

# XÁC ĐỊNH SELEN TRONG CÁC MẪU ĐỊA CHẤT VÀ MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT NOTRON CÓ XỬ LÝ MẪU

*Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Mộng Sinh,  
Nguyễn Giảng, Nguyễn Thanh Tâm*

*Viện nghiên cứu hạt nhân*

*Bùi Duy Cam*

*Trường đại học Tổng hợp Hà Nội*

## I. GIỚI THIỆU

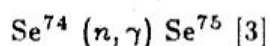
Selen là một nguyên tố có ứng dụng quan trọng trong ngành công nghiệp luyện kim., kỹ thuật bán dẫn và điện tử. Khoa học càng phát triển thì selen càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật hiện đại [1].

Tuy nhiên, đối với cơ thể con người, Selen và các hợp chất của nó là những chất rất độc. Chỉ với một lượng nhỏ Selen trong không khí cũng có thể gây nguy hại cho hệ hô hấp, gây nên chứng đau đầu. Các halogen của Selen gây rối loạn hệ tuần hoàn và hệ thần kinh [1, 2].

Vì vậy, việc thăm dò khai thác chế biến Selen phục vụ cho nền kinh tế Quốc dân cũng như việc đánh giá hàm lượng của nó trong các đối tượng sinh học và môi trường nhằm bảo vệ sức khỏe con người luôn là những vấn đề quan trọng và cần thiết.

Trong công trình này, chúng tôi xây dựng phương pháp phân tích Selen trong các đối tượng môi trường bằng hoạt kích neutron có xử lý mẫu nhằm góp phần hoàn thiện các phương pháp xác định Selen.

Bản chất của phương pháp là do hoạt độ phóng xạ của  $Se^{75}$  sau khi  $Se^{74}$  được kích hoạt trên lò phản ứng, gây ra phản ứng:



$Se^{75}$  có chu kỳ bán hủy  $T_{1/2} = 120$  ngày, năng lượng  $E_{\gamma}$  của Selen được đo trên máy biên độ đa kênh có độ phân giải cao tại các đỉnh năng lượng 136 Kev, 279 Kev và 401 Kev.

Hoạt độ phóng xạ Selen  $Se^{74}$  tỷ lệ thuận với hàm lượng của Selen có trong mẫu.

Phương pháp trên đã được áp dụng để phân tích Selen trong các mẫu địa chất và môi trường ở nước ta.

## II. PHẦN THỰC NGHIỆM

### 1. Hóa chất

- a. Axit nitric PA (D = 1,43).
- b. Axit HCl PA (d = 1,19).

c. Dung dịch Hidrazinclorua 10%.

d. Bột giấy dùng để hấp phụ Selen được chuẩn bị như sau: Cắt vụn 200 gam giấy lọc cho vào cốc dung tích 250 ml, thêm 50 ml nước cường thủy và khuấy mạnh. Để yên sau một giờ cho giấy nát thành dạng sợi mịn; tiến hành lọc và rửa cho đến khi hết axit. Để khô trong không khí, gói lại để dùng nhiều lần.

e. Dung dịch monocloro Iodua:

- Cân 0,279 g  $KIO_3$  hòa tan trong 125 ml nước cất (1)
- Cân 0,178 g KI hòa tan trong 125 ml nước cất (2).

Cho 250 ml HCl đặc vào bình định mức 500 ml, cho tiếp vào dung dịch (1) và (2), lắc đều.

Dùng clorofoc để kiểm tra dung dịch monocloro Iodua. Đưa vào phễu chiết 20 ml dung dịch monocloro Iodua, 10 ml clorofoc lắc mạnh, nếu pha hữu cơ có màu đậm thì thêm vào một giọt  $KIO_3$ , ngược lại nếu pha hữu cơ có màu nhạt thì thêm vào một số giọt KI. Khi pha hữu cơ có màu vàng sáng là được.

f. Dung dịch Selen chuẩn: Chuẩn bị dung dịch Selen có hàm lượng 1 mg/ml từ Selen nguyên chất tinh khiết phân tích [4].

## 2. Dụng cụ

- Phễu chiết dung tích 150 ml.
- Cốc thủy tinh 100 ml, 150 ml, 250ml, 500 ml, 1000 ml.
- Pipet 5 ml, 10 ml, 25 ml.
- Bình định mức 500 ml.
- Micro pipet 5 ÷ 25 microlit.

## 3. Thiết bị

- Máy biên độ đa kênh với detector Ge (Li) có độ phân giải cao.
- Hệ máy tính để đo và sử dụng kết quả.

## 4. Xác định hiệu suất tách

Lấy 5 microlit dung dịch Selen chuẩn có hàm lượng 1 mg/ml đưa lên giấy lọc. Để khô trong không khí, đưa giấy (mẫu) vào túi polyethylene, hàn kín. Cho mẫu vào container nhôm. Chiếu trong 20 giờ tại vị trí mâm quay của lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt với công suất 500 KW. Sau hai tuần kể từ khi dừng lò, lấy mẫu về, cắt túi polyethylene và cho mẫu vào cốc 100 ml. Đo hoạt độ phóng xạ của mẫu trên máy biên độ đa kênh tại đỉnh năng lượng 136 Kev và 264 Kev.

