



NGHIÊN CỨU PHỔ NHIỆT HUỖNH QUANG BẰNG PHẦN MỀM R

Nguyễn Duy Sang

Khoa Phát triển Nông thôn, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 13/06/2016

Ngày chấp nhận: 22/12/2016

Title:

Studies on
thermoluminescence spectra
by using R software

Từ khóa:

Nhiệt huỳnh quang, thông số
động học, độ sâu bẫy, bậc
động học, hệ số tần số

Keywords:

Thermoluminescence, kinetic
parameters, trap depth, order
of kinetic, frequency factor

ABSTRACT

Thermoluminescence (TL) spectra are complex curves that do not adhere the normal distribution but follow the first-, second-, general- order kinetics equations and require a software to analyze. This article presents a method of using R software to fit the empirical and the theoretical curves of the thermoluminescence glow peak types. Thank to this method, characteristic parameters of the trap are also defined such as number of peak, trap depth (E), the order of kinetic(b), the frequency factor (s). The samples spending shorter period of storage time (360h) have smaller kinetic parameter values than the samples spending longer period of storage (720h). Thereby, we can find out the characteristics of the samples which can be applied in the detection of irradiated food, age determination of antiques.

TÓM TẮT

Phổ nhiệt huỳnh quang là một đường cong phức tạp không theo các phân bố thông thường mà tuân theo phương trình động học bậc nhất, bậc hai hoặc bậc tổng quát đòi hỏi một phần mềm để phân tích. Bài báo trình bày phương pháp sử dụng phần mềm R để làm khớp số liệu đường cong thực nghiệm so với đường cong lý thuyết của dạng phổ nhiệt huỳnh quang. Từ phương pháp này, các thông số đặc trưng của bẫy cũng được xác định như số đỉnh, độ sâu bẫy (E), bậc động học (b), hệ số tần số (s). Những mẫu có thời gian bảo quản ngắn (360 h) các thông số động học lớn hơn những mẫu có thời gian bảo quản dài hơn (720h). Qua đó, chúng tôi có thể tìm ra các tính chất đặc trưng của mẫu ứng dụng trong việc dò thực phẩm chiếu xạ, xác định tuổi cho cổ vật.

Trích dẫn: Nguyễn Duy Sang, 2016. Nghiên cứu phổ nhiệt huỳnh quang bằng phần mềm R. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 47a: 79-85.

1 GIỚI THIỆU

Phổ nhiệt huỳnh quang (TL) thu được từ thiết bị đọc nhiệt phát quang (TLD) dựa trên sự phát sáng của các khoáng chất được tách ra khỏi thực phẩm, gia vị khi bị kích thích nhiệt (Nguyễn Duy Sang, 2013). Việc khảo sát tổng quan và ứng dụng phương pháp nhiệt huỳnh quang trong thực phẩm chiếu xạ với mẫu là bột ớt đã được nghiên cứu trong (Nguyễn Duy Sang, 2015). Mục đích của việc xác định các thông số động học nhiệt huỳnh

quang hoặc khảo sát hiện tượng nhiệt huỳnh quang ở các mẫu thực phẩm chiếu xạ nhằm xác định liều chiếu tương ứng với các mức thông số động học và sự thay đổi của các thông số này theo thời gian bảo quản mẫu.

1.1 Phần mềm R và gói cài đặt “tged”

R là một phần mềm mã nguồn mở sử dụng cho phân tích thống kê và vẽ biểu đồ. Phần mềm cung cấp cho người dùng một “ngôn ngữ” máy tính và hàm để làm các phân tích căn bản và đơn giản. Nếu

