

## ỨNG DỤNG KỸ THUẬT HUỖNH QUANG TIA X TRONG PHÂN TÍCH CÁC NGUYÊN TỐ VẾT CỦA NƯỚC HỒ XUÂN HƯƠNG

Nguyễn Thị Minh Sang<sup>1</sup>

Trương Văn Minh<sup>2</sup>

Phạm Thị Ngọc Hà<sup>1</sup>

Trần Ngọc Diệu Quỳnh<sup>1</sup>

Nguyễn Ngọc Tâm<sup>1</sup>

Bùi Thị Tuyết<sup>3</sup>

### TÓM TẮT

Ngày nay, cùng với sự phát triển của khoa học công nghệ, quá trình đô thị hóa, công nghiệp hóa, việc sử dụng phân bón và thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp ngày càng nhiều, làm ảnh hưởng đến môi trường nước và không khí. Bài báo phân tích, đánh giá hàm lượng các nguyên tố vết của nước ở hồ Xuân Hương. Bằng kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần, kết quả cho thấy nước tại hồ Xuân Hương có một số nguyên tố như sắt, brom vượt tiêu chuẩn nước uống của Việt Nam.

**Từ khóa:** TXRF, nguyên tố vết, hồ Xuân Hương

### 1. Mở đầu

Nước là nguồn tài nguyên thiên nhiên quý giá, là yếu tố không thể thiếu của sự sống. Ngày nay, cùng với ứng dụng khoa học trong nông nghiệp, việc sử dụng bừa bãi hóa chất trong sản xuất nông nghiệp cũng trở nên nhiều hơn, làm ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng môi trường, đặc biệt là nguồn nước mặt.

Hồ Xuân Hương nằm giữa lòng thành phố Đà Lạt, là địa danh du lịch nổi tiếng. Có thể nói hồ Xuân Hương gắn liền với thành phố mộng mơ kể từ khi khám phá ra vùng đất thơ mộng này. Những năm gần đây, ô nhiễm nước ở hồ Xuân Hương đã đến mức báo động. Lượng hóa chất sử dụng dư thừa trong nông nghiệp đổ về hồ Xuân Hương theo các hướng từ vùng trồng hoa, rau.

Có nhiều phương pháp phân tích vi lượng các nguyên tố trong nước như phương pháp hóa học, phương pháp kích hoạt neutron, phương pháp huỳnh

quang tia X phản xạ toàn phần (Total Reflection X-ray Fluorescence - TXRF),... Tuy nhiên, phân tích nguyên tố vết trong nước thì phương pháp TXRF vẫn thể hiện nổi trội vai trò của nó, với kết quả chính xác cao, độ nhạy lên đến ppb ( $\mu\text{g/l}$ ), phân tích đa nguyên tố, không phá hủy mẫu.

Tia X lần đầu tiên phát hiện bởi Wilhelm Conrad Rontgen (1895) [1], là bức xạ điện từ với bước sóng khoảng 80 nm ( $E \sim 15 \text{ eV}$ ) đến 0,001 nm ( $E \sim 1,2 \text{ MeV}$ ). Sự phụ thuộc giữa bước sóng và năng lượng của bức xạ điện từ được xác định bởi [2]:

$$\lambda = \frac{1,240}{E} \quad (1)$$

trong đó đơn vị của  $\lambda$  là nm, của  $E$  là keV.

Khi một nguyên tử bị kích thích, có thể bị ion hóa và phát tia X. Hình 1 mô tả quá trình phát tia X khi nguyên tử bị kích thích. Có hai loại tia X là bức xạ hãm và tia X đặc trưng. Các tia X được phát ra bởi quá trình mất năng lượng của electron khi chúng đi vào “môi

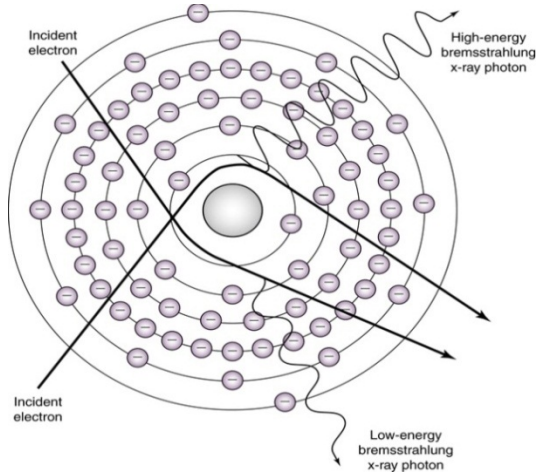
<sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt

