

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHA LOÃNG ĐỒNG VỊ KẾT HỢP KHỐI PHỔ
PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG (ID-ICP-MS) ĐỂ XÁC ĐỊNH TỶ LỆ
ĐỒNG VỊ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ TRONG MẪU NƯỚC KHOAN DẦU KHÍ**

Đến tòa soạn 2-8-2019

Nguyễn Thị Kim Dung

Trung tâm phân tích Viện Công nghệ xạ hiếm

Thái Thị Thu Thủy

Khoa Hóa, Đại học Khoa Học Tự Nhiên

SUMMARY

**STUDY ON THE ISOTOPE DILUTION –INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
MASS SPECTROMETRY (ID-ICP-MS) FOR DETERMINING $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ISOTOPIC
RATIO IN PETROLEUM DRILLHOLES WATER SAMPLES**

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio is one of the useful tools that can authenticate the original source of the natural products from the earth-created and/or geological processes. However, the effect of the interferences such as thickness of sample matrix or isotopic signal of ^{87}Rb might cause the low precision of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determination using quadrupole inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS). With the assistance of the isotope dilution technique using enriched ^{86}Sr isotope standard solution for the control of separation process, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio was successfully determined using ICP-MS together with the signal correction by a strontium isotopic ratio standard reference material (NIST SRM 987). The proposed analytical procedure can thus be applied for the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio in the petroleum drillholes water samples with the acceptable precision and the relatively high accuracy.

Key words: *$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio, petroleum drillholes water, ID-ICP-MS*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong tự nhiên, stronti có 4 đồng vị bền ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,0%) và ^{88}Sr (82,58%), trong đó ^{87}Sr là đồng vị bền sinh ra từ sự phân rã phóng xạ β của ^{87}Rb : $^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Sr} + \beta^-$ (với thời gian bán rã $t_{1/2}$ của Rb là $4,88.10^{10}$ năm)[1]. Trong đá kiến tạo, thành phần ^{87}Rb thường cao nên hàm lượng ^{87}Sr cũng cao, do đó tỷ số $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong nước cổ (nước nguyên sinh) tại các tầng dầu khí cũng sẽ cao hơn so với nước bơm ép từ nước biển bề mặt [2]. Tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong khoáng vật và đá dao động từ khoảng 0,7 đến lớn hơn 4,0 trong khi tổng hàm lượng Sr hòa tan trung bình

trong nước biển khoảng 8 mg/L [3]. Tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ít biến động trong nước đại dương và bằng 0,7092, nhưng trong các giếng dầu có giá trị trong khoảng 0,707 – 0,730 [4]. Dựa vào mối tương quan giữa tổng hàm lượng strontium hòa tan trong nước và tỷ số đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong mẫu thu được, có thể nhận biết nguồn gốc nước trong các tầng dầu khí [2,5], từ đó đánh giá được trữ lượng dầu có thể khai thác [2].

Tỷ lệ đồng vị của nhiều nguyên tố thường được xác định bằng phổ khối ion hóa nhiệt (TIMS), hoặc phổ khối ion hóa thứ cấp (SIMS) với độ chính xác cao [6]. Phổ khối plasma ICP-

MS (dạng tứ cực-quadrupole hay đa đầu thu-multi-collector) cũng được các nhà nghiên cứu lựa chọn sử dụng thay thế hai phương pháp trên do thời gian phân tích nhanh, thao tác vận hành thiết bị tương đối đơn giản và giá thành mẫu phân tích không cao, nhưng ảnh hưởng của nền mẫu và sự trùng khối tại vị trí đồng vị cần phân tích phải loại trừ [5,7]. Việc loại trừ ảnh hưởng nền mẫu do sự có mặt của đa lượng các cation kim loại kiềm, kiềm thổ trong nước biển (đại diện là Ca) và ảnh hưởng trùng khối của ^{87}Rb được thực hiện thành công trên hệ hai cột sắc ký trao đổi anion và cation [8].