muốn làm những phân tích phức tạp hơn, người dùng cần phải tải về máy tính một số gói(Package). Package là một phần mềm nhỏ được các nhà thống kê phát triển để giải quyết một vấn đề cụ thể, và chạy trong hệ thống R. Vì là mã nguồn mở nên tất cả các gói theo nhu cầu người sử dụng đều được tải về miễn phí. Ở bài báo này, tác giả sử dụng gói “tgcd” (Thermoluminescence Glow Curve Deconvolution – TGCD) để phân tích đường cong nhiệt huỳnh quang (TL) trong đó có việc làm khớp và tách các đỉnh phổ chồng chập. Gói “tgcd” được các nhà phát triển đưa trực tuyến trên mạng internet, thường xuyên được kiểm tra, nâng cấp nhằm giảm thiểu sai số và đạt hiệu quả trong phân tích phổ TL. So với các phần mềm phân tích phổ TL hiện nay như GlowFit(Pagonis *et al.*, 2001), TLanal(Kucuk *et al.*, 2015), gói “tgcd” của phần mềm R đang được sử dụng ngày càng phổ biến vì sự tiện dụng(Jun Peng *et al.*, 2016)và hoàn toàn miễn phí.

Có nhiều phương pháp xử lý phổ nhiệt huỳnh quang như gia tăng ban đầu (Initial Rise – IR), toàn bộ diện tích (Whole Glow Peak – WGP), đỉnh phổ (Peak Shape – PS), làm khớp (Glow Curve Deconvolution –GCD), tách đỉnh (Computerized Glow Curve Deconvolution – CGCD). Tuy nhiên, gói “tgcd” là gói duy nhất xử lý phổ TL và dùng phương pháp GCD, CGCD để xử lý phổ.

Từ việc phân tích phổ TL cùng gói “tgcd”, các thông số động học của phổ như số đỉnh, độ sâu, độ rộng, hệ số tần số từ độ, bậc động học của phổ đã được xác định. Các thông số này của mẫu theo thời gian cũng được tính toán và so sánh nhằm đánh giá sự phụ thuộc của các thông số động học vào thời gian bảo quản mẫu. Từ các kết quả này có thể áp dụng phần mềm cho phân tích phổ TL của các mẫu thực phẩm khác ứng dụng trong xác định thời gian chiếu xạ, các đặc trưng, tính chất của mẫu.

1.2 Nhiệt huỳnh quang

Hiện tượng TL là hiện tượng phát ra ánh sáng từ các chất cách điện hoặc chất bán dẫn khi chúng được nung nóng. Xác định được lượng TL phát ra ta có thể xác định được liều bức xạ ion hóa đã chiếu lên mẫu. Lý thuyết về phương pháp nhiệt huỳnh quang đã được trình bày trong (Nguyễn Duy Sang, 2013).

Phổ TL thu được khi đo mẫu đã được tách khoáng trên máy nhiệt huỳnh quang. Phổ TL là đường cong tuân theo mô hình động học bậc nhất, bậc hai hoặc bậc tổng quát phổ có thể là một đỉnh đơn hoặc phổ là sự chồng chập của nhiều đỉnh.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Chuẩn bị mẫu và phổ TL

Mẫu áp dụng trong nghiên cứu ứng dụng phần mềm R để phân tích phổ TL là bột ớt. Bột ớt được thu mua từ các chợ sau đó được chiếu xạ tại VinaGamma với bức xạ gamma theo tiêu chuẩn dùng máy Cobalt-60. Mẫu cần xử lý ở nhiệt độ thích hợp không quá cao, hạn chế ánh sáng mặt trời chiếu lên mẫu làm giảm tín hiệu TL.

Các mẫu sau đó được xử lý tách khoáng để loại bỏ các hợp chất hữu cơ (EN 1788, 2001). Việc có mặt chất hữu cơ có thể sinh ra sự phát quang giả(đây là sự phát quang của các chất hữu cơ cần loại bỏ, các chất hữu cơ sẽ tạo nên các đường TL rất phức tạp không do chiếu xạ gây ra và chúng ta sẽ rất dễ nhầm lẫn với các đường TL của các khoáng chất silicat khi đo phổ), hoặc có thể làm mờ đường TL. Lượng khoáng silicat cần thiết cho phép phân tích TL là khoảng từ 0,1 mg đến 5 mg.

