối tượng mẫu khác nhau. Trong nghiên cứu này, phương pháp thực nghiệm xử lý đỉnh phổ có hiệu ứng Doppler 478 keV từ phản ứng $^{10}\text{B}(n,\alpha\gamma)^7\text{Li}$ và kỹ thuật phân tích định lượng bằng hàm chuẩn tương quan tuyến tính giữa hàm lượng boron và tốc độ đếm đỉnh gamma 478 keV đã được thiết lập. Độ nhạy trung bình phân tích boron sử dụng đỉnh phổ gamma 478 keV là $S = 0,11757 \text{ cps}/\mu\text{g}$. Các kết quả này đã được áp dụng thử nghiệm và đánh giá khả năng phân tích định lượng boron trong các mẫu chuẩn NIST-SRM-1570a (thuộc đối tượng mẫu địa chất), NIST-SRM-2709a (thuộc đối tượng mẫu thực vật) và Boron standard solution-Sigma Aldrich (thuộc đối tượng mẫu nước). Kết quả phân tích hàm lượng boron trong các mẫu chuẩn này với sai số thực nghiệm $< 5 \%$ và có sự phù hợp tốt khi so sánh với số liệu chứng nhận ghi trong Standard Certificate. Giới hạn xác định (LOD) đã được đánh giá thông qua công thức (5) đối với 3 đối tượng mẫu nêu trên. Đại lượng này phụ thuộc vào thời gian đo, khối lượng mẫu và thành phần nguyên tố đa lượng trong mẫu, tuy nhiên với thời gian đo trung bình là $t = 8$ giờ và khối lượng mẫu $2 \div 4$ gram thì LOD trung bình đối với 3 loại mẫu nêu trên là 1,5 ppm. Trong nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sẽ tiếp tục đánh giá khả năng áp dụng và giới hạn xác định đối với các đối tượng mẫu môi trường, sinh học và nước biển.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- GreenFacts, Scientific Facts on Boron, IPCS (1998), Irem Uluisik, et al., The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45, 156-162. Retrieved from <https://www.greenfacts.org/en/boron/boron-greenfacts.pdf>
- László Szentmiklósi (2017). Fitting special peak shapes of prompt-gamma spectra. *J Radioanal Nucl Chem*, 315, 663-670. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5589-z>
- Nguyen, C. H., Nguyen, N. D., Vuong, H. T., Tran, T. A., Pham N. S. & Ho, H. T. (2019). Determination of elemental concentrations in biological and geological samples using PGNAA facility at the Dalat research reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-06409-1>
- Paul, R. & Lindstrom, R. (2000). Prompt Gamma-Ray Activation Analysis: Fundamentals and Applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 243, 181-189, 10.1023/A:1006796003933
- Prejac, J., Skalny, A. A., Grabeklis, A. R., Uzun, S., Mimica, N., & Momčilović, B. (2018). Assessing the boron nutritional status by analyzing its cumulative frequency distribution in the hair and whole blood. *Journal of trace elements in medicine and biology*, 45, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.09.018>

DETERMINATION OF LINEAR CALIBRATION CURVE FOR THE ANALYSIS OF BORON IN A SAMPLE BY PGNAA SPECTROMETER

Phạm Ngọc Sơn^{1*}, Nguyễn Thị Thu Hà^{2,3},

Phan Bảo Quốc Hiếu¹, Phú Chi Hoa⁴, Nguyễn Đức Châu⁵

¹Nuclear Research Institute, Dalat, Vietnam

²Nhatrang Institute of Technology Research and Application, Nha Trang, Vietnam

³Le Quy Don Khanh Hoa High School for the Gifted, Nha Trang, Vietnam

⁴The University of Dalat, Dalat, Vietnam

⁵The Naval Academy, Khanh Hoa, Vietnam

*Corresponding author: Phạm Ngọc Sơn – Email: pnson.nri@gmail.com

Received: May 22, 2020; Revised: July 05, 2020; Accepted: September 24, 2020

ABSTRACT

The prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA) spectrometer at the thermal neutron beam No.2 of the Dalat research reactor has been utilized as a supplement to instrumental neutron activation analysis (INAA) method for elemental concentration analysis in various kinds of samples. In this experimental study, we have developed a linear correlation standard function between the count rate of the 478 keV gamma peak and the boron content in the measured sample for analysing the boron concentration in various kinds of environmental, biological, and geological samples. The overall standard deviation of this function is less than 2,3 %. The results of the experimental analysis of the boron content in the standard samples of liquid, geology, and plants indicated a good confirmation with the certified data. The experimental parameter for boron analytical sensitivity is $S = 0,11757 \text{ cps}/\mu\text{g}$.

Keywords: boron; concentration analysis; sensitivity; limit of determination