Để kiểm soát quá trình sắc ký tách loại các nguyên tố đa lượng trong nền mẫu và sau đó tách Rb khỏi Sr, kỹ thuật pha loãng đồng vị đã được sử dụng. Đây là một trong những kỹ thuật rất hữu hiệu [9] để đánh giá độ thu hồi và độ đúng của phương pháp phân tích, đặc biệt đối với việc phân tích vết đồng vị/nguyên tố [10].

Trong bài báo này, kết quả nghiên cứu phương pháp pha loãng đồng vị kết hợp ICP-MS dùng đồng vị giàu ^{86}Sr để xác định tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ có mặt trong mẫu sau khi tách loại các yếu tố ảnh hưởng sẽ được trình bày. Phương pháp phân tích sau đó đã được ứng dụng để xác định định tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong một số mẫu nước khoan dầu khí.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

Thiết bị khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP-MS (Model 7500a-Agilent); Hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích: axit HNO_3 65% (Merck, CHLB Đức), các dung dịch chuẩn Ca, Sr, Rb (1000mg/l, Merck, CHLB Đức) dùng cho ICP-MS; mẫu chuẩn tỉ lệ đồng vị stronti SRM 987 (Carbonat Stronti- SrCO_3 NIST (USA)); Dung dịch chuẩn đồng vị ^{86}Sr được làm giàu (97,02 %); nước cất tinh khiết (điện trở 18 $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$), nhựa trao đổi cationit Bio-Rad AG50W-X8 (200-400mesh) và nhựa trao đổi anionit Bio-Rad AG1W-X8 (200-400mesh). Hóa chất được chuẩn bị và thực nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Mẫu sau khi thu thập được lọc để tách loại cặn lơ lửng và cặn dầu (nếu có), được pha loãng và axit hóa để phân tích bán định lượng toàn bộ thành phần các cation hòa tan. Tiến hành tách loại Ca ra khỏi Rb và Sr trên cột nhựa trao đổi anionit, và tách Rb ra khỏi Sr trên cột cationit [8]. Sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị với dung dịch chuẩn đồng vị giàu ^{86}Sr để xác định tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong các phân đoạn tách từ mẫu nước khoan dầu khí bằng thiết bị ICP-MS.

Các thông số của thiết bị sau khi khảo sát tối ưu được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Thông số vận hành thiết bị ICP-MS

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công suất RF	1450W	Áp suất phân tích	3.10^{-4} - 2.10^{-3} Pa
RF Matching	1,45V	Lưu lượng nước làm mát	2,4 L/phút
Thời gian hút mẫu	90 s	Nhiệt độ buồng phun mẫu	2°C
Tốc độ hút mẫu	0,1 mL/phút	Xử lý dữ liệu:	
Chiều sâu mẫu	6,4 mm	Dạng phổ	3 điểm
Lưu lượng khí plasma	15L/phút	Thời gian tích phân	1,0 s
Lưu lượng khí mang	1,2 L/phút	Đo lặp lại tại 1 điểm	3

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát nền mẫu nước lỗ khoan dầu khí

Để tìm hiểu chính xác hơn về các nguyên tố có thể gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích tỷ lệ

đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, một mẫu nước lỗ khoan dầu khí được tiến hành định lượng, kết quả được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Thành phần kim loại một mẫu nước lỗ khoan dầu khí

STT	Ng.tố	Hàm lượng (µg/l)	STT	Ng.tố	Hàm lượng (µg/l)
1	Li	80,6	10	As	4,16
2	Be	0,15	11	Sr	6614,0
3	Mg	3133,3	12	Rb	282,9
4	K	28002	13	Ag	0,008
5	Ca	134452	14	Cd	7,46
6	Mn	41,1	15	Cs	0,07
7	Fe	2,49	16	Ba	72,6
8	Co	6,18	17	Hg	0,03
9	Ni	1,22	18	Pb	2,46