Mẫu khoáng được bảo quản cẩn thận và tiến hành đo trên thiết bị nhiệt huỳnh quang (TLD). Hệ đo TLD trong nghiên cứu được thực hiện tại phòng thí nghiệm an toàn bức xạ thuộc Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt.Khi chu trình TL hoàn thành, đường cong TL và tập tin nhiệt độ sẽ được hiển thị và lưu trữ trong các tập tin phân tích sẽ được xử lý sau đó nhập vào phần mềm R.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp làm khớp đường cong trong phân tích phổ thực nghiệm với sự hỗ trợ của máy tính bằng phương pháp GCD (Horowitz and Yossian, 1995)đã trở nên phổ biến trong suốt hơn hai thập kỉ qua. Đường cong TL là loại đường cong có hình dạng phức tạp bao gồm một hoặc nhiều đỉnh động học chồng chập lên nhau. Vì vậy, việc phân tách đỉnh đơn thành nhiều đỉnh dùng phương pháp CGCD là việc làm phổ biến và được ứng dụng rộng rãi với mục đích đo liều và xác định các thông số động học(Pagonis *et al.*, 2006). Phương pháp CGCD giúp xác định số đỉnh phân tách cùng các thông số động học của các đường cong phức tạp theo các phương trình động học bậc nhất, bậc hai hoặc bậc tổng quát (Kucuk *et al.*, 2015). Hai giá trị đo được từ thực nghiệm là cường độ TL cực đại I_M và nhiệt độ cực đại T_M được cho bởi các phương trình động học:

(i) Bậc nhất:

$$I(T) = I_M \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2} \right] \times \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M} \right) \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) - \frac{2kT_M}{E} \quad (1)$$

(ii) Bậc hai:

$$I(T) = 4I_M \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left[\frac{T^2}{T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) + 1 + \frac{2kT_M}{E} \right]^{-2} \quad (2)$$

(iii) Bậc tổng quát:

$$I(T) = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left[(b - 1) \frac{T^2}{T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) + 1 + (b - 1) \frac{2kT_M}{E} \right]^{\frac{b}{b-1}}$$

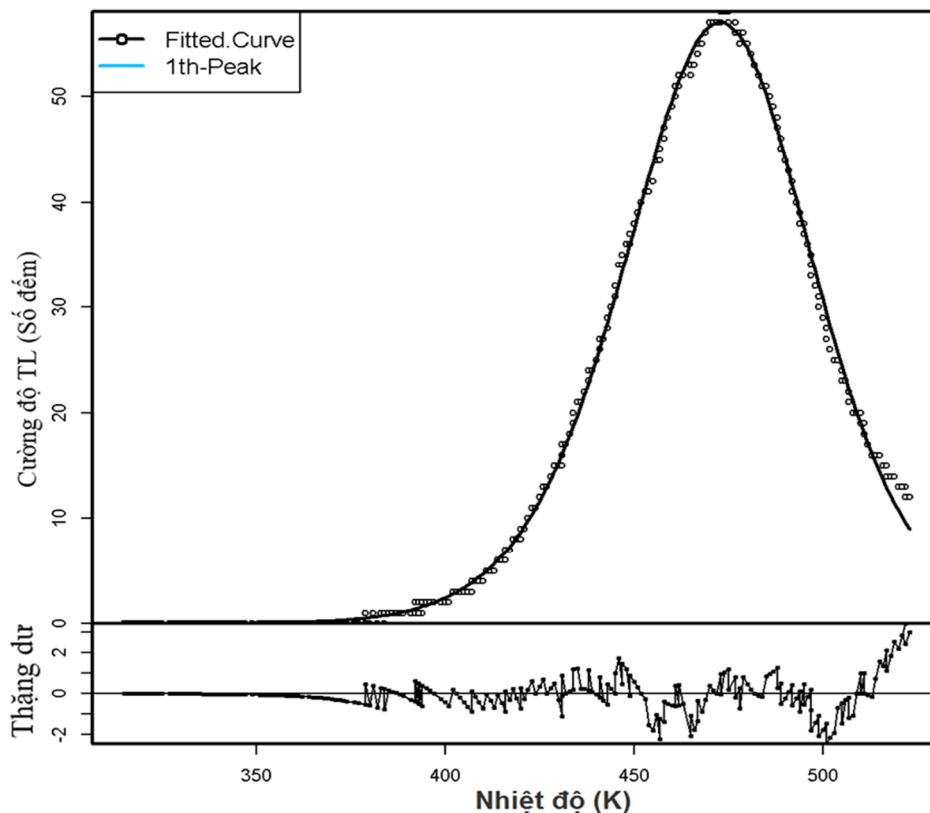
Việc tính toán cần xác định tham số FOM (Hình Of Merit) cho bởi:

$$FOM = \frac{\sum p|y_{exp} - y_{fit}|}{\sum p y_{fit}} \quad (3)$$

trong đó y_{exp} và y_{fit} là dữ liệu thực nghiệm và lý thuyết của hàm làm khớp.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đường cong TL nhận được từ mẫu bột ốt chiếu xạ với liều gamma 8 kGy bảo quản ở 360 h sau chiếu xạ cho đỉnh có nhiệt độ cực đại 473 K (1) và bảo quản ở 720 h sau chiếu xạ cho đỉnh có nhiệt độ cực đại 471 K (2).

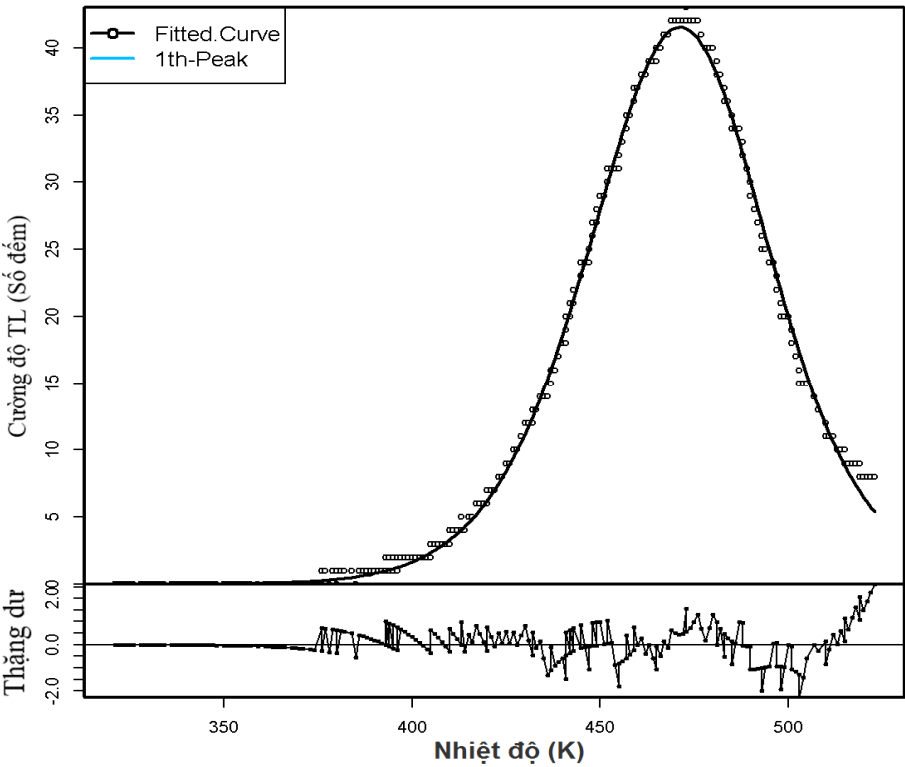


Hình 1: Làm khớp phổ của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 360 h bằng phương pháp GCD

