

PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP CHUẨN NỘI TRONG PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT NEUTRON TẠI Lò PHẢN ỨNG HẠT NHÂN ĐÀ LẠT

Trần Tuấn Anh¹
Hồ Văn Doanh¹
Trịnh Văn Cường¹
Nguyễn Thị Thọ¹
Nguyễn Duy Quang¹
Trần Quang Thiện¹
Hồ Mạnh Dũng²

TÓM TẮT

Phương pháp chuẩn hóa k₀-INAA đã được phát triển và ứng dụng trong phân tích mẫu địa chất, sinh học và môi trường tại lò phản ứng Đà Lạt. Nhằm nâng cao năng lực và đa dạng hóa phân tích, phương pháp chuẩn nội INAA (IM-NAA) đã được nghiên cứu để xác định hàm lượng nguyên tố trong các mẫu hình học không chuẩn. Phương pháp này sử dụng một nguyên tố hiện diện trong mẫu để làm chuẩn nội. Hiệu suất ghi của đầu dò với hình học đo không chuẩn được xác định tương đối bằng cách đo các tia gamma của các hạt nhân có mặt trong mẫu. Phép đo này cho phép hiệu chỉnh hiệu ứng tự che chắn gamma trong mẫu và thăng giáng thông lượng neutron trong quá trình chiếu mẫu trong lò phản ứng. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng 03 mẫu chuẩn SMELS III, Montana II Soil (SRM 2711a) và Brick Clay (SRM 679) để tiến hành phân tích hàm lượng nhằm kiểm tra tính hiệu lực của phương pháp. Độ chính xác của phương pháp được đánh giá thông qua giá trị z-score và độ lệch chuẩn tương đối. Phương pháp IM-NAA bước đầu được áp dụng trong phân tích hàm lượng nguyên tố của một số mẫu gạch cổ khu di tích Cát Tiên.

Từ khóa: *phương pháp chuẩn nội, IM-NAA, hình học không chuẩn, lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt*

1. Đặt vấn đề

Kỹ thuật phân tích kích hoạt sử dụng phương pháp chuẩn hóa k₀-INAA đã được phát triển và ứng dụng thành công trong phân tích định lượng thành phần nguyên tố trong các đối tượng mẫu khác nhau. Phương pháp này sử dụng một chuẩn đơn (thường là ¹⁹⁷Au) được chiếu đồng thời với mẫu phân tích để kiểm soát thông lượng neutron trong quá trình chiếu xạ và hằng số hạt nhân k₀. Bên cạnh đó hệ số lệch phổ α và tỷ số thông lượng neutron nhiệt và trên nhiệt f cần phải được xác định chính xác tại vị trí chiếu. Ngoài ra một tham số quan

trọng trong phương pháp này là hiệu suất ghi của đầu dò. Với các loại mẫu hình học chuẩn như dạng lá mỏng hoặc hình trụ thì hiệu suất ghi có thể được xác định chính xác thông qua các bộ nguồn chuẩn gamma. Tuy nhiên đối với các mẫu có hình học không chuẩn và có bề dày thì việc xác định hiệu suất ghi và hiệu chỉnh suy giảm thông lượng neutron bên trong mẫu gặp nhiều khó khăn.

Trước bài toán đặt ra cho hình học mẫu lớn và không phá hủy mẫu, phương pháp chuẩn nội IM-NAA đã được đề xuất [1]. Phương pháp này dựa trên cơ sở xác định các đường cong

¹Viện Nghiên cứu hạt nhân

Email: ttanhfr@yahoo.com

²Trung tâm hạt nhân thành phố Hồ Chí Minh

hiệu suất tương đối của các nguyên tố hiện diện trong mẫu, từ đó lập tỷ số đường cong hiệu suất tương đối và quy về một đường cong hiệu suất ghi tương đối duy nhất, đường cong này đã bao gồm các hiệu ứng suy giảm cường độ gamma trong mẫu (hiệu ứng hấp thụ gamma trong mẫu). Đây là ưu điểm của phương pháp IM-NAA. Một ưu điểm khác là phương pháp này sử dụng một nguyên tố hiện diện trong mẫu làm nguyên tố chuẩn (chuẩn nội) và tỷ số hàm lượng tương đối của các nguyên tố khác nhau trong mẫu đối với chuẩn nội được xác định, chính vì sử dụng nguyên tố hiện diện trong mẫu, nên nguyên tố được chọn làm chuẩn thì cùng điều chiếu với các nguyên tố trong mẫu, do đó suy giảm thông lượng trong mẫu do hiệu ứng tự che chắn neutron có thể được loại bỏ [2,3]. Phương pháp này rất có ý nghĩa trong việc định tính và định lượng các nguyên tố trong các mẫu khảo cổ học, có giá trị về lịch sử, bảo tồn giá trị lịch sử của mẫu, hoặc đối với các mẫu có hình học lớn. Báo cáo này trình bày một số kết quả nghiên cứu phương pháp chuẩn nội IM-NAA trong việc xác định hàm lượng nguyên tố trên một số mẫu chuẩn, qua đó đánh giá khả năng áp dụng phương pháp này tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt.