Kết quả phân tích thành phần mẫu cho thấy hàm lượng Ca, Mg và các nguyên tố kim loại kiềm khá cao tạo nên nền muối gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích trực tiếp tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Do đó, việc loại trừ ảnh hưởng nền mẫu là cần thiết. Bên cạnh đó, hàm lượng Rb trong mẫu tuy không lớn nhưng sự trùng khối của ^{87}Rb (chiếm 27,83% phân bố đồng vị) đến số khối ^{87}Sr cần phân tích làm độ chính xác của phép đo giảm đi, bắt buộc phải loại trừ ảnh hưởng này. Hàm lượng tạp chất kim loại khác khá nhỏ, hầu như không ảnh hưởng đến tín hiệu phân tích tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Vì vậy, việc định lượng chính xác tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ có trong nền mẫu nước biển hoặc nước lỗ khoan dầu khí, nước chiết từ đá dầu chỉ thực hiện được khi áp dụng quy trình tách các kim loại nền và Rb ra khỏi Sr trước khi phân tích bằng phương pháp ICP-MS [8].

3.2. Khảo sát lượng đồng vị ^{86}Sr thêm vào mẫu

Để theo dõi quá trình tách sắc ký trao đổi anion loại ảnh hưởng nền mẫu và sau đó là sắc ký trao đổi cation loại Rb, cũng như tính toán hiệu suất tách, kỹ thuật pha loãng đồng vị với dung dịch chuẩn đồng vị ^{86}Sr đã làm giàu đến 97,02% được sử dụng như một tác nhân nội chuẩn. Lượng đồng vị thêm vào đã được khảo sát trên nền dung dịch Sr chuẩn 100 µg/L.

Thành phần đồng vị tự nhiên ^{86}Sr , ^{87}Sr trong mẫu được gọi lần lượt là A_x , B_x . Nồng độ nguyên tố Sr trong mẫu và trong mẫu chuẩn đồng vị lần lượt là C_x , C_s , với thành phần đồng

vị ^{86}Sr , ^{87}Sr trong mẫu chuẩn đồng vị tương ứng lần lượt là A_s , B_s . Tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong mẫu sau khi thêm đồng vị giàu ^{86}Sr được đo trên thiết bị ICP-MS là R. Khối lượng nguyên tử của Sr tự nhiên và trong dung dịch chuẩn đồng vị lần lượt là W_x , W_s . Khi đó tỷ lệ đồng vị trong mẫu sẽ được xác định theo công thức sau.

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{đo}} = \frac{^{87}\text{Sr}_{\text{thêm}} + ^{87}\text{Sr}_{\text{mẫu}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{thêm}} + ^{86}\text{Sr}_{\text{mẫu}}} \quad (1)$$

Trong đó: $A_s = 0,9702$; $B_s = 0,0078$ (thành phần đồng vị của dung dịch chuẩn đồng vị giàu ^{86}Sr); $A_x = 0,0986$; $B_x = 0,07$ (thành phần đồng vị tự nhiên của dung dịch chuẩn Sr); $^{87}\text{Sr}_{\text{thêm}} = B_s \times C_s$; $^{86}\text{Sr}_{\text{thêm}} = A_s \times C_s$; $^{87}\text{Sr}_{\text{mẫu}} = B_x \times C_x$; $^{86}\text{Sr}_{\text{mẫu}} = A_x \times C_x$

$$R_m = \frac{A_x \cdot C_x \cdot W_x + A_s \cdot C_s \cdot W_s}{B_x \cdot C_x \cdot W_x + B_s \cdot C_s \cdot W_s} \quad (2)$$

Trong nghiên cứu này, các giá trị W_x và W_s lần lượt: $W_x = 87,617$; $W_s = 85,958$.

Hiệu suất thu hồi sẽ được tính từ tỉ lệ R_m (thực nghiệm) và R_m (tính theo lý thuyết). Để đánh giá ảnh hưởng của lượng đồng vị ^{86}Sr thêm vào, giá trị $R' = ^{86}\text{Sr}_{\text{thêm}} / \text{Sr}_{\text{tổng}}$ được khảo sát từ 0 đến 0,5. Kết quả thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Khảo sát lượng đồng vị ^{86}Sr thêm trên nền mẫu chuẩn