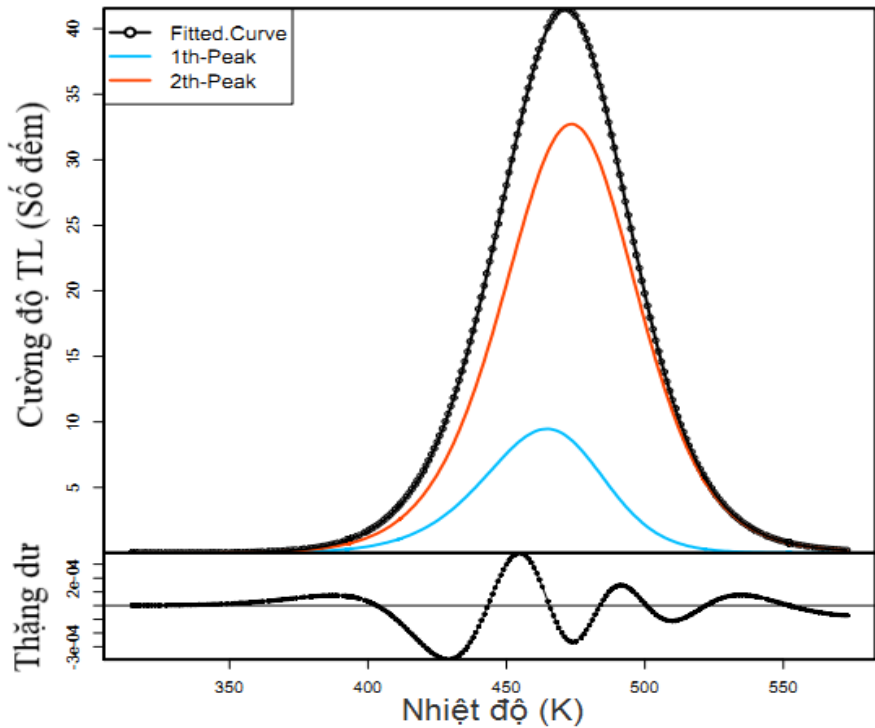
Dựa vào độ cao của đỉnh phổ có thể thấy cường độ đỉnh cực đại giảm đáng kể sau thời gian dài bảo quản do hiệu ứng pha-đỉnh (hiệu ứng mà cường độ đỉnh phổ giảm theo thời gian bảo quản do tác động của điều kiện môi trường, nhiệt độ, ánh sáng, bức xạ vũ trụ). Kết quả chỉ ra rằng mẫu sau khi làm khớp phổ các thông số động học tuân theo phương trình động học bậc tổng quát. Các thông số E , b và s được tính toán dựa trên việc làm khớp phổ theo phương pháp GCD được cho bởi Bảng 1. Các kết quả cho thấy sau thời gian bảo quản, các thông số

động học đều tăng lên phù hợp với một vài nghiên cứu khác (Correcher and Garcia-Guinea, 2013; D'Oca *et al.*, 2009). Nguyên nhân có thể là do các mẫu sau quá trình chiếu xạ đã bị ảnh hưởng bởi điều kiện nhiệt độ, ánh sáng, độ ẩm, các bức xạ khác trước khi đem đo phổ nhiệt huỳnh quang.