Sau đó cho vào mẫu 10 ml  $HNO_3$  đặc, đun nhẹ trên bình cách thủy 10 phút, thêm vào 1 ml dung dịch Selen 1mg/ml. Lọc mẫu và rửa giấy lọc bằng nước cất nóng tới thể tích 80 ml, đưa vào dung dịch 10 ml monocloro Iodua, 0,5 gam giấy (II. 1. d), 15 ml hidrazinclorua, khuấy mạnh, giữ yên một giờ. Sau đó lọc, rửa kết tủa bằng nước cất nóng, để khô mẫu, ép viên tròn rồi cho vào cốc dung tích 100 ml. Đo hoạt độ phóng xạ của Selen tại đỉnh năng lượng 136 Kev và 264 Kev. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

## 5. Phương pháp xác định Selen

### a. Quy trình:

- Đối với các mẫu địa chất: cân 0,5 gam mẫu đã được nghiền mịn cho vào túi polyethylene,

hàn kín. Lấy 5 microlit dung dịch Selen chuẩn 1 mg/ml tẩm trên giấy, để khô trong không khí và sau đó cho chuẩn vào túi polyethylene, hàn kín.

Chiếu đồng thời mẫu và chuẩn trên lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt công suất 500 KW với thời gian chiếu là 20 giờ. Sau hai tuần kể từ khi dừng lò, cho mẫu và chuẩn vào hai cốc. Cho vào mỗi cốc 25 ml HNO<sub>3</sub> đặc, khuấy đều và để yên một giờ, sau đó đun nhẹ trên bình cách thủy cho tới khi dung dịch còn khoảng 5 ml rồi cho vào mỗi cốc một ml dung dịch Selen 1 mg/ml, 40 ml nước nóng. Lọc mẫu và chuẩn. Dùng nước nóng lọc cặn không tan, sao cho tổng thể tích khoảng 80 ml. Thêm vào mỗi cốc 10 ml monocloro Iodua, 0,5 gam giấy hấp phụ, 15 ml hidrazinclorua, khuấy mạnh giữ yên trong một giờ, sau đó tiến hành lọc, rửa giấy có mẫu bằng nước cất nóng, để khô trong không khí, ép viên tròn cho vào hai cốc, đo hoạt độ phóng xạ của mẫu và chuẩn trên máy biên độ đa kênh tại đỉnh năng lượng 264 Kev.

- Đối với mẫu nước: Đưa vào cốc dung tích 1 lít, 500 ml mẫu, thêm vào từng giọt NaOH cho tới khi pH = 8 ÷ 9, làm bay hơi mẫu tới thể tích còn khoảng 80 ml. Lấy ra, để yên cho tới khi nhiệt độ của mẫu còn 40° ÷ 50°C, cho vào mẫu từng giọt HNO<sub>3</sub> đặc, khuấy đều cho tới khi mẫu ngừng sủi bọt, cho tiếp 5 ml nước cất nóng. Thêm vào nước lọc 10 ml monocloro Iodua, 0,5 gam giấy hấp phụ, 15 ml hidrazinclorua 10%, khuấy mạnh trong 5 phút, giữ yên trong một giờ, sau đó tiến hành lọc mẫu và rửa bằng nước cất nóng. Sấy mẫu ở nhiệt độ 40°C, sau đó ép viên đóng gói trong túi polyethylene, hàn kín.

Chuẩn là 1 microlit được tẩm trên giấy, sau đó cho vào túi polyethylene, hàn kín.

Chuẩn và mẫu được chiếu đồng thời trên lò phản ứng trong 20 giờ. Sau hai tuần, lấy mẫu và chuẩn ra. Chuẩn được xử lý như (II.4), sau đó mẫu và chuẩn được đo trên máy biên độ đa kênh tại đỉnh năng lượng 246 Kev.

b. Áp dụng quy trình để phân tích mẫu thực tế:

Chúng tôi đã áp dụng quy trình trên để phân tích mẫu chuẩn quốc tế (Soil - 7) một số mẫu quảng, mẫu nước vùng Tây nguyên và một số vùng khác. Kết quả được trình bày ở bảng 2 và 3.

### III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Bảng 1. Kết quả xác định hiệu suất tách Selen

Tên mẫu	Thời gian đo (giờ)	Diện tích đo tại năng lượng		Hiệu suất tách
		136	264	
1	300	975	514	91,48% tại 136 Kev
2	300	892	471	91,63% tại 264 Kev

Mẫu 1: Kết quả đo chuẩn trực tiếp sau khi chiếu hai tuần.

Mẫu 2: Kết quả đo chuẩn sau khi xử lý mẫu.