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị mẫu

Các mẫu chuẩn SMELS III, Montana II Soil, Brick Clay và các mẫu phân tích là các mẫu gạch cổ khu di tích Cát Tiên dạng bột được cân theo các khối lượng khác nhau và đóng trong các lọ (vial) bằng polyetylen nhằm khảo sát hiệu ứng suy giảm gamma và thăng giáng thông

lượng neutron trong mẫu. 03 mẫu gạch cổ có kích thước và hình học không xác định (LS) cũng được chuẩn bị để kiểm tra tính hiệu lực của phương pháp. Kích thước vial và khối lượng mẫu được cho trong bảng 1, bảng 2 và hình 1.

Bảng 1: Kích thước của vial đựng mẫu

Vial	Chiều cao (mm)	Đường kính (mm)	Bề dày (mm)
C1	5	6	1
C2	8	6	8
C3	16	6	8
C4	26	9	11

Bảng 2: Khối lượng các mẫu chuẩn và mẫu phân tích

STT	Loại mẫu	Vial	Mã hóa	Khối lượng (mg)
1	SMELS III	C1	SM-C1	89,49
2	Montana II Soil	C1	MO-C1	110,62
3	Brick Clay	C1	BC-C1	103,25
4		C4	BC-C4	1346,94
5	Gạch CT-G15	C1	KC363-C1	116,74
6		C2	KC363-C2	213,01
7		C3	KC363-C3	461,42
8		C4	KC363-C4	1350,34
9		LS15	KC363-LS	3897,57
10	Gạch CT-G25	C1	KC394-C1	130,75
11		C2	KC394-C2	237,08
12		C3	KC394-C3	559,32
13		C4	KC394-C4	1660,27
14	Gạch CT-G26	LS25	KC394-LS	3366,30
15		C1	KC383-C1	125,14
16		C2	KC383-C2	208,68
17		C3	KC383-C3	450,34
18		C4	KC383-C4	1428,98
19		LS26	KC383-LS	3898,79



Hình 1: Hình dạng lọ đựng mẫu vial và mẫu hình học không xác định (LS)

2.1. Chiếu và đo mẫu

Các mẫu được chiếu 10 giờ tại mâm quay lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt với thông lượng neutron nhiệt tại vị trí chiếu $\phi_{th} = 3,5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, tham số lệch phổ trên nhiệt $\alpha = 0,073$ và tỷ số neutron nhiệt và neutron trên nhiệt $f = 37,3$ [4]. Các mẫu sau khi chiếu, để rã một thời gian thích hợp theo từng nhóm nguyên tố và được đo trên hệ phổ kế gamma sử dụng đầu dò bán dẫn siêu tinh khiết loại GMX-30190 (ORTEC) với hiệu suất ghi tương đối 30% và độ phân giải năng lượng tại 1332,5 keV của ^{60}Co là 2,1 keV. Phổ gamma được thu nhận thông qua chương trình MASTRO.

2.2. Xử lý số liệu

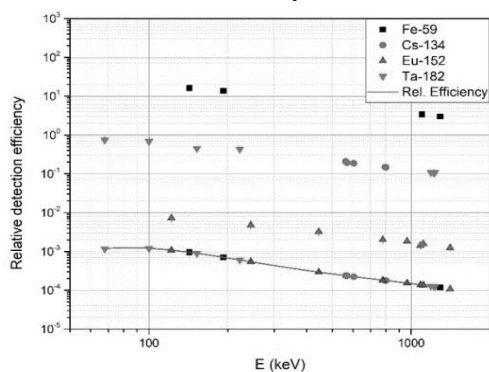
a) Xác định hiệu suất tương đối

Hiệu suất tương đối được xác định bằng cách sử dụng các tia gamma của các hạt nhân hiện diện trong mẫu kích hoạt như ^{59}Fe (142, 192, 1099, 1291 keV), ^{134}Cs (569, 604, 796, 801, 1365 keV), ^{152}Eu (121, 344, 778, 1085, 1408 keV) và, ^{182}Ta (67, 100, 152, 222, 1189, 1221, 1231 keV). Hiệu suất theo năng lượng của mỗi hạt nhân sau đó được chuẩn hóa về một đường cong hiệu suất tương đối trên toàn dải năng lượng từ 67 – 1408 keV và được khớp đa thức theo biểu thức [2,3]:

$$\varepsilon_{\gamma} = \exp\left[\sum_{i=0}^m a_i (\ln E_{\gamma})^i\right] \quad (1)$$

Trong đó a_i là hệ số của hàm đa thức bậc m .

Hình 2 biểu diễn hiệu suất tương đối của mẫu Brick Clay (NIST 679).