<sup>2</sup>Trường Đại học Đồng Nai

Email: truongminhdnu@gmail.com

<sup>3</sup>Trường THPT Langbian, Lạc Dương, Lâm Đồng

trường hạt nhân” được gọi là bức xạ hãm, loại tia X này có năng lượng liên tục. Bước sóng lớn nhất của tia X ở vùng năng lượng này được xác định

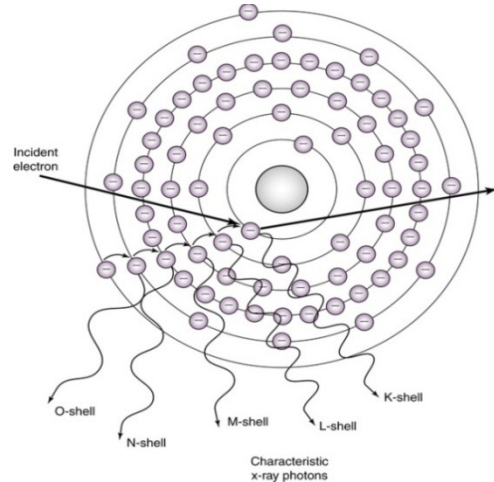


a. Kích thích nguyên tử tạo bức xạ hãm

theo thể kích thích:

$$\lambda_{t(nm)} = \frac{1,24}{U} \quad (2)$$

trong đó U là hiệu điện thế gia tốc (kV).



b. Kích thích nguyên tử tạo tia X đặc trưng

**Hình 1:** Mô tả quá trình phát tia X khi nguyên tử bị kích thích

Một loại tia X khác nữa được gọi là tia X đặc trưng. Khi năng lượng bức xạ kích thích đi vào nguyên tử truyền năng lượng cho electron của nguyên tử, làm chúng bật ra ngoài. Nếu bức xạ tới là tia X và nếu tia X tới có năng lượng lớn hơn năng lượng liên kết của electron trên các lớp K, L, M,... của nguyên tử thì electron trong nguyên tử bị bật ra tạo thành các lỗ trống, khi đó nguyên tử ở trạng thái ion hóa. Khi nguyên tử trở về trạng thái bền thì các electron từ các lớp vỏ bên ngoài có năng lượng cao hơn sẽ dịch chuyển về để lấp đầy lỗ trống và sự dịch chuyển này sẽ phát ra tia X đặc trưng có năng lượng bằng hiệu năng lượng hai lớp quỹ đạo.

$$\Delta E = E_i - E_j \quad (3)$$

$E_i$ ,  $E_j$  là năng lượng của electron trước và sau khi chuyển mức,  $\Delta E$  là độ chênh lệch năng lượng giữa hai mức i,

j, cũng chính là năng lượng của tia X phát ra.

Trong kỹ thuật, việc ứng dụng phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (Total Reflection X-ray Fluorescence - TXRF) đã được công bố từ những năm 1990 [3, 4, 5]. Ưu điểm của TXRF là tăng ngưỡng phát hiện của các nguyên tố trong mẫu lên đến ppb, trong khi phương pháp tương tự là phương pháp phản xạ huỳnh quang tia X (Reflection X-ray Fluorescence - XRF) chỉ cho đánh giá hàm lượng đến ppm (ngưỡng phát hiện nhỏ hơn 3 bậc). Các ứng dụng TXRF đa dạng mẫu và là phương pháp phân tích nổi bật khi đánh giá các nguyên tố vết trong nước, rắn, khí, thuộc loại phương pháp không phá mẫu trong phân tích hạt nhân [6].

Với mẫu mỏng, có thể bỏ qua hiện tượng hấp thụ và kích thích thứ cấp bên

trong mẫu thì quan hệ giữa cường độ tia X đặc trưng và khối lượng nguyên tố được xác định bởi:

$$I_i = S_i \times m_i \quad (4)$$

trong đó,  $I_i$  (cps) là cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố, tương ứng với tốc độ đếm đỉnh phổ;  $S_i$  (cps/ng/mA) là độ nhạy hệ thống của nguyên tố  $i$ ;  $m_i$  (ng) là khối lượng nguyên tố.

