



NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG HIỆN TƯỢNG NHIỆT HUỖNH QUANG TRONG VIỆC XÁC ĐỊNH SẢN PHẨM CHIẾU XẠ Ở VIỆT NAM

Nguyễn Duy Sang¹

¹ Khoa Phát triển Nông thôn, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 23/05/2013

Ngày chấp nhận: 24/12/2013

Title:

Research on the application of thermoluminescence phenomenon in determining irradiated products in Vietnam

Từ khóa:

Nhiệt huỳnh quang, phóng xạ, sản phẩm chiếu xạ, liều chiếu

Keywords:

Thermoluminescence, irradiation, product samples, radiation dose

ABSTRACT

Studying thermoluminescence (TL) phenomenon suggests the potential applications of this phenomenon in the radiation field, especially in identifying irradiated product samples in Vietnam. Determining the right radiation dose will help to check the safety of irradiated products in the market and to ensure the health of the consumers. This paper demonstrates the foundation of the irradiated product detection using thermoluminescence equipment in order to give more sufficient assessment on the application of this phenomenon in practice.

TÓM TẮT

Nghiên cứu hiện tượng nhiệt huỳnh quang cho thấy tiềm năng ứng dụng hiện tượng này trong lĩnh vực phóng xạ và đặc biệt là trong việc xác định mẫu chiếu xạ ở Việt Nam. Xác định đúng liều chiếu sẽ kiểm chứng được tính an toàn của sản phẩm chiếu xạ trên thị trường và đảm bảo sức khỏe cho người tiêu dùng. Bài viết này nêu ra cơ sở của việc xác định mẫu chiếu xạ trên thiết bị nhiệt huỳnh quang nhằm đánh giá đầy đủ hơn về khả năng ứng dụng của hiện tượng nhiệt huỳnh quang trên thực tế.

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Chiếu xạ thực phẩm là một trong các công nghệ sử dụng năng lượng của tia phóng xạ có tính bức xạ ion hoá để xử lý thực phẩm nhằm nâng cao chất lượng vệ sinh và an toàn cho sản phẩm. Thực phẩm, nông sản chiếu xạ đã được chứng minh là lành tính và mang lại những lợi ích kinh tế - xã hội to lớn. Tuy nhiên, vấn đề đặt ra là bằng cách nào để nhận biết được sản phẩm đã chiếu xạ hay chưa trong khi mẫu chiếu xạ và không chiếu xạ khi quan sát trực tiếp không khác gì nhau. Xuất phát từ nhu cầu trên, phương pháp nhiệt huỳnh quang TL cần được nghiên cứu và áp dụng.

Trong những năm gần đây, lĩnh vực TL được nhiều nghiên cứu trên thế giới quan tâm do những ứng dụng thực tiễn của nó trong đo liều phóng xạ, định tuổi các cổ vật, xác định khuyết tật xây ra

trong mạng tinh thể. Phương pháp TL áp dụng lên các mẫu và đã phát hiện rằng các mẫu không bị chiếu xạ có các đỉnh phổ TL rất thấp trong khi các mẫu đã chiếu xạ các đỉnh phổ cao và tăng dần theo liều xạ (Correcher *et al.*, 1998). Đây là phát hiện quan trọng trong việc xác định mẫu đã chiếu xạ. Ở Việt Nam, vấn đề này vẫn chưa được quan tâm và hiện chưa có nghiên cứu nào. Hiện tại khu vực phía Nam chỉ có Viện Hạt nhân Đà Lạt và Trung tâm Hạt nhân TP.HCM có đầy đủ máy móc phục vụ nghiên cứu này.

2 GIẢI QUYẾT VẤN ĐỀ

TL là hiện tượng phát ra ánh sáng từ các chất cách điện hoặc chất bán dẫn khi chúng được nung nóng. TL thực chất là sự phát sáng vì nhiệt khi electron bên trong vật hấp thụ năng lượng bức xạ.

Ba yếu tố cần thiết cho việc phát tín hiệu huỳnh quang:

– Đầu tiên, vật liệu bị kích thích nhiệt phải là chất bán dẫn hoặc chất cách điện, vật liệu là kim loại không phát ra tín hiệu TL.

– Thứ hai, vật liệu phải cần thời gian để hấp thụ năng lượng trong suốt quá trình phơi chiếu bức xạ.

– Thứ ba, việc phát tín hiệu TL cần phải được khởi động bằng sự nung nóng vật chất. (Hoang Duc Tam *et al.*, 2009).