Hình 2: Hiệu suất tương đối của đầu dò đo trên mẫu Brick Clay (NIST 679)

b) Xác định hàm lượng nguyên tố

Khi một mẫu đồng nhất được chiếu trong trường neutron, tỷ số hàm lượng ρ của nguyên tố x đối với nguyên tố y được biểu diễn theo công thức [3,3]:

$$\frac{\rho_x}{\rho_y} = \frac{\left((SDC)(f+Q_0(\alpha))\right)_y N_{p_x}(\varepsilon_{\gamma})_y k_{0,Au}(y)}{\left((SDC)(f+Q_0(\alpha))\right)_x N_{p_y}(\varepsilon_{\gamma})_x k_{0,Au}(x)} \quad (2)$$

Trong đó: S là hệ số bão hòa trong quá trình chiếu ($1 - e^{-\lambda t_i}$), D là hệ số rã $e^{-\lambda t_d}$, C là hệ số hiệu chỉnh sự phân rã trong quá trình đo ($1 - e^{-\lambda t_c}$)/ λt_c , λ là hằng số phân rã, và t_i, t_d, t_c là khoảng thời gian chiếu, thời gian rã và thời gian đo mẫu; f là tỷ số giữa thông lượng neutron nhiệt và thông lượng neutron trên nhiệt, $Q_0(\alpha)$ là tỷ số của tích phân cộng hưởng (I_0) và tiết diện neutron nhiệt (σ_0) đã hiệu chỉnh sự lệch phổ neutron trên nhiệt (α); N_p là diện tích đỉnh gamma của hạt nhân quan tâm; ε_γ là hiệu suất ghi của đầu dò và $k_{0,Au}$ là hệ số k_0 đối với ^{197}Au [5].

Một chương trình máy tính có tên IM-DALAT đã được phát triển dựa trên ngôn ngữ lập trình Matlab để tính toán hàm lượng các nguyên tố bằng phương pháp chuẩn nội. Độ tin cậy của chương trình đã được kiểm tra và đánh giá thông qua việc phân tích hàm lượng của các mẫu chuẩn. Scandium (Sc) được sử dụng như nguyên tố chuẩn nội để phân tích thành phần các nguyên tố khác trong mẫu chuẩn và các mẫu phân tích khác. Phương pháp tương đối được sử dụng để xác định hàm lượng tuyệt đối của Sc trong mẫu.

c) Tiêu chí đánh giá kết quả

Trong thực nghiệm này, sử dụng giá trị z -score tại độ tin cậy 95% để đánh giá độ chính xác của phương pháp bằng cách so sánh giá trị hàm lượng thực nghiệm với giá trị chuẩn trong trường hợp có xét đến độ không đảm bảo đo của phương pháp. Giá trị z -score được xác định theo biểu thức [6]:

$$z - score = \frac{|\rho_x - \rho_{ref}|}{\sigma} \quad (3)$$

Trong đó ρ_x và ρ_{ref} là hàm lượng thực nghiệm và hàm lượng chuẩn; σ là độ lệch chuẩn tính từ hàm Horwitz [7].

$$\sigma = \begin{cases} 0.22c & \text{nếu } c < 1.2 \times 10^{-7} \\ 0.02c^{0.8495} & \text{nếu } 1.2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0.138 \\ 0.01c^{0.5} & \text{nếu } c > 0.138 \end{cases}$$

Với c là giá trị chứng nhận hoặc giá trị tham thảo của nguyên tố biểu diễn dưới dạng tỷ số khối lượng không có thứ nguyên ($VD: 1\text{mg/kg} = 10^{-6}$).

Nếu giá trị z -score:

- $|z\text{-score}| < 2,0$ thì kết quả phân tích được chấp nhận.

- $|z\text{-score}| \geq 2,0$ thì kết quả phân tích không được chấp nhận. Mẫu cần được lập danh sách để phân tích lại.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu chuẩn SMELS III và Montana II Soil (SRM 2711a) bằng phương pháp chuẩn nội IM-NAA được cho trong bảng 3 và bảng 4. Hai mẫu chuẩn này có khối lượng <100 mg là khoảng khối lượng thường được sử dụng trong phân tích bằng phương pháp k0-INAA.

Đối với mẫu chuẩn SMELS III, đây là mẫu chuẩn sử dụng để kiểm tra QA/QC và đánh giá, xác định hiệu lực của quy trình phân tích k0-INAA đối với các đồng vị sống dài ($T_{1/2} > 1$ ngày) sử dụng chương trình k0-IAEA [8,9]. Kết quả phân tích trong bảng 3 chỉ ra 14/15 nguyên tố đã được phân tích bằng phương pháp IM-INAA sử dụng Au làm chuẩn nội. Độ lệch tương đối của giá trị hàm lượng phân tích so với giá trị chuẩn <10% ngoại trừ nguyên tố Yb (lệch 12,1%). Các giá trị phân tích đều nằm trong z -score <2,0.