R'	0	0,05	0,1	0,25	0,5
^{86}Sr thêm ($\mu\text{g/L}$)	0	2,5	5	12,5	25
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(tt)}$	0,7104	0,5697	0,4205	0,3413	0,2456
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(lt)}$	0,7099	0,5867	0,4165	0,2250	0,1299
Hiệu suất thu hồi (%)	100,07	97,10	100,96	151,67	189,13

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(tt)}$: tỷ lệ đo được bằng ICP-MS

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(lt)}$: tỷ lệ tính theo công thức pha loãng đồng vị

Kết quả khảo sát cho thấy nồng độ đồng vị ^{86}Sr cần thêm vào cho phép pha loãng nhỏ hơn 0,1 lần nồng độ stronti tổng trong mẫu chuẩn cho độ thu hồi cao hơn, đạt từ 97,11% đến 100,96% (so với tỷ lệ đồng vị tính theo lý thuyết trong mẫu chuẩn ban đầu). Khi thêm lượng lớn hơn (0,25-0,5 lần), sai số của phương pháp đo là rất lớn (độ thu hồi 151-189%). Trong thực tế, nồng độ đồng vị thêm vào

thường chỉ chiếm tỉ lệ 1/10 giá trị hàm lượng nguyên tố (hoặc đồng vị) cần xác định [8,11].

3.3. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phép đo ICP-MS

Tiến hành chuẩn bị 5 mẫu blank và 5 mẫu chuẩn SRM 987 SrCO_3 100 $\mu\text{g/L}$ và đo trên thiết bị ICP-MS. Ghi nhận tín hiệu stronti tại hai số khối m/Z = 87 và 86. Kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Giá trị LOD, LOQ của phép đo ICP-MS

Đồng vị	I_{std} (số đếm/giây)	I_{blank} (số đếm/giây)	SD_{blank}	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
^{86}Sr	635087,29	8484,86	144,31	0,0068	0,0164
^{87}Sr	467777,53	8338,57	367,07	0,0168	0,0559

Kết quả tính toán cho thấy giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của stronti tại hai đồng vị ^{86}Sr và ^{87}Sr ở mức hàm lượng ppt. Như vậy phương pháp ICP-MS xác định chính xác hàm lượng hai đồng vị ^{86}Sr và ^{87}Sr trong các mẫu có hàm lượng stronti thấp khi không có mặt Rb trong mẫu.

3.4. Đánh giá độ thu hồi và độ chính xác của phương pháp

Đánh giá độ thu hồi được thực hiện trên nền

dung dịch chuẩn. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn stronti 100 $\mu\text{g/L}$, và thêm dung dịch chuẩn đồng vị ^{86}Sr có nồng độ lần lượt là 0-10 $\mu\text{g/L}$. Các dung dịch được tách qua hai cột trao đổi ở điều kiện rửa giải tối ưu [8]. Dung dịch rửa giải từ cột trao đổi cationit được phân tích trên thiết bị ICP-MS. Tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ được hiệu chỉnh theo phương trình hiệu chỉnh đã thiết lập với nền mẫu trắng. Kết quả đánh giá được tóm tắt trong bảng sau.

Bảng 5. Hiệu suất thu hồi Sr của phương pháp (%)

Hàm lượng Sr ($\mu\text{g/L}$)	^{86}Sr thêm ($\mu\text{g/L}$)	$^{87}\text{Sr}_{\text{tổng}}$ ($\mu\text{g/L}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(tt)}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(lt)}$	Hiệu suất (tt/lt)
100	0	7,000	0,72013	0,70994	101,44
100	1	7,0814	0,66695	0,65206	102,28
100	2	7,1628	0,61097	0,60395	101,16
100	5	7,4071	0,50834	0,49846	101,98
100	8	7,6512	0,43883	0,42840	102,43
100	10	7,8142	0,39737	0,39346	100,99

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(tt)}$: tỷ lệ đo được trên ICP-MS

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(lt)}$: tỷ lệ tính theo công thức pha loãng đồng vị

Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất thu hồi của tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nằm trong khoảng 100,99% - 102,43%, phương pháp có độ tin cậy cao dù sử dụng quy trình tách phân đoạn nhiều bước. Do đó, nó phù hợp để áp dụng phân tích tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong các mẫu nước lỗ khoan dầu khí.