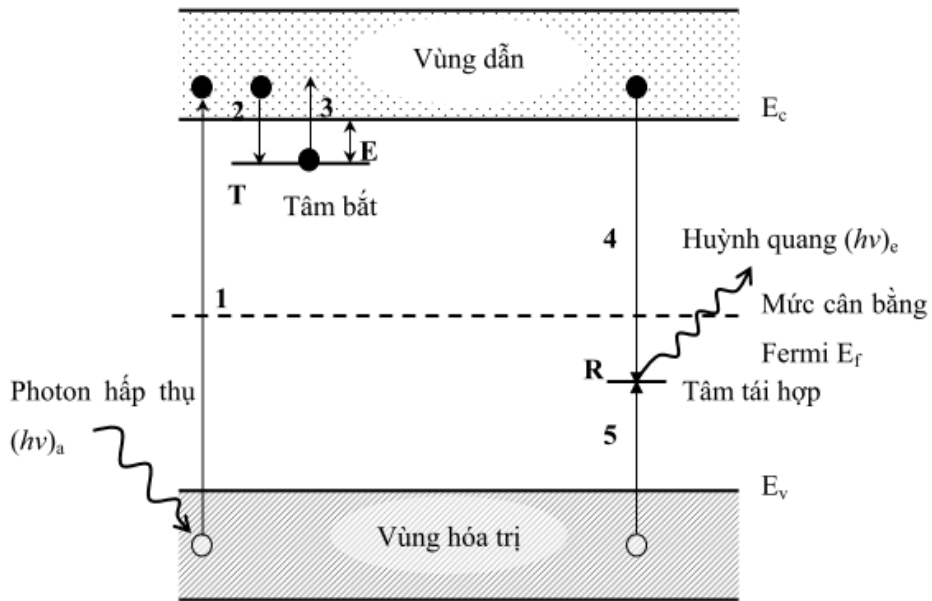
2.1 Mô hình giải thích cơ chế động học TL (McKeever S.W.S, 2000)

2.1.1 Mô hình động học bậc 1 - Mô hình Randall Wilkins

Các quá trình vật lí chi phối hiện tượng TL bắt

nguồn từ sự dịch chuyển của các hạt mang điện (electron và lỗ trống) giữa các mức năng lượng được tạo ra do sự sai khác về mặt cấu trúc tinh thể - các khuyết tật của vật liệu. Hình 1 là sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng đơn giản nhất mô tả hiện tượng TL. Vùng dẫn và vùng hóa trị được tách rời ra bởi vùng cấm. Bẫy nằm trên mức cân bằng Fermi và do vậy nó hoàn toàn trống rỗng trong trạng thái cân bằng (trước khi hấp thụ bức xạ), nó được gọi là thể bẫy electron. Ngược lại, tâm tái hợp nằm bên dưới mức Fermi nên nó được chiếm đầy các electron và được gọi là thể bẫy lỗ trống.

Với năng lượng bức xạ hấp thụ $(hv)_a > E_c - E_v$ (lớn hơn bề rộng vùng cấm) sẽ dẫn đến quá trình ion hóa các electron hóa trị tạo ra các electron tự do trong vùng dẫn và các lỗ trống tự do trong vùng hóa trị (dịch chuyển 1).



Hình 1: Giản đồ năng lượng để giải thích quá trình chuyển mức

Khả năng tái hợp trực tiếp các electron và lỗ trống qua vùng cấm ít xảy ra hơn tái hợp gián tiếp, nhất là đối với chất bán dẫn và chất cách điện có vùng cấm rộng. Vì vậy quá trình tái hợp xảy ra, đầu tiên các lỗ trống bị bẫy ở tâm tái hợp R (dịch chuyển 5). Sự tái hợp diễn ra qua việc hủy các lỗ trống bị bẫy bởi các electron tự do (dịch chuyển 4). Trong mẫu này, nếu sự dịch chuyển tái hợp là do bởi bức xạ thì quá trình này được xem là sự phát huỳnh quang.