Bảng 3: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu chuẩn SMELS III xác định bằng IM-INAA

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-INAA (mg.kg ⁻¹)	Giá trị chứng nhận (mg.kg ⁻¹)	Độ lệch (%)	z-score
1	Au	0,879 ± 0,071	0,901 ± 0,016	-2,4	-0,15
2	Co	22,4 ± 1,81	24,3 ± 0,33	-7,8	-0,79
3	Cr	92,3 ± 9,06	86,7 ± 0,33	6,5	0,79
4	Cs	19,5 ± 0,83	20,8 ± 0,34	-6,3	-0,62
5	Fe	7777 ± 610	8200 ± 190	-5,2	-1,25
6	In	486 ± 17	462 ± 19	5,2	0,82
7	Sb	48,8 ± 2,1	51,2 ± 1,3	-4,7	-0,53
8	Sc	1,12 ± 0,08	1,14 ± 0,031	-1,8	-0,11
9	Se	140 ± 9	131 ± 6	6,9	0,89
10	Sr	7615 ± 606	8159 ± 200	-6,7	-1,62
11	Th	26,8 ± 1,0	26,2 ± 0,9	2,3	0,23
12	Tm	25,3 ± 5,4	23,3 ± 0,7	8,6	0,86
13	Yb	23,2 ± 1,4	20,7 ± 0,5	12,1	1,19
14	Zn	588 ± 38	618 ± 11	-4,9	-0,80
15	Zr	4532 ± 190	4580 ± 100	-1,0	-0,23

Đối với mẫu chuẩn Montana II Soil SRM 2711a là mẫu chuẩn đất đá, nguyên tố Sc được sử dụng làm chuẩn nội. Hàm lượng của 16 nguyên tố đã được xác định với $|z| \leq 2$ và độ lệch tương đối so với giá trị chuẩn < 10%. Trường hợp giá trị hàm lượng nguyên tố Ba và Ta có $|z| > 2$ và U mặc dù giá trị z-score vẫn đảm bảo ($|z| < 2$) nhưng có độ lệch tương đối cao so với giá trị chứng nhận (>25%) do đó cần được xem xét lại trong quy trình phân tích. Trong thực nghiệm này, các mẫu được chiếu 10 giờ trên mâm quay nên không phân tích các đồng vị sống ngắn của các nguyên tố Al, Ca, Cl, Cu, Mg, Mn,

Bảng 4: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu chuẩn Montana II Soil (SRM 2711a) xác định bằng phương pháp chuẩn nội IM-INAA

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-INAA (mg.kg ⁻¹)	Giá trị chứng nhận (mg.kg ⁻¹)	Độ lệch (%)	z-score	Giá trị phân tích k0-INAA [10] (mg.kg ⁻¹)	Giá trị phân tích ICP-MS [11] (mg.kg ⁻¹)
1	Ba	639 ± 14	730 ± 15	-12,5	-2,10	580 ± 71	760,16 ± 77,74
2	Ce	72,1 ± 10,7	(70 ± 5,9)	3,1	0,36	76 ± 8,27	63,33 ± 5,79
3	Co	9,5 ± 0,5	9,89 ± 0,18	-3,6	-0,35	10 ± 0,16	10,27 ± 1,38

Ti, V ($T_{1/2} \sim$ vài phút đến vài giờ). Bảng 4 trình bày các kết quả phân tích và so sánh với giá trị chuẩn. Lưu ý, giá trị trong dấu ngoặc là giá trị mang tính thông tin hoặc tham khảo của mẫu chuẩn và độ lệch chuẩn của các giá trị này được tính bằng hàm Horwitz. So sánh giá trị hàm lượng nguyên tố xác định bằng phương pháp chuẩn nội IM-INAA và phương pháp k0-INAA [10] cho thấy sai khác giữa 2 phương pháp < 15% ngoại trừ nguyên tố Ta. Tuy nhiên, trong trường hợp này, giá trị hàm lượng Ta trong báo cáo lại phù hợp tốt với giá trị hàm lượng xác định bằng phương pháp ICP-MS [11].

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-INAA (mg.kg ⁻¹)	Giá trị chứng nhận (mg.kg ⁻¹)	Độ lệch (%)	z-score	Giá trị phân tích k0-INAA [10] (mg.kg ⁻¹)	Giá trị phân tích ICP-MS [11] (mg.kg ⁻¹)
4	Cr	47,8 ± 1,8	52,3 ± 2,9	-8,6	-0,98	54 ± 0,58	48,24 ± 1,68
5	Cs	6,37 ± 0,26	6,7 ± 0,2	-5,0	-0,41	6,6 ± 0,38	6,67 ± 0,68
6	Eu	1,03 ± 0,05	1,1 ± 0,2	-6,4	-0,40	1,03 ± 0,12	1,17 ± 0,16
7	Fe%	2,75 ± 0,12	2,82 ± 0,04	-2,4	-0,18	2,87 ± 0,05	-
8	Hf	8,9 ± 0,1	9,2 ± 0,2	-3,3	-0,28	9,4 ± 0,41	-
9	La	37 ± 7	38 ± 1	-2,1	-0,28	37,6 ± 2,53	30,53 ± 3,17
10	Rb	115 ± 10	120 ± 3	-4,2	-0,54	141 ± 15	121,29 ± 12,95
11	Sb	23,9 ± 2,3	23,8 ± 1,4	0,5	0,04	23,9 ± 0,52	23,04 ± 3,52
12	Sc	8,4 ± 0,4	8,5 ± 0,1	-1,2	-0,10	8,49 ± 0,09	10,6 ± 1,47
13	Sm	5,58 ± 0,76	5,93 ± 0,28	-5,9	-0,48	5,87 ± 0,1	5,51 ± 0,31
14	Ta	1,36 ± 0,11	(1 ± 0,2)	35,6	2,25	0,4 ± 0,04	1,48 ± 0,19
15	Th	13,3 ± 0,7	15 ± 1	-11,2	-1,06	15,0 ± 0,83	10,72 ± 1,35
16	U	3,78 ± 0,16	3,01 ± 0,12	25,5	1,89	-	2,77 ± 0,35
17	Yb	3,35 ± 0,32	(3 ± 0,4)	11,5	0,86	3,43 ± 0,24	2,95 ± 0,27
18	Zn	395 ± 54	414 ± 11	-4,6	-0,71	427 ± 44	372,74 ± 96,7