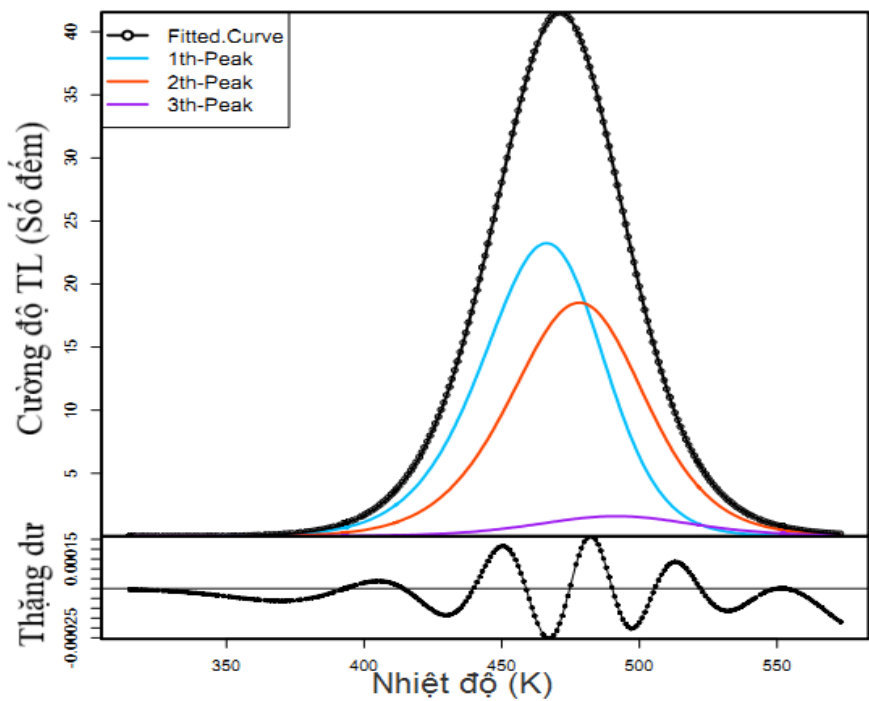
Từ Hình 3 đến Hình 5 chỉ ra các đường cong TL được tách thành nhiều đỉnh theo phương pháp CGCD. Tách đỉnh từ đường cong TL chỉ ra trong các hình gồm 2 đỉnh (3), 3 đỉnh (4) và 4 đỉnh (5).



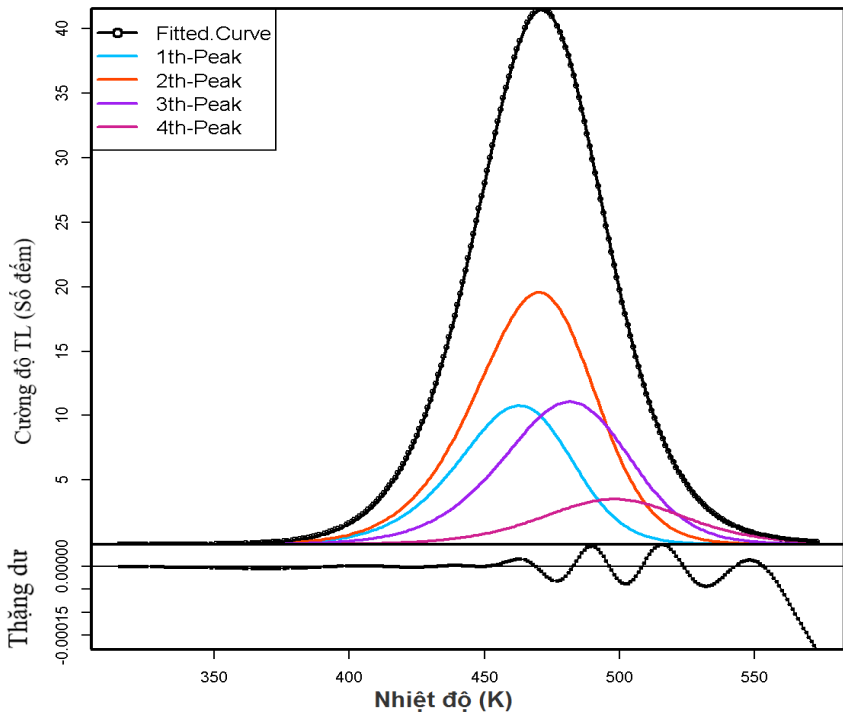
Hình 2: Làm khớp phổ của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 720 h bằng phương pháp GCD



Hình 3: Tách đỉnh phổ với 2 đỉnh của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 720 h bằng phương pháp CGCD



Hình 4: Tách đỉnh phổ với 3 đỉnh của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 720 h bằng phương pháp CGCD



Hình 5: Tách đỉnh phổ với 4 đỉnh của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 720 h bằng phương pháp CGCD

Bảng 1: Các thông số động học của mẫu chiếu xạ 8 kGy được làm khớp bằng phương pháp GCD