Ngoài ra, các electron tự do cũng có thể bị bẫy tại mức T (dịch chuyển 2). Trong trường hợp này, sự tái hợp chỉ có thể xảy ra, nếu electron bị bẫy

thụ đủ năng lượng (E) để quay trở lại vùng dẫn. Thời gian sống của electron và lỗ trống là rất ngắn và nó bị bắt bởi các tâm tương ứng (người ta gọi mẫu lúc này ở trạng thái kích thích). Như vậy, quá trình phát huỳnh quang sẽ có thời gian trị hoàn bằng thời gian của các electron trong bẫy, có phương trình sau:

$$p = \tau^{-1} = s.e^{-\frac{E}{kT}} \tag{1}$$

Ở đây p được định nghĩa là xác suất giải phóng electron khỏi bẫy do tác động nhiệt, s : hệ số tần số thoát có thứ nguyên giây⁻¹. Ý nghĩa vật lí của hệ số này: bẫy bắt được xem như một hố thế được đặc

trung bởi hệ số tần số thoát s , s là tích của tần số va chạm điện tử với vách hồ thế và hệ số phản xạ. Do vậy có thể xem s có độ lớn bằng tần số dao động của mạng tinh thể.

Mô hình Randall Wilkins là mô hình đơn giản nhất mô tả đường cong TL được đưa ra vào năm 1945 trên cơ sở cấu trúc vùng năng lượng (xem Hình 1) dựa trên hai giả thiết cơ bản sau:

- Trong vùng cấm chỉ tồn tại một loại tâm bắt và tâm tái hợp.
- Các electron bị kích thích bởi nhiệt và thoát khỏi tâm bắt chuyển lên vùng dẫn và tái hợp ngay với các lỗ trống trên tâm tái hợp, chúng không bị bắt trở vào các bẫy hoặc tái hợp với các tâm tái hợp.

Như vậy, ta có thể thấy rằng tốc độ giải phóng electron do nhiệt bằng với tốc độ tái hợp. Tốc độ giải phóng electron do nhiệt tỉ lệ với mật độ electron trên bẫy theo thống kê Boltzmann. Phương trình mô tả sự thay đổi mật độ điện tử trên bẫy được viết như sau:

$$\frac{dn}{dt} = (1 - \sigma_R)pn \tag{2}$$

n là mật độ electron trên bẫy, σ_R là xác suất electron bị bắt lại vào bẫy (trong mô hình Randall Wilkins $\sigma_R = 0$). Phương trình (2) vì vậy được viết lại có dạng:

$$\frac{dn}{dt} = nse^{-\frac{E}{kT}} \tag{3}$$

Trong đó: k là hằng số Boltzmann; E là năng lượng kích hoạt của bẫy bắt electron.

Khi nhiệt độ tăng, các electron được giải phóng nhiều hơn và quá trình tái hợp xảy ra làm giảm nồng độ các lỗ trống và làm tăng cường độ TL. Khi các electron bẫy ít dần, tốc độ tái hợp cũng giảm và theo đó cường độ TL cũng giảm theo. Quá trình này tạo ra đỉnh TL đặc trưng. Thông thường, trong các thí nghiệm loại này, nhiệt độ tăng theo hàm tuyến tính của thời gian. Mối quan hệ này được biểu diễn dưới dạng:

$$T = T_0 + \beta t \tag{4}$$

ở đây β là tốc độ gia nhiệt ($= \frac{dT}{dt}$), T_0 là nhiệt độ ban đầu của mẫu. Lấy tích phân từ $t = t_0$,

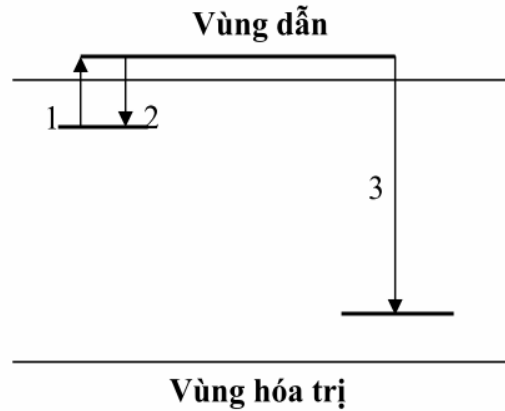
với điều kiện đầu $T = T_0$, $n = n_0$, kết hợp với phương trình (4) cho kết quả:

$$I(T) = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \tag{5}$$

Đây là phương trình mô tả cường độ dòng nhiệt phát quang theo mô hình Randall Wilkins bậc nhất. Đường cong nhiệt phát quang tuân theo cơ chế động học bậc nhất này có tính bất đối xứng: sự suy giảm cường độ nhiệt phát quang ứng với miền nhiệt độ $T > T_{max}$ dốc hơn phần cường độ phát xạ tăng ứng với $T < T_{max}$