Nhằm khảo sát ảnh hưởng của hiệu ứng tự che chắn neutron và hiệu ứng suy giảm gamma trong mẫu, hai mẫu chuẩn Brick Clay (SRM 679) với khối lượng mẫu khác nhau (mẫu nhỏ 103mg và mẫu lớn 1347mg) được sử dụng để phân tích. Đối với phương pháp k0-INAA truyền thống thì cần thiết phải hiệu chỉnh các hiệu ứng này. Tuy nhiên đối với phương pháp IM-INAA thì việc sử dụng một chuẩn nội và hiệu suất tương đối từ các gamma phát ra từ các hạt nhân hiện diện trong mẫu giải quyết được vấn đề nêu trên. Các giá trị phân tích được cho trong bảng 5. Có nhận xét rằng, sự sai khác giữa hàm lượng nguyên tố của mẫu nhỏ và mẫu lớn

<10%. Điều đó chứng tỏ rằng các hiệu ứng nêu trên có thể được giảm thiểu khi sử dụng phương pháp IM-NAA. So sánh các giá trị phân tích (đối với mẫu lớn) và giá trị chứng nhận cho thấy sai khác <10% trong hầu hết các nguyên tố ngoại trừ nguyên tố Eu và Zn (~17%). Có nhận xét rằng hàm lượng nguyên tố Ta trong bảng 4 và bảng 5 phân tích bằng phương pháp IM-NAA có sự phù hợp tốt đối với giá trị chứng nhận và giá trị phân tích bằng phương pháp ICP-MS [11, 12], trong khi đó giá trị phân tích bằng k0-INAA [10] nhỏ hơn giá trị chứng nhận khoảng 60%, do đó cần thiết phải xem lại quy trình phân tích đối với nguyên tố này.

Bảng 5: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu chuẩn Brick Clay (SRM 679) xác định bằng phương pháp chuẩn nội IM-INAA

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-NAA (mg.kg ⁻¹)		Giá trị chứng nhận (mg.kg ⁻¹)	Bias (%)	z-score (đối với mẫu lớn)	Giá trị phân tích k0-INAA [10] (mg.kg ⁻¹)	Giá trị phân tích ICP-MS [12] (mg.kg ⁻¹)
		Mẫu nhỏ C1 (103mg)	Mẫu lớn C4 (1347mg)					
1	Ba	435 ± 73	409 ± 83	432,2 ± 9,8	-5,4	0,88	369 ± 47	420 ± 40
2	Ce	104 ± 7	95,5 ± 6,3	105 ± 1,2	-9,0	1,24	111 ± 6,76	106 ± 10
3	Co	25 ± 1,1	25,5 ± 1,1	25,7 ± 0,3	-0,8	0,08	26,5 ± 0,4	25,4 ± 2,5
4	Cr	117 ± 8	109 ± 7	109,7 ± 4,9	-0,6	0,08	111 ± 3,84	99 ± 9
5	Cs	9,22 ± 0,75	9,45 ± 0,65	9,6 ± 0,05	-1,6	0,14	8,7 ± 0,4	-
6	Eu	1,58 ± 0,1	1,6 ± 0,06	1,9 ± 0,027	-15,8	1,26	1,74 ± 0,03	-
7	Fe%	8,87 ± 0,31	8,6 ± 0,29	9,05 ± 0,21	-5,0	0,45	9,29 ± 0,3	-
8	Hf	4,45 ± 0,34	4,48 ± 0,29	4,43 ± 0,05	1,1	-0,09	4,2 ± 0,5	4,1 ± 0,5
9	La	51,4 ± 2,4	49,5 ± 2	49,9 ± 0,5	-0,8	0,09	45,5 ± 2,77	-
10	Nd	46,2 ± 11,95	46 ± 12	43,3 ± 2,8	6,2	-0,65	45 ± 3	-
11	Rb	188 ± 15	189 ± 14	189 ± 3	0,0	0,00	184 ± 26	184 ± 15
12	Sc	22,2 ± 0,8	-	22,5 ± 0,2	-1,3	0,13	21,9 ± 2,5	-
13	Ta	1,13 ± 0,16	1,13 ± 0,11	1,21 ± 0,01	-6,6	0,45	0,41 ± 0,05	-
14	Tb	1,14 ± 0,14	1,12 ± 0,07	1,196 ± 0,019	-6,4	0,43	1,14 ± 0,28	-
15	Yb	3,9 ± 0,26	3,77 ± 0,43	3,68 ± 0,04	2,4	-0,18	3,6 ± 0,4	-
16	Zn	133 ± 14	124 ± 8	(150 ± 11)	-17,3	2,71	-	96 ± 10