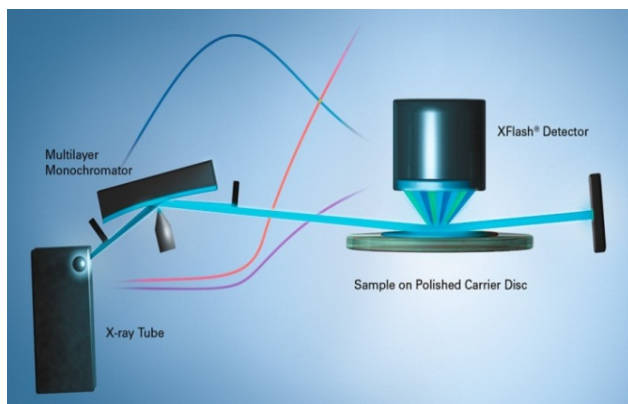
Tại Việt Nam, các nghiên cứu ứng dụng về TXRF có thể kể ở Phòng thí nghiệm Ứng dụng Kỹ thuật Hạt nhân trong Công nghiệp tại Viện Nghiên cứu hạt nhân - Đà Lạt và là tiền thân của Trung tâm ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp (CANTI) ngày nay. Tại đây, đã có nhiều nghiên cứu triển khai trên hệ TXRF [7, 8]. Tuy nhiên,

sau đó vì điều kiện thiết bị thí nghiệm, hệ đo TXRF không còn hoạt động và nhóm nghiên cứu đã chuyển sang các lĩnh vực khác về kỹ thuật hạt nhân.

## 2. Thiết bị và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hệ TXRF

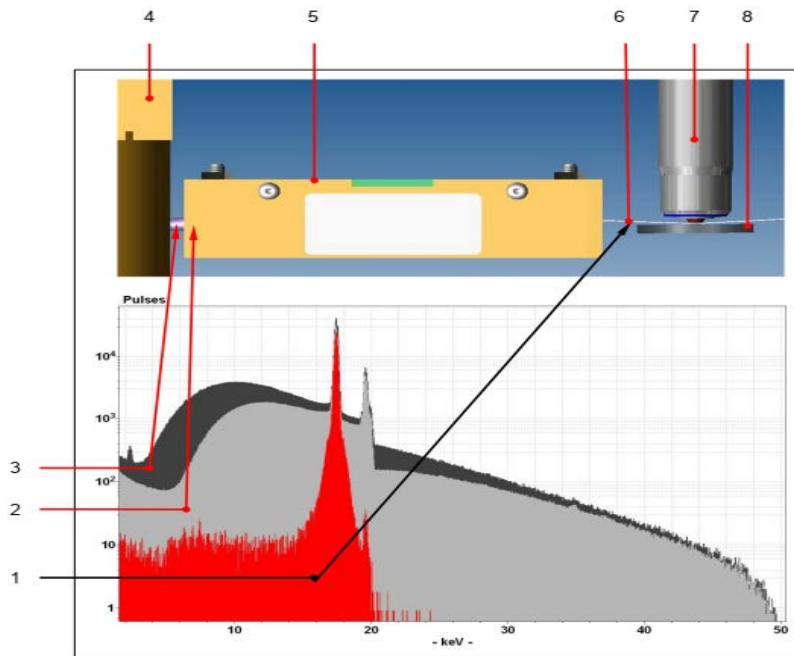
Hệ TXRF loại S2 PICOFOX<sup>TM</sup> [9] của trường Đại học Đà Lạt là hệ thống bán tự động phân tích định tính và định lượng nhiều nguyên tố. Cấu tạo của hệ gồm: ống phát tia X (bia Molipden) làm việc ở điều kiện điện áp 50kV, dòng điện 1000  $\mu$ A; bộ đơn năng là tinh thể đa lớp làm bằng kim loại đồng; detector bán dẫn loại SDD. Hình 2 trình bày nguyên lý phản xạ toàn phần của hệ TXRF.



**Hình 2:** Sơ đồ nguyên lý phản xạ toàn phần của hệ TXRF và hình dạng hệ TXRF S2 Picofox<sup>TM</sup>

Để giảm thiểu phần bức xạ tia X năng lượng liên tục (bức xạ hãm), hệ phổ kế TXRF thường được trang bị bộ

lọc đơn năng để cắt phần năng lượng này. Hình 3 mô tả phổ liên tục trước và sau khi qua bộ lọc.