Độ lặp lại và độ chính xác của phương pháp được khảo sát qua mẫu chuẩn SRM 987 NIST.

Dung dịch chứa 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ pha từ chuẩn SRM 987 NIST được nạp lên cột theo quy trình tách qua hai cột [8]. Dung dịch rửa giải Sr được thu hồi và đem phân tích bằng ICP-MS. Thí nghiệm được lặp lại ít nhất ba lần. Kết quả khảo sát thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. Khảo sát độ đúng của phép phân tích

Tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chuẩn công nhận	Tỷ lệ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ xác định được	Độ lệch khỏi giá trị chuẩn (%)
0,71034 \pm 0,00026	0,71453 \pm 0,00836	+ 0,59

Độ chính xác tương đối của kết quả phân tích là 99,41% so với giá trị thực của mẫu chuẩn NIST SRM 987. Do sự đóng góp của độ lệch tín hiệu đo từ ICP-MS gây ra sai số từng lần đo, kết quả phân tích đồng vị sẽ chính xác hơn khi sử dụng MC-ICP-MS [12] hay TIMS [13]. Tuy vậy, phương pháp ICP-MS có thể áp dụng

để phân tích tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong mẫu nước khoan dầu khí khi kết hợp sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị và hiệu chỉnh tín hiệu đo bằng mẫu chuẩn SRM.

3.5. Phân tích tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong các mẫu nước khoan dầu khí.

Bảng 7. Kết quả phân tích một số mẫu nước khoan dầu khí

Ký hiệu	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD%	Ký hiệu	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD%
EW01	0,70759 \pm 0,00375	0,53	PW23	0,70683 \pm 0,00410	0,58
EW02	0,70715 \pm 0,00120	0,17	A1	0,70391 \pm 0,00028	0,04
EW03	0,70793 \pm 0,00092	0,13	A2	0,70449 \pm 0,00190	0,27
EW05	0,70734 \pm 0,00552	0,78	A3	0,69916 \pm 0,00105	0,15
EW08	0,70773 \pm 0,00248	0,35	B1	0,70358 \pm 0,00091	0,13
EW16	0,70722 \pm 0,00297	0,42	B2	0,70564 \pm 0,00191	0,27
PW01	0,70669 \pm 0,00339	0,48	B3	0,70118 \pm 0,00084	0,12
PW02	0,70693 \pm 0,00254	0,36	C1	0,70821 \pm 0,00333	0,47
PW03	0,70686 \pm 0,00262	0,37	C2	0,70722 \pm 0,00156	0,22
PW04	0,70639 \pm 0,00445	0,63	D1	0,69997 \pm 0,00609	0,87
PW14	0,70674 \pm 0,00325	0,46	D2	0,70069 \pm 0,00070	0,10
PW17	0,70677 \pm 0,00170	0,24	D3	0,70134 \pm 0,00449	0,64

Kết quả từ bảng trên cho thấy, tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong các mẫu nước khoan dầu khí rất khác nhau ở mẫu khác nhau: các mẫu EW (nước chiết từ đá dầu) nằm trong khoảng 0,70783-0,70793, tỷ lệ này lớn hơn so với các mẫu PW (từ lỗ khoan khai thác dầu) 0,70639 - 0,70693. Dữ liệu này tương đối phù hợp với

những dữ liệu thu được từ nghiên cứu tương tự tại Viện Dầu khí Việt Nam [2]. Các mẫu A, B, C, D (có nguồn gốc từ mỏ dầu Kuwait) cho tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ khác nhau, tuy nhiên có sự tương đồng trong từng nhóm mẫu (đại diện theo các lô mẫu dung dịch nước lỗ khoan).