Từ các kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố trong các mẫu chuẩn có thể thấy tính khả thi của phương pháp chuẩn nội trong việc giải quyết các bài toán về khối lượng và hình học mẫu khác nhau. Trên cơ sở đó, phương pháp này được áp dụng để phân tích thử nghiệm các mẫu thực tế. 03 mẫu gạch cổ khu di tích Cát Tiên (CT-G15, CT-G25 và CT-G26) được chiếu và phân tích hàm lượng nguyên tố. Trong thực nghiệm này, hàm lượng nguyên tố chuẩn nội Sc trong mẫu gạch được xác định bằng phương pháp so sánh tương đối với hàm lượng Sc trong mẫu chuẩn

Brick Clay SRM 679. Các mẫu bột đựng trong vial C1, C2, C3, C4 và mẫu có hình học không xác định (LS) được phân tích bằng phương pháp IM-INAA. Các giá trị phân tích được cho trong bảng 6 đến bảng 8. Tỷ số giữa các giá trị phân tích mẫu dạng bột C1 và mẫu LS được chỉ ra trong Hình 3. Sự khác biệt nhỏ hơn 15%. Điều này cho thấy ưu điểm của phương pháp IM-NAA trong việc giải quyết bài toán phân tích các mẫu có kích thước bất kỳ và các đối tượng mẫu cần được bảo tồn nguyên trạng như các mẫu khảo cổ, mẫu vật chứng hình sự, v.v...

Bảng 6: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu gạch cổ tháp CT-G15

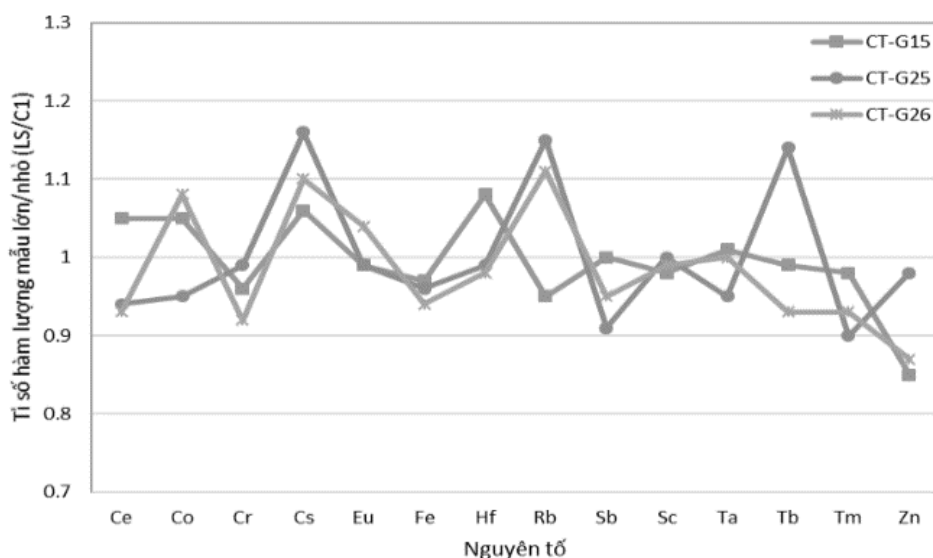
TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-NAA (mg.kg ⁻¹)				
		C1	C2	C3	C4	LS15
1	Ce	90,9 ± 4,3	102 ± 5,5	85,9 ± 3,4	99,8 ± 3,6	95,7 ± 3,6
2	Co	18,9 ± 0,7	18,9 ± 1	19 ± 0,6	18,8 ± 0,6	20 ± 0,6
3	Cr	114 ± 6,8	113 ± 5,9	107 ± 3,5	115 ± 4	110 ± 3,5
4	Cs	13,1 ± 0,9	13,3 ± 1	12,7 ± 0,6	13,8 ± 0,6	13,9 ± 0,5
5	Eu	1,44 ± 0,11	1,46 ± 0,16	1,31 ± 0,07	1,38 ± 0,06	1,43 ± 0,06
6	Fe%	5,11 ± 0,23	5,12 ± 0,20	5,17 ± 0,16	5,03 ± 0,16	4,98 ± 0,16
7	Hf	8,63 ± 0,49	9,11 ± 0,5	8,32 ± 0,31	9,06 ± 0,31	9,36 ± 0,32
8	Rb	140 ± 27	126 ± 12	122 ± 5	130 ± 5	133 ± 6
9	Sb	1,24 ± 0,3	1,9 ± 0,44	1,27 ± 0,12	1,22 ± 0,08	1,25 ± 0,05
10	Sc	19 ± 0,7	18,9 ± 0,8	19 ± 0,6	18,8 ± 0,6	18,8 ± 0,6
11	Ta	1,83 ± 0,2	1,7 ± 0,3	1,75 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,85 ± 0,1
12	Tb	1,09 ± 0,19	1,1 ± 0,16	1,04 ± 0,09	1,06 ± 0,07	1,08 ± 0,06
13	Tm	3,35 ± 0,44	3,55 ± 0,36	3,08 ± 0,16	3,56 ± 0,16	3,29 ± 0,12
14	Zn	116 ± 8,6	116 ± 16,3	110 ± 5,5	106 ± 4,1	99 ± 9