2.1.2 Mô hình động học bậc 2 - Mô hình Garlick Gibson

Theo mô hình Garlick Gibson: Các hạt mang điện có thể bị bắt trở lại với xác suất bắt lại bằng xác suất tái hợp. Hình 2 minh họa cho mô hình động học bậc hai. Electron bị kích thích do tác nhân nhiệt độ chuyển lên vùng dẫn (chuyển dịch 1). Chúng có thể tái hợp với lỗ trống trên tâm tái hợp (chuyển dịch 3) kèm theo phát huỳnh quang và có thể bị bắt lại vào tâm bắt (chuyển dịch 2).



Hình 2: Giải đồ mô tả chuyển động bậc hai và tổng quát

Theo mô hình động học này, trong trường hợp đặc biệt, xác suất bắt trở lại bằng xác suất tái hợp, khi đó:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{N} \tag{6}$$

$$\text{Hay } I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' e^{-\frac{E}{kT}} \tag{7}$$

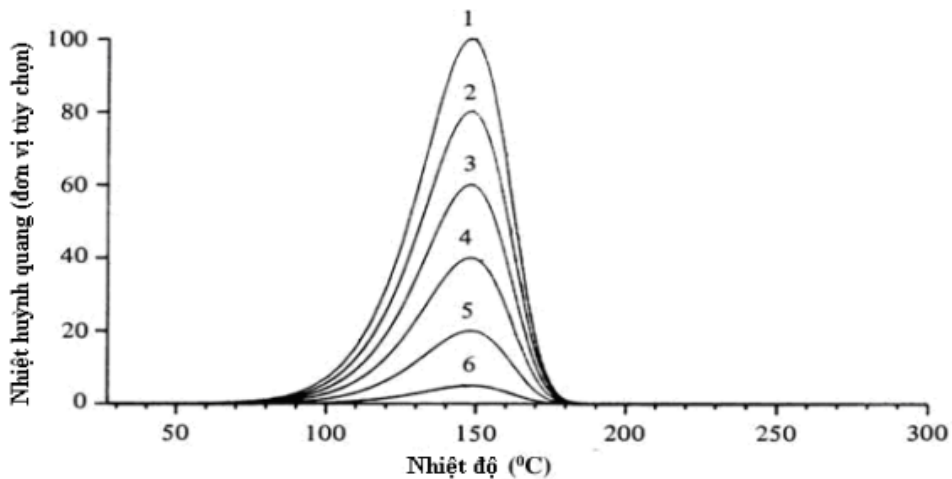
Trong đó N là mật độ bẫy, $s' = \frac{s}{N}$. Nghiệm của phương trình (7) có dạng:

$$I(T) = n_0^2 s' e^{-\frac{E}{kT}} / \left[1 + (n_0 s' / \beta) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^2 \quad (8)$$

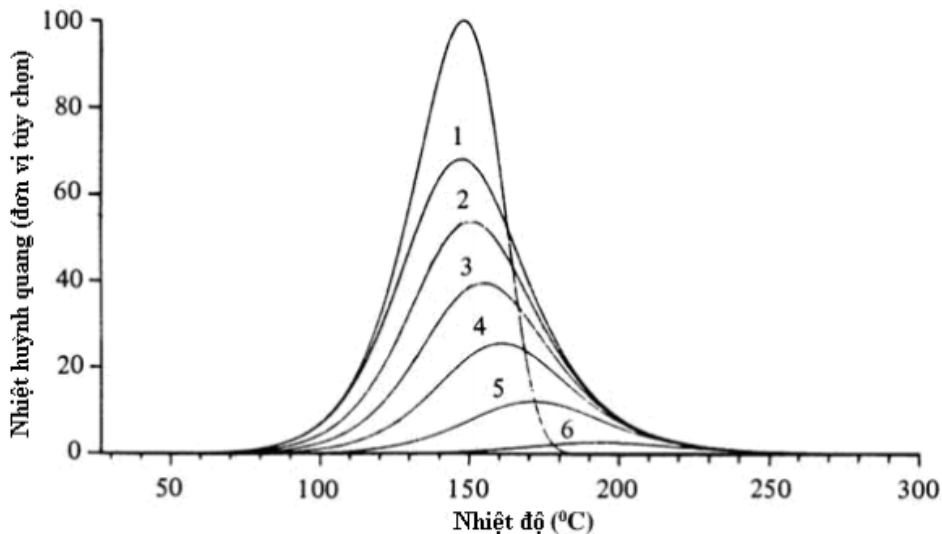
Điều kiện cực đại của biểu thức (8) $\left(\frac{dI}{dT} \right)_{T_{max}} = 0$, từ đây ta có:

$$\left[1 + (n_0 s' / \beta) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] = (2kT_{max} n_0 s' / \beta E) e^{-\frac{E}{kT_{max}}} \quad (9)$$