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu xác định tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ trong mẫu nước khoan dầu khí bằng phương pháp ICP-MS sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị lần đầu tiên được thực hiện trong nước. Quy trình phân tích đề xuất có thể thay thế cho phương pháp TIMS (phải gửi ra nước ngoài) với độ đúng khá cao, độ lặp lại tốt, chi phí phân tích phù hợp. Ngoài việc góp phần đánh giá trữ lượng dầu mỏ, nghiên cứu xác định tỷ lệ đồng vị $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ còn được ứng dụng để xác định nguồn gốc, xuất xứ các sản phẩm nông nghiệp có nguồn gốc tự nhiên như: gạo, rượu, mật ong, các loại quả,...

Lời cảm ơn: Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Dầu khí Việt Nam, Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp (Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam) đã cung cấp mẫu nghiên cứu. Công trình nghiên cứu đã được hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài cấp bộ ĐTCB.09/18/VCNXH.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Chassery, F. E. Grousset, G. Lavaux, and C. R. Quétel, (1998) “ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements on marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 360, pp. 230–234.

[2] Lương Văn Huân, Lê Thị Thu Hương, Hoàng Long, Nguyễn Minh Quý, Võ Thị Tường Hạnh, (2014) “Ứng dụng phương pháp phân tích đồng vị bền ($\delta^{18}\text{O}$ và $\delta^2\text{H}$) và cân bằng tỷ số đồng vị của $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ để xác định nguồn gốc nước đối tượng móng nứt nẻ trong khai thác dầu khí”, *Dầu Khí*, Thăm dò khai thác dầu khí, số 2/2014

[3] E. E. Angino, G. K. Billings, and N. Andersen, (1966) “Observation Variations in the Strontium Concentration of Sea Water” vol. 1, pp. 145–153.

[4] M. E. dos Santos, H. E. L. Palmieri, R. M. Moreira, (2013) “Testing the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio measured by ICP-MS as a tracer for inter-well investigation in oil reservoirs,” *EPJ Web Conf.*, vol. 50, p. 02004.

[5] K. Notsu, H. Wakita, and Y. Nakamura, (1988) “Strontium isotopic composition of oil-field and gas-field waters, Japan” *Appl. Geochemistry*, Vol.3, no.2, pp. 173–176.

[6] F.-Y. Wu, R. H. Mitchell, Q.-L. Li, C. Zhang, Y.-H. Yang, (2017) “Emplacement age and isotopic composition of the Prairie Lake carbonatite complex, Northwestern Ontario, Canada”, *Geol. Mag.* **154** (2), pp. 217–236

[7] T. Nakano, Y. Kajiwara, C.W. Farrell, (1989) “Strontium isotope constraint on the genesis of crude oils, oil-field brines and Kuroko ore deposits from the Green Tuff region of northeastern Japan” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**(10), 2683-2688.

[8] Nguyen Thi Kim Dung, Thai Thi Thu Thuy, (2018) “Study on the removal of interferences for the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio in petroleum drill-hole water samples using isotope dilution – inductively coupled plasma spectrometry”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.8 No.4, pp. ISSN: 1810-5408

[9] C. Pin, S. Joannon, (2001) “Isotope dilution-chemical separation: a powerful combination for high precision analysis at the ultra-trace level using ICP mass spectrometry; example of U and Th determination in silicate rocks” *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 739–743

[10] A.M. Volpe, (1996) “Multi-element Isotope Dilution Analyses Using ICP-MS”, IAEA Technical Book, pp 75-79 (<http://inis.iaea.org>)

[11] V. Martins, M. Babinski, I. Ruiz, K. Sato, S. Souza, R. Hirata, (2008) “Analytical procedures for determining Pb and Sr isotopic compositions in water samples by ID-TIMS”, *Química Nova*, 31-7: 1836-1842.

[12] S. Garcia-Ruiz, M. Moldovan and J.I.G. Alonso, (1998) “Measurement of strontium isotope ratios by MC-ICP-MS after online Rb-Sr ion chromatography separation”, *J. Anal. Chem.*, Vol. 360, 230-234.

[13] P. R. Trincherini, C. Baffi, P. Barbero, E. Pizzoglio, S. Spalla, (2014) “Precise determination of strontium isotope ratios by TIMS to authenticate tomato geographical origin” *Food Chemistry*, Vol 145, 349-355.