Bảng 7: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu gạch cổ tháp CT-G25

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-NAA (mg.kg ⁻¹)				
		C1	C2	C3	C4	LS25
1	Ce	127 ± 4,4	134 ± 4,7	123 ± 4,1	120 ± 4	120 ± 5,1
2	Co	22,4 ± 0,8	22,3 ± 0,8	22,9 ± 0,7	22,7 ± 0,7	21,3 ± 0,7
3	Cr	125 ± 4,7	130 ± 4,7	128 ± 4	125 ± 3,9	124 ± 5,4
4	Cs	12,3 ± 0,8	12,1 ± 0,7	12,4 ± 0,6	12,4 ± 0,5	14,3 ± 0,6
5	Eu	1,75 ± 0,1	1,68 ± 0,12	1,68 ± 0,07	1,62 ± 0,06	1,74 ± 0,07
6	Fe%	5,58 ± 0,18	5,70 ± 0,18	5,49 ± 0,17	5,53 ± 0,20	5,36 ± 0,17
7	Hf	11,1 ± 0,47	10,8 ± 0,41	10,5 ± 0,34	10,6 ± 0,34	11 ± 0,42
8	Rb	132 ± 8	128 ± 8	130 ± 5	126 ± 4	152 ± 7
9	Sb	1,91 ± 0,23	-	1,56 ± 0,11	1,65 ± 0,08	1,5 ± 0,1
10	Sc	21,1 ± 0,7	21,2 ± 0,7	21,2 ± 0,7	21,2 ± 0,7	21,2 ± 0,7
11	Ta	1,81 ± 0,2	2,19 ± 0,2	2 ± 0,1	2,09 ± 0,1	2,2 ± 0,1
12	Tb	1,22 ± 0,17	1,26 ± 0,18	1,45 ± 0,08	1,36 ± 0,06	1,4 ± 0,1
13	Tm	4,71 ± 0,42	3,46 ± 0,23	3,73 ± 0,17	4,07 ± 0,16	3,36 ± 0,23
14	Zn	134 ± 9,9	136 ± 9,8	128 ± 4,6	130 ± 4,4	132 ± 4,1

Bảng 8: Hàm lượng nguyên tố trong mẫu gạch cổ tháp CT-G26

TT	Nguyên tố	Giá trị phân tích IM-NAA (mg.kg ⁻¹)				
		C1	C2	C3	C4	LS26
1	Ce	99,4 ± 3,7	99,8 ± 3,3	92,9 ± 3,1	92,2 ± 3,1	92,9 ± 3,5
2	Co	16,5 ± 0,7	16,7 ± 0,6	17,8 ± 0,6	16,6 ± 0,5	17,9 ± 0,6
3	Cr	109 ± 4,5	114 ± 3,7	101 ± 3,2	109 ± 3,5	101 ± 3,4
4	Cs	11,1 ± 0,7	11 ± 0,6	12,2 ± 0,5	11,6 ± 0,5	12,3 ± 0,5
5	Eu	1,33 ± 0,11	1,33 ± 0,07	1,36 ± 0,05	1,35 ± 0,06	1,39 ± 0,06
6	Fe%	4,82 ± 0,16	4,73 ± 0,15	4,51 ± 0,14	4,70 ± 0,17	4,56 ± 0,15
7	Hf	8,28 ± 0,39	8,85 ± 0,3	8,28 ± 0,26	8,78 ± 0,28	8,16 ± 0,29
8	Rb	109 ± 9	118 ± 5	105 ± 5	115 ± 5	121 ± 8
9	Sb	1,16 ± 0,06	-	-	-	1,11 ± 0,08
10	Sc	18,4 ± 0,6	18,2 ± 0,6	18,3 ± 0,6	18,1 ± 0,6	18,3 ± 0,6
11	Ta	1,8 ± 0,2	1,77 ± 0,1	1,79 ± 0,1	1,71 ± 0,1	1,81 ± 0,1
12	Tb	1,14 ± 0,15	1,01 ± 0,08	1,09 ± 0,05	1,04 ± 0,05	1,07 ± 0,07
13	Tm	3,18 ± 0,13	3,22 ± 0,17	3,39 ± 0,13	-	2,96 ± 0,13
14	Zn	116 ± 11,7	97,5 ± 5,5	105 ± 6,8	91,8 ± 3,5	102 ± 4,2