Từ những phương trình trên, chúng ta có nhận xét như sau: trong biểu thức (9) có sự xuất hiện của n_0 – nồng độ ban đầu của các electron trong các bẫy, điều này có nghĩa rằng vị trí đỉnh nhiệt phát quang T_{max} thay đổi theo nồng độ của các electron trong các bẫy. Khi n_0 nhỏ, vị trí của đỉnh nhiệt phát quang sẽ nằm ở nhiệt độ cao hơn so với khi n_0 lớn (Furetta C. 2003).



Hình 3: Đường cong theo mô hình bậc 1 được tính với $E = 1,0\text{eV}$, $s=10^{10} \text{ s}^{-1}$ và $\beta = 10^0\text{C/phút}$. Đường cong bậc nhất này được tính với nồng độ hạt mang điện ban đầu là: (1): 1,0; (2): 0,8; (3): 0,6; (4): 0,4; (5): 0,2 và (6): 0,05 (đơn vị chung là 10^{22} hạt trên m^3)



Hình 4: Đường cong theo mô hình bậc 2 được tính với $E = 1,0\text{eV}$, $s=10^{10} \text{ s}^{-1}$ và $\beta = 10^0\text{C/phút}$. Đường cong bậc hai này được tính với nồng độ hạt mang điện ban đầu là: (1): 1,0; (2): 0,8; (3): 0,6; (4): 0,4; (5): 0,2 và (6): 0,05 (đơn vị chung là 10^{22} hạt trên m^3)

So sánh các đường cong này trong hai trường hợp sử dụng mô hình bậc nhất và mô hình bậc hai ta thấy rằng các đỉnh TL trong trường hợp bậc nhất không dịch chuyển theo nhiệt độ trong khi ở trường hợp bậc hai, đỉnh TL dịch chuyển về phía nhiệt độ cao khi n_0 càng nhỏ - điều này cho thấy sự phụ thuộc của đỉnh TL theo n_0 . Ngoài ra, các đỉnh TL trong trường hợp bậc hai có tính đối xứng theo trục thẳng đứng tốt hơn so với trong trường hợp bậc nhất.

Như vậy, có thể thấy nếu xác định được lượng TL phát ra thì có thể xác định được liều bức xạ ion hóa đã chiếu lên mẫu. Đây chính là cơ sở của kỹ thuật đo liều bằng phương pháp TL trong việc xác định mẫu đã chiếu xạ.

2.2 Đo tín hiệu TL

2.2.1 Chuẩn bị và xử lý mẫu dùng cho kỹ thuật TL

Mẫu thực phẩm phù hợp cho kỹ thuật TL như các loại thảo mộc, gia vị, rau củ, ngũ cốc, động vật có vỏ và các loại trái cây có chứa khoáng chất silicat. Việc chọn các mẫu thực phẩm cho nghiên cứu TL dựa trên khả năng chia tách liên quan đến thành phần vô cơ của mẫu. Nguyên lý làm việc của thiết bị TL gắn liền với thực nghiệm với việc chuẩn bị mẫu, đo liều hấp thụ, cách ly các thành phần vô cơ và việc chuẩn hóa đo lường TL.

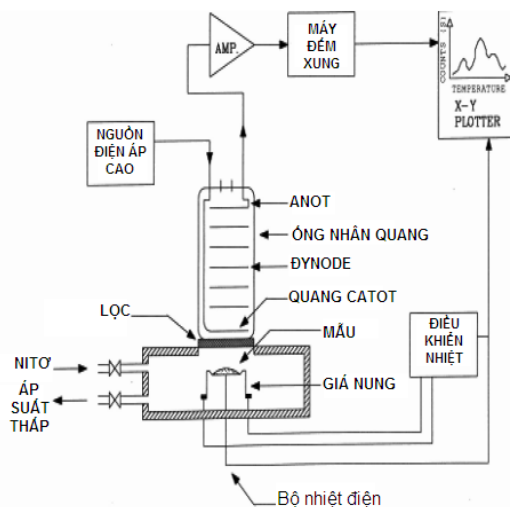
Các mẫu thực phẩm được thu mua từ các chợ sau đó được đóng gói trong túi nhựa và được chia thành từng lô nhỏ. Một trong số chúng không chiếu xạ, số còn lại được chiếu xạ với bức xạ gamma theo tiêu chuẩn. Việc chiếu xạ mẫu có thể dùng máy Cobalt-60.