1. Phổ tia X dùng để kích thích bia mẫu; 2. Phổ tia X từ ống phát tia X đi qua bộ lọc; 3. Phổ tia X phát ra từ ống phát tia X; 4. Ống phát tia X; 5. Bộ lọc đơn năng lượng; 6. Chùm tia X đơn năng qua cửa sổ hẹp; 7. Detector; 8. Vật mang mẫu.

**Hình 3:** Phổ tia X phát ra từ máy phát tia X trước và sau bộ lọc (bia Mo)

Thông thường, các hệ TXRF cắt bức xạ hãm bằng các tinh thể có độ rộng khe hẹp (khoảng cách các nút mạng tinh thể) phù hợp với bước sóng tia X đặc trưng của vật liệu làm cathode của máy phát. Việc chọn lựa vật liệu tuân theo định luật Bragg:

$$2d\sin\theta = k\lambda \quad (5)$$

với  $d$  là khoảng cách giữa các nguyên tử tinh thể nhiễu xạ,  $k$  là bậc nhiễu xạ,  $\lambda$  là bước sóng của tia X.

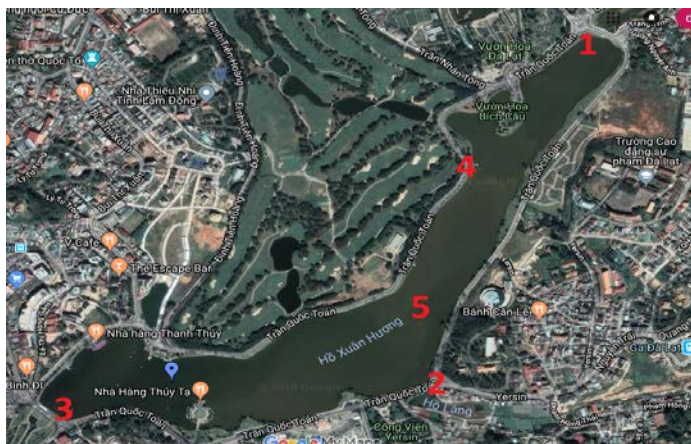
Trong hệ TXRF loại S2 PICOFOX<sup>TM</sup> vật liệu làm cathode là Mo, năng lượng tia X đặc trưng cần quan tâm là  $K_{\alpha}(17,5 \text{ keV})$ , vật liệu nhiễu xạ được chọn có  $d = 2,88 \text{ nm}$

(kim loại đồng) thì góc nhiễu xạ bậc nhất là  $0,7^{\circ}$ , điều này rất dễ dàng để cắt các năng lượng trên và dưới mức  $17,5 \text{ keV}$  (năng lượng ống phát tia X loại Molipden).

## 2.2. Tạo mẫu

### 2.2.1. Các vị trí lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu vào mùa mưa từ 01/9/2018÷31/12/2018, tần suất lấy mẫu 1 tuần/lần. Nước được lấy cách mặt nước 30 cm, đóng vào chai và acid hóa ngay tại nơi lấy nước. Lấy mẫu nước tại 05 vị trí khác nhau của hồ Xuân Hương, vị trí lấy mẫu mô tả ở hình 4.



**Hình 4:** Các vị trí lấy mẫu nước tại hồ Xuân Hương

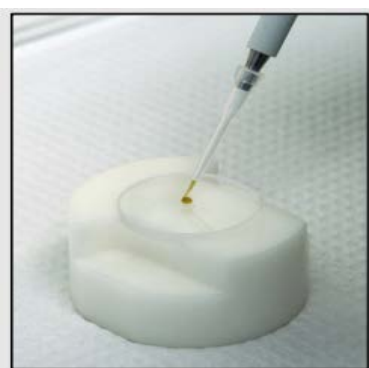
Mục đích của việc lấy nước từ các vị trí trên vì đây những lối vào và lối ra của hồ. Các vị trí số 1, 2 là những lối vào từ hệ thống hồ Lãng và có chức năng làm “bộ lọc cơ học” cuối cùng của các nguồn nước trước khi đổ vào hồ. Theo [10] vị trí số 1 đang bị ô nhiễm, nơi này là lối thoát của dòng chảy kênh rạch, chịu ảnh hưởng của vùng chuyên sản xuất nông nghiệp Phường 8, Phường 9 (Đà Lạt Hasfarm). Vị trí số 3 là lối ra của hồ, đổ về thác Cam Ly, nước tại nơi này được dự đoán là ít bị ô nhiễm hơn so với những nơi khác. Tại vị trí số 4 có công thoát nước từ đồi Cù vào, theo [11] nguồn nước ở đây bị ô nhiễm. Vị trí số 5 là nơi trung hòa của

tất cả vị trí trên.