Kết quả nhận được cho thấy: dùng hidrazinclorua để khử Selen trong dung dịch về Selen nguyên tố khi có mặt hệ xúc tác monocloro Iodua rất định lượng. Hiệu suất tách khá cao và ổn định. Nếu chiếu chuẩn và mẫu cùng thời gian và xử lý cùng điều kiện thì phép xác định đạt độ chính xác cao.

**Bảng 2. Kết quả xác định Selen trong mẫu chuẩn quốc tế Soil - 7 và một số mẫu quặng vùng Tây Nguyên**

STT	Tên mẫu	Lượng cân	Thời gian đo (giây)	Diện tích Se <sup>75</sup> tại 264 Kev	Hàm lượng (PPm)	
1	Chuẩn	5 $\mu$ g	500	743		
2	Soil-7	0,4652g	3000	324	0,36 (*)	
3	Quặng vùng Banmethuôt	a	0,3216g	500	817	16,95
		b	0,4025g	500	1712	28,39
		c	0,4095g	500	2047	33,36
4	Quặng vùng Lâm đồng	a	0,5125g	1000	401	2,61
		b	0,6021g	1000	375	2,07

(\*) Hàm lượng của Selen trong mẫu chuẩn Soil-7 = 0,4 ppm

Kết quả nhận được khi xác định mẫu chuẩn quốc tế cho thấy tính đúng đắn của phương pháp. Hiệu suất tách phù hợp với số liệu thí nghiệm, điều đó cho phép khẳng định kết quả phân tích các mẫu Selen là chính xác.

**Bảng 3. Kết quả xác định Selen trong một số mẫu nước ở các vùng khác nhau**

STT	Tên mẫu	Khối lượng	Thời gian đo (giây)	Diện tích Se <sup>75</sup> tại 264 Kev	Hàm lượng ( $\mu$ g/lit)
1	Nước Việt Trì	500 ml	1500	2335	9,60
2	Nước Lai Châu	500 ml	1500	207	0,80
3	Nước Nha Trang	500 ml	1500	616	2,60
4	Nước Lâm Đồng	500 ml	3000	389	0,60
5	Chuẩn	1,0 $\mu$ g	1500	485	

Khi cô mẫu, dùng NaOH tạo pH = 8 ÷ 9 với mục đích đưa Selen thành dạng muối trong môi trường kiềm. Selen sẽ không bị mất trong quá trình bay hơi mẫu.

Kết quả cho thấy trong mẫu nước vùng Việt Trì, Vĩnh Phú, hàm lượng Selen cao hơn. Điều đó có thể liên quan đến hoạt động công nghiệp trên địa bàn (sản xuất axit sunfuaric từ quặng pyrit có chứa Selen. Tại Nha Trang hàm lượng Selen cao hơn từ 3 đến 4 lần so với mẫu lấy ở Lai Châu và Lâm Đồng, điều này có thể giải thích là trong mẫu nước biển, Selen có hàm lượng cao hơn.

Do khuôn khổ bài báo có hạn, chúng tôi chỉ dẫn ra một số số liệu điển hình trong hàng trăm mẫu mà chúng tôi đã xác định được. Tuy nhiên, các kết quả trên cho phép khẳng định độ tin cậy của phương pháp phân tích.

## IV. KẾT LUẬN

Phương pháp xác định Selen trong quặng và nước môi trường bằng kích hoạt neutron có xử lý mẫu cho độ nhạy cao  $10^{-7}$  g/g (đối với mẫu rắn)  $5 \cdot 10^{-7}$  g/g (đối với mẫu nước). Quy trình phân tích đơn giản, hóa chất, dụng cụ rẻ tiền, có thể xử lý để xác định 10 mẫu/ngày (sau khi đã chiếu xạ).

Có thể sử dụng phương pháp trên để phân tích Selen trong đối tượng theo yêu cầu được đặt ra.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. I. Nazareko: A. N. Ermakov, Analiticheskaia khimia Selena i tellura 16-18, izdachenstvo "Nauka" Moskva (1971).
2. N. Howell Furman, Standard method of chemical analysis, volume one, 925-949, printed in USA (1962).
3. W. Seelmann - Eggbert; G. Ptenig, H - Munzel, Chart of the Nuclides (1981).
4. I. U. Lure, Analiticheskaia khimia promislennil stoichnuik vod, 196-197. Moskva "khimia" (1984).

## DETERMINATION OF SELENIUM IN GEOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SAMPLES BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

*Nguyen Ngoc Tuan, Nguyen Mong Sinh  
Nguyen Giang, Nguyen Thanh Tam  
Institute of nuclear research  
Bui Duy Cam  
Hanoi University*

Radiochemical neutron activation analysis (RNAA) for the determination of Selenium in geological and environmental water samples has been developed.

Selenium (VI) in solution was reduced to Selenium element by monochloroiodide and hydrazinechloride system.

After filter, a containing of Se Samples was irradiated in Dalat nuclear research reactor and the activities of  $Se^{75}$  has been measured.

Detection limit of Selenium by this method was about 0.1 microgram/gram (dry) and 0.5 microgam/lit.

The method has been applied to analyze selected samples.