Tùy theo mẫu mà ta xử lý nhiệt thích hợp, các mẫu thực phẩm như lúa, gừng, khoai tây, củ nghệ có thể giữ ở nhiệt độ môi trường ($27 \pm 2^\circ\text{C}$), với các sản phẩm đông lạnh như tôm cần bảo quản ở nhiệt độ lạnh ($0 \pm 4^\circ\text{C}$).

2.2.2 Nguyên lý chung về đo tín hiệu TL

Liều kế TL làm việc bởi sự nung nóng vật liệu TL và đo lường ánh sáng phát ra từ bức xạ photon thông qua quá trình kích thích bẫy electron ở vùng cấm của tinh thể. Các mẫu chiếu xạ được đặt trên giá nung và được đun nóng thông qua bộ nhiệt điện. Ánh sáng phát ra được cho đi qua bộ lọc hoặc thiết bị tách sóng nơi mà được xử lý để chuyển đổi tần số sóng photon phát ra sang dạng phổ nhìn thấy nơi mà sau đó thu nhận thông qua thiết bị nhân quang (PMT). Đầu ra của thiết bị PMT được tích hợp trong một bộ tích hợp. PMT được dùng để

chuyển đổi thông lượng ánh sáng phát ra từ vật liệu TL sang tín hiệu điện tử. Những photon tương tác với âm cực quang, nơi mà năng lượng từ những photon được hấp thụ truyền cho âm cực quang và chuyển đổi thành electron. Electron tự do di chuyển và thoát khỏi bề mặt. Dòng electron sau đó được gia tốc đến dương cực phụ đầu. Dương cực phụ được thiết kế sao cho năng lượng tập trung của một chùm electron sẽ cho kết quả trong sự phát ra nhiều hơn một electron từ bề mặt của dương cực phụ. Ống nhân quang có khoảng 10 dương cực phụ, sau khi khuếch đại trong khoảng giữa dương cực phụ, electron được thu nhận ở dương cực và tín hiệu electron được xử lý. Sơ đồ bố trí hệ thống đo TL được chỉ trong Hình 5 (Jensen, 1997)

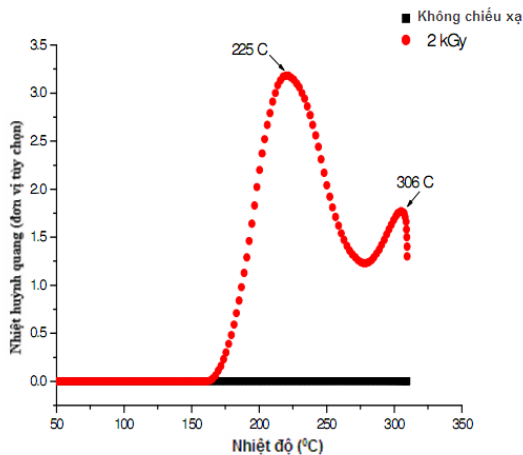


Hình 5: Sơ đồ nguyên lý hệ đo TL

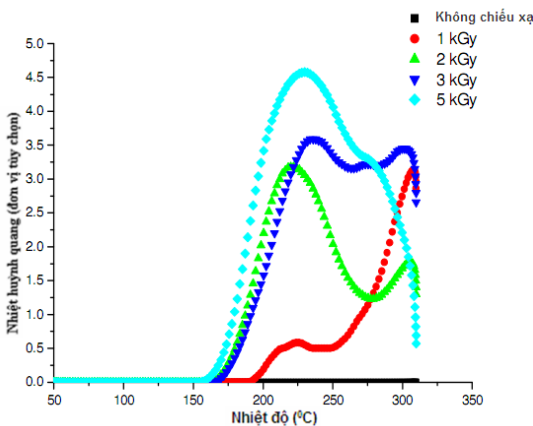
2.2.3 Một số kết quả nghiên cứu với thiết bị TL