### 2.2.2. Chuẩn bị mẫu

Sử dụng chuẩn nội là Ga với nồng độ là 10 ppb. Cho 1 ml Ga 100 ppb vào trong lọ thể tích 10ml. Tiến hành định mức nước cần đo đến thể tích 10ml.

Nhỏ 10  $\mu$ l silicone lên vật mang mẫu sau đó sấy khô ở nhiệt độ 50 $^{\circ}$ C trong 20 phút. Vật mang mẫu được sử dụng là đĩa thủy tinh thạch anh với nhiều ưu điểm như độ tinh khiết cao, phong nền thấp, dễ dàng làm sạch. Sau khi đĩa được sấy khô nhỏ 10  $\mu$ l mẫu nước cần đo lên và tiếp tục sấy khô ở nhiệt độ 25 $^{\circ}$ C trong 20 phút. Hình 5 là vật mang mẫu đang được nhỏ mẫu và dụng cụ sấy mẫu.



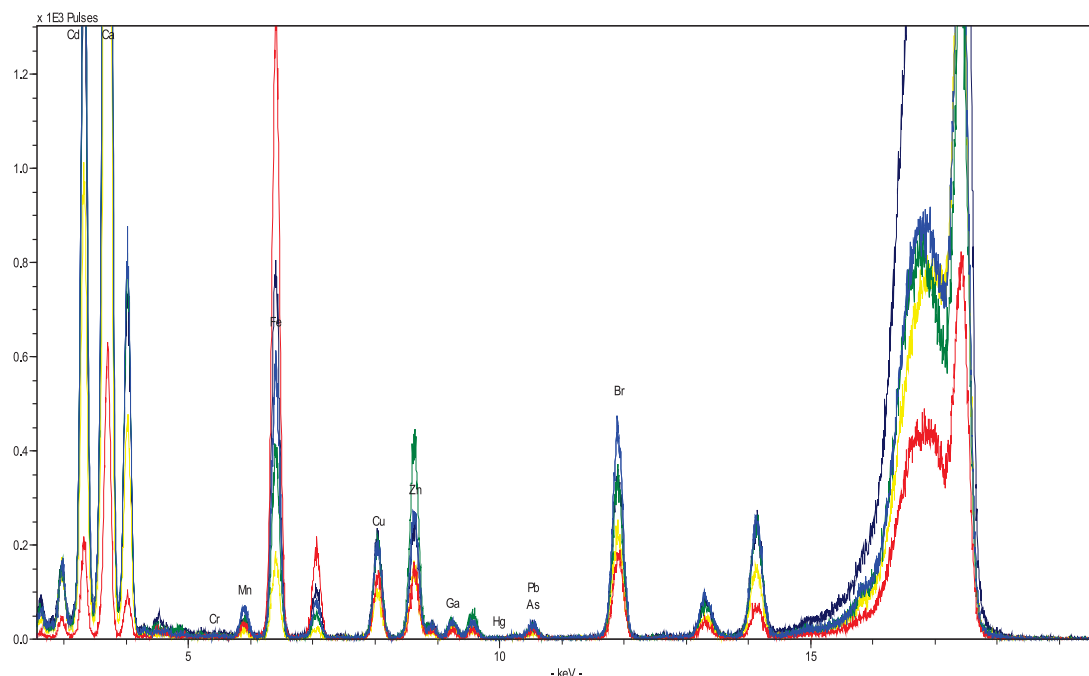
**Hình 5:** Nhỏ mẫu trên vật liệu mang mẫu và sấy mẫu

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Kết quả

Tiến hành đo đạc và phân tích trên hệ TXRF, thời gian đo mỗi mẫu là 600s. Để đảm bảo tính thống kê của phép đo, mỗi mẫu tại các vị trí khảo sát được thực hiện đo 3 lần. Kết quả phân

tích được lấy trung bình cho tất cả các mẫu tại cùng một vị trí đo. Hình 6 là phổ TXRF tiêu biểu đo được tại 05 vị trí lấy mẫu; bảng 1 trình bày kết quả phân tích định lượng của một số nguyên tố vết trong nước tại hồ Xuân Hương.