**Hình 3:** Tỷ số hàm lượng nguyên tố của mẫu lớn/nhỏ (LS/C1) của các mẫu gạch Cát Tiên

4. Kết luận

Phương pháp chuẩn nội IM-INAA đã được nghiên cứu và bước đầu áp dụng cho phân tích nguyên tố trong các loại mẫu hình học không chuẩn tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt. Ưu điểm của

phương pháp này là có thể sử dụng mẫu có hình học bất kỳ để phân tích, do đó việc chuẩn bị mẫu như nghiền mịn, sấy, cân, đóng gói được giảm thiểu đáng kể. Các hiệu ứng tự che chắn neutron và hấp thụ gamma đối với các mẫu lớn được tự

hiệu chính do sử dụng một nguyên tố hiện diện trong mẫu làm chuẩn và sử dụng các tia gamma phát ra của các hạt nhân để xây dựng đường chuẩn hiệu suất ghi tương đối của đầu dò trong dải năng lượng quan tâm. Vì vậy phương pháp này rất thích hợp với các mẫu đòi hỏi phải giữ nguyên hình dạng mẫu như

mảnh gạch, gốm cổ, hợp kim... Việc áp dụng phương pháp chuẩn nội kết hợp với các phương pháp xử lý thống kê đa biến trong giải quyết các bài toán phân tích thành phần và phân nhóm hứa hẹn sẽ đưa kỹ thuật phân tích hạt nhân phục vụ nhu cầu xã hội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. International Atomic Energy Agency (2018), *Advances in neutron activation analysis of large objects with emphasis on archaeological examples*, IAEA-TECDOC-1838, IAEA, Vienna

2. Nair AGC, Acharya R, Sudarshan K, Gangotra S, Reddy AVR, Manohar SB, Goswami A (2003), *Anal Chem* 75:4868-4874

3. Acharya R, Swain KK, Sudarshan K, Tripathi R, Pujari PK, Reddy AVR (2010), *Nucl Instr Meth A* doi: 10.1016/j.nima.2010.02.056

4. Manh-Dung Ho, Quang-Thien Tran, Van-Doanh Ho, Dong-Vu Cao, Thi-Sy Nguyen (2016), "Quality evaluation of the k₀-standardized neutron activation analysis at the Dalat research reactor", *J Radioanal Nucl Chem* (2016) 309: 135. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4795-4>

5. De Corte, F., Simonits, A., (2003), "Recommended nuclear data for use in the k₀-standardization of neutron activation analysis", *Atomic Data Nucl. Data Tables* 85, 47-67

6. International Atomic Energy Agency (2001), *Quality Aspects of Research Reactor Operations for Instrumental Neutron Activation Analysis*, IAEA-TECDOC-1218, IAEA, Vienna

7. Horwitz W, Albert R (2006), "The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision", *J AOAC Int* 89:1095-1109.

8. M. Rossbach, M. Blaauw (2006), "Progress in the k₀-IAEA program", *Nucl. Instr. and Meth., A* 564, 698-701

9. M. Rossbach, M. Blaauw, M.A. Bacchi, Xilei Lin (2007), "The k₀-IAEA program", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 274, No. 3*, 657-662

10. Cao Đông Vũ và cộng sự (2012), "Nghiên cứu nguồn gốc di vật đất nung khu di tích Cát Tiên bằng phương pháp phân tích hạt nhân và thống kê đa biến", *Đề tài cấp Bộ, Mã số ĐT 01/10/NLNT, Viện Nghiên cứu hạt nhân*

11. Byers, H. L., McHenry, L. J., & Grundl, T. J. (2016), "Forty-Nine Major and Trace Element Concentrations Measured in Soil Reference Materials NIST SRM 2586, 2587, 2709a, 2710a and 2711a Using ICP-MS and Wavelength Dispersive-XRF", *Geostandards and geoanalytical research*, 40(3), 433-445. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2016.00376.x>

12. Scheid, N., Becker, S., Dücking, M., Hampel, G., Volker Kratz, J., Watzke, P., Zauner, S. (2009), "Forensic investigation of brick stones using instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and X-ray fluorescence analysis (XRF)", *Applied Radiation and Isotopes*, 67(12), 2128–2132, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.05.009>

**DEVELOPMENT OF THE INTERNAL STANDARD METHOD
IN NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS AT
THE DALAT RESEARCH REACTOR**

ABSTRACT

The k_0 -standardization INAA method has recently developed and applied in analysis of geological, biological and environmental samples at the Dalat research reactor. To enhance the analytical capability, a k_0 -based internal monostandard INAA method (IM-NAA) has been investigated to determine elemental concentrations in samples of large size and non-standard geometry. In this method, one of the elements present in the sample is used as an internal monostandard and the relative efficiency could be obtained by using γ -rays of the activation products in the sample itself in order to correct the γ -ray self-attenuation and geometrical effects. Three Standard Reference Materials of SMELs III, Montana II Soil (SRM 2711a) and Brick Clay (SRM 679) have been used to validate the method. The accuracy of the method was evaluated by using z-score and % relative standard deviation. The IM-NAA method has been applied to determine the elemental concentrations in the clay bricks at Cat Tien archaeological site.

Keywords: *IM-NAA method, non-standard geometry, Dalat research reactor*

(Received: 22/4/2020, Revised: 11/5/2020, Accepted for publication: 26/5/2020)