Lần đầu tiên phương pháp TL được sử dụng trong các mẫu sản phẩm như gia vị, thảo dược, chà là (Sanderson *et al.*, 1989; Khan và Delincee, 1995). Khi tiến hành nghiên cứu xác định mẫu chiếu xạ với liều chiếu tăng dần 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 18 kGy, 21 kGy, nhận thấy các mẫu không chiếu xạ đỉnh phổ TL rất thấp trong khi các mẫu đã chiếu xạ các đỉnh phổ cao và tăng dần theo liều xạ (Correcher *et al.*, 1998). Tín hiệu TL sẽ giảm đi nếu thời gian kéo dài qua nhiều tháng (Autio và Pinnioja, 1990). Năm 2001, Atta và cộng sự đã nghiên cứu chiếu xạ trên thịt gà và cá bằng kỹ thuật TL, các mẫu được chiếu xạ bởi nguồn gamma Cobalt-60 với liều hấp thụ 1, 2, 3, 4, và 5kGy. Mẫu được chiếu xạ và không chiếu xạ ở khoảng nhiệt 50°C đến 300°C được đo bằng thiết bị TL có tốc độ gia nhiệt 10°C/s , giá trị tăng dần với nhiệt độ và đạt cực đại ở 195°C cho mỗi trường hợp. Cường độ TL phụ thuộc vào liều hấp thụ và gia tăng theo liều hấp

thụ. Năm 2011, Sanyal đã tiến hành nghiên cứu xác định chiếu xạ trên mẫu là bột tôm và đạt được nhiều kết quả khả quan, với liều chiếu 2kGy có sự phân biệt khá rõ ràng giữa mẫu chiếu xạ và không chiếu xạ nhưng các đỉnh chiếu xạ chịu ảnh hưởng bởi nhiệt độ: đỉnh cao nhất ở độ cao khoảng 225°C (Hình 6). Khi thay đổi liều chiếu kết quả thu được của năm mẫu sản phẩm, trong đó, sản phẩm không chiếu xạ có phổ nằm ở vị trí thấp nhất, các mẫu khác đỉnh phổ cao dần theo liều chiếu (Hình 7).



Hình 6: Đỉnh TL thay đổi theo nhiệt độ



Hình 7: Đỉnh TL tăng theo liều chiếu

3 KẾT LUẬN

Nghiên cứu cho thấy việc vận dụng phương pháp TL để xác định sản phẩm chiếu xạ là rất khả quan. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở một số nước trên thế giới đã áp dụng phương pháp này trong việc xác định chiếu xạ và mang lại nhiều thành

công. Vì vậy, việc vận dụng phương pháp này là cần thiết ở nước ta, giúp mình chứng độ an toàn cho các sản phẩm, thực phẩm đã chiếu xạ tạo niềm tin cho cộng đồng khi sử dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Atta SA, Sattar AA, Ahmad AI, Nagra SA, Ahmad T. 2001. Suitability of thermoluminescence for the detection of irradiated chicken and fish. *J Radioanalyt Nucl Chem* 250(3):537–40.
2. Autio T, Pinnioja S. 1990. Identification of irradiated foods by the thermoluminescence of mineral contamination. *Z Lebensm Unters Forsch* 191:177–80.
3. Correcher V, Muniz JL, Gomez-Ros JM. 1998. Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in gamma-irradiated paprika. *J Sci Food Agric* 76:149–55.
4. Furetta C. 2003. Handbook of Thermoluminescence. Physics Department. Rome University. Italy
5. Hoang Duc Tam, Thai Khac Dinh, Nguyen Quang Mien, Bui Van Loat. 2009. The thermoluminescence characteristics of LiF (Mg,Cu,P) in measuring gamma ray by the RGD-3A reader. *Advances in optics photonics spectroscopy & Applications V*, pp. 719.
6. Jensen LB. 1997. Luminescence techniques: instrumentation and methods. *Radiation Measurements* 27(5/6):749–68.
7. Khan HM, Delincee H. 1995. Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. *Radiat Phys Chem* 46:717–20.
8. McKeever S.W.S. 2000, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University, England.
9. Sanderson DCW, Slater C, Cairns KJ. 1989. Detection of irradiated food. *Nature* 340:23–4.
10. Sanyal B. 2011, Studies on detection and dosimetry of irradiated food by thermoluminescence (TL) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, Food Technology Division, Bhabha Atomic Research Centre, India.