**Hình 6:** Các phổ TXRF tại 5 vị trí thu mẫu nước hồ Xuân Hương

**Bảng 1:** Kết quả phân tích một số nguyên tố vết trong nước tại hồ Xuân Hương

Nguyên tố	Vị trí 1		Vị trí 2		Vị trí 3		Vị trí 4		Vị trí 5		QCVN 08-MT:2015/BTNMT [12]			
	Nồng độ (mg/l)	Sai số (%)	Nồng độ (mg/l)	Sai số (%)	Nồng độ (mg/l)	Sai số (%)	Nồng độ (mg/l)	Sai số (%)	Nồng độ (mg/l)	Sai số (%)	A1 (mg/l)	A2 (mg/l)	B1 (mg/l)	B2 (mg/l)
Cl	0,061	16,413	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	0,142	10,401	0,036	19,685	0,031	19,335	250	350	350	-
Cr	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	0,006	16,667	0,003	11,111	0,011	15,152	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	0,05	0,1	0,5	1
Mn	0,041	5,206	0,061	6,143	0,049	4,810	0,059	7,453	0,022	5,170	0,1	0,2	0,5	1
Fe	1,566	3,117	1,780	4,313	0,411	3,231	0,544	6,447	0,283	2,665	0,5	1	1,5	2
Ni	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	0,004	14,434	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	0,007	9,524	0,001	0,000	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	0,103	3,560	0,109	5,044	0,075	3,883	0,075	6,273	0,079	2,923	0,1	0,2	0,5	1
Zn	0,099	3,716	0,181	4,683	0,087	3,580	0,093	6,511	0,099	2,916	0,5	1,0	1,5	2
As	0,011	5,249	0,021	6,650	0,010	5,973	0,006	12,892	0,007	7,873	0,01	0,02	0,05	0,1
Br	0,101	3,630	0,026	6,281	0,114	3,425	0,164	5,533	0,107	2,690	0,01	0,01	0,01	-

*Chú thích: A<sub>1</sub> - Mục đích cấp nước sinh hoạt (sau khi áp dụng xử lý thông thường), bảo tồn động thực vật thủy sinh; A<sub>2</sub> - Mục đích cấp nước sinh hoạt nhưng phải áp dụng công nghệ xử lý phù hợp hoặc các mục đích sử dụng như loại B<sub>1</sub> và B<sub>2</sub>; B<sub>1</sub> - Mục đích tưới tiêu, thủy lợi hoặc các mục đích sử dụng khác có yêu cầu chất lượng nước tương tự hoặc các mục đích sử dụng như loại B<sub>2</sub>; B<sub>2</sub> - Giao thông thủy và các mục đích khác với yêu cầu nước chất lượng thấp.*

### 3.2. Thảo luận

Từ kết quả phân tích cho thấy hàm lượng các nguyên tố Cl, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, As tại các vị trí khảo sát nằm trong giới hạn cho phép so với quy chuẩn Việt Nam. Tuy nhiên, hàm lượng Br tại các vị trí khảo sát đều vượt quá giới hạn cho phép so với tiêu chuẩn nước uống ở Việt Nam. Brom là kim loại có độc tính cao, ở trạng thái lỏng, nó ăn mòn các mô của cơ thể con người, ở trạng thái khí, nó gây hại cho mắt, cổ họng và vô cùng độc hại cho cơ thể nếu chúng ta hít phải loại khí này. Brom gây hại cho rất nhiều bộ phận cơ thể quan trọng, như gan, thận, phổi và dạ dày. Trong một số trường hợp, nó có thể gây ung thư. Brom là thành phần trong hóa chất nông nghiệp, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, chất khử trùng, xăng dầu và vỏ nhựa của các thiết bị điện tử. Brom trong nước tại các vị trí khảo sát cao là do dòng chất thải nông nghiệp có chứa dư lượng thuốc trừ sâu, chất khử trùng có công thức hóa học CH<sub>3</sub>Br (methyl bromua).

Tại vị trí số 1 và số 2 hàm lượng sắt cao hơn 2 lần. Vì đây là các nguồn nước đổ vào hồ Xuân Hương, chịu ảnh hưởng của các hoạt động nông nghiệp (phân bón, thuốc trừ sâu...), từ rác thải sinh hoạt, bùn cống rãnh. Khi hàm lượng sắt cao sẽ làm cho nước có màu vàng đục kèm mùi hôi tanh.

Tại vị trí số 3 hàm lượng các nguyên tố đều nhỏ hơn so với những vị trí còn lại, vì nơi này là lối ra của hồ Xuân Hương. Tại vị trí số 4 hàm lượng sắt cao hơn tiêu chuẩn cho phép 1,1 lần, vì ở đây nước thoát từ đồi Cù đổ vào. Vị trí số 5 ở giữa hồ là nơi trung hòa của 4 vị trí còn lại nên hàm lượng các nguyên tố tại đây cũng trung hòa giữa các vị trí khảo sát.

### 4. Kết luận

Bằng phương pháp TXRF đã đánh giá định tính và định lượng một số nguyên tố vết của nước tại hồ Xuân Hương Đà Lạt. Từ nghiên cứu này cho thấy nước hồ Xuân Hương đang ở mức ô nhiễm, cụ thể là hàm lượng sắt và brom cao hơn so với tiêu chuẩn cho phép nước uống của Việt Nam. Vì vậy, nếu sử dụng nước hồ Xuân Hương cho mục đích cung cấp nước sinh hoạt là không an toàn. Hàm lượng nguyên tố brom vượt tiêu chuẩn nguyên nhân là do dư lượng hóa chất trong nông nghiệp (thuốc trừ sâu, chất khử trùng) từ các vùng chuyên canh nông nghiệp đổ về hồ. Do vậy cần quy hoạch khu chuyên sản xuất nông nghiệp và có hệ thống xử lý nước trước khi đổ vào hồ đồng thời cần có các biện pháp cải thiện chất lượng nước tại hồ.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Rontgen WC (1898), *Annalen der Physik und Chemie*, Neue Folge, 64, 1
2. John R. Lamarsh, Anthony J. Baratta (2012), *Introduction to Nuclear engineering*, Pearson Education International
3. Wobrauschek P, Strelci C, Kregsamer P, Ladisich W, Rieder R (1996), *J Trace and Microprobe Techn 14* (No. 1), 103
4. Klockenk'ampfer R, von Bohlen A (1992), *J Anal Atom Spectrom 7*, 273
5. Injuk J, Van Grieken R (1995), *Spectrochim Acta B 50* (No. 14), 1787
6. Fresenius J Anal Chem (1994), *Determination of trace elements in small water samples by total reflection X-ray fluorescence 350:135-138*, 2004
7. Đỗ Thanh Thảo (2002), “Ứng dụng kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) xác định các nguyên tố vết trong nước môi trường”, Luận văn thạc sĩ, trường Đại học Đà Lạt
8. Brucker (2018), *S2 PICOFOX<sup>TM</sup>*, TXRF spectrometer element analysis user manual
9. Phạm Thị Hoàng Hà (2001), “Xác định Arsen trong nước môi trường bằng kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X”, Luận văn thạc sĩ, trường Đại học Đà Lạt
10. Hoàng Bình (2018), “Lâm Đồng: Ô nhiễm tại các hồ lắng trung tâm TP. Đà Lạt”, <http://www.moitruongvadothi.vn/moi-truong/lam-dong-o-nhiem-tai-cac-ho-lang-trung-tam-tp-da-lat-a34728.html>, (truy cập ngày 15/02/2019)
11. Huỳnh Ngọc Minh (2017), “Đà Lạt: Đã khắc phục tình trạng ô nhiễm nguồn nước ở Gofft Valley”, <http://baolamdong.vn/toasoan-bandoc/201702/da-lat-da-khac-phuc-tinh-trang-o-nhiem-nguon-nuoc-o-golf-valley-2782037/>, (truy cập ngày 25/02/2019)
12. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt” - QCVN 08-MT:2015/BTNMT

**APPLICATION OF TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE IN ANALYZING TRACE ELEMENTS IN XUAN HUONG LAKE WATER****ABSTRACT**

*Nowadays, in line with the development of science and technology, municipalization, and industrialization, the utilization of more and more pesticides and fertilizer in agriculture has contaminated water and air. This paper analyses, evaluates the concentration of trace elements in Xuan Huong lake water. By using Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) method, the result shows that water in Xuan Huong Lake contains some elements such as Ion, Bromine that higher concentration than Vietnamese drinking water standard.*

**Keywords:** TXRF, trace element, Xuan Huong lake

(Received: 10/4/2019, Revised: 1/5/2019, Accepted for publication: 13/5/2019)