Thời gian bảo quản trước khi đo	$T_M(K)$	$E(eV)$	$s(s^{-1})$	b	FOM
360 h	473	0.95643	0.38×10^{10}	1.59843	3.46
720 h	471	0.99162	1.01×10^{10}	1.61097	3.57

Bảng 2: Các thông số động học của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách thành 2 đỉnh bằng phương pháp CGCD

Thông số	Đỉnh 1	Đỉnh 2
$T_M(K)$	465	474
$E(eV)$	0.99626	0.98996
$s(s^{-1})$	1.68×10^{10}	0.85×10^{10}
b	1.38675	1.61011

Bảng 3: Các thông số động học của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách thành 3 đỉnh bằng phương pháp CGCD

Thông số	Đỉnh 1	Đỉnh 2	Đỉnh 3
$T_M(K)$	466	478	492
$E(eV)$	0.99028	1.00178	0.90543
$s(s^{-1})$	1.31×10^{10}	0.89×10^{10}	0.04×10^{10}
b	1.39881	1.56863	1.61784

Bảng 4: Các thông số động học của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách thành 4 đỉnh bằng phương pháp CGCD

Thông số	Đỉnh 1	Đỉnh 2	Đỉnh 3	Đỉnh 4
$T_M(K)$	463	470	482	498
$E(eV)$	0.99656	0.98977	0.98476	0.99984
$s(s^{-1})$	1.89×10^{10}	1.04×10^{10}	0.45×10^{10}	0.29×10^{10}
b	1.32548	1.34663	1.40045	1.62283

Giá trị độ sâu bẫy theo phương pháp CGCD của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách với 2 đỉnh: là 0.99626eV đối với đỉnh thứ nhất; 0.98996 eV đối với đỉnh thứ hai, xem Bảng 2. Giá trị độ sâu bẫy theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 3 đỉnh: là 0.99028 eV đối với đỉnh thứ nhất; 1.00178 eV đối với đỉnh thứ hai và 0.90543 eV đối với đỉnh thứ ba, xem Bảng 3. Giá trị độ sâu bẫy theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 4 đỉnh: là 0.99656 eV đối với đỉnh thứ nhất; 0.98977 eV đối với đỉnh thứ hai, 0.98476 eV đối với đỉnh thứ ba và 0.99984 eV đối với đỉnh thứ tư, xem Bảng 4. Từ đó có thể kết luận rằng đối với đỉnh thứ nhất (đỉnh thứ nhất của việc tách 2 đỉnh, đỉnh thứ nhất của việc tách 3 đỉnh và đỉnh thứ nhất của việc tách 4 đỉnh) của phương pháp CGCD và đỉnh làm khớp của phương pháp GCD cho các giá trị của độ sâu bẫy gần bằng nhau (0.99). Việc làm khớp và phân tách đỉnh được đối chiếu với một số tác giả khác (Sadek, 2013; Sadek *et al.*, 2015; Dogan *et al.*, 2015), các kết quả tính toán cho các giá trị FOM luôn nhỏ hơn 5 % (Kucuk *et al.*, 2015).

Hệ số tần số theo phương pháp CGCD của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách với 2 đỉnh là 1.68×10^{10} cho đỉnh thứ nhất; 0.85×10^{10} cho đỉnh thứ hai, xem Bảng 2. Hệ số tần số theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 3 đỉnh là 1.31×10^{10} cho đỉnh thứ nhất; 0.89×10^{10} cho đỉnh thứ hai; 0.04×10^{10} cho đỉnh thứ ba, xem Bảng 3. Hệ số tần số theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 4 đỉnh là 1.89×10^{10} cho đỉnh thứ nhất; 1.04×10^{10} cho đỉnh thứ hai; 0.45×10^{10} cho đỉnh thứ ba và 0.29×10^{10} cho đỉnh thứ tư, xem Bảng 4. Việc tăng lên hoặc giảm xuống của các giá trị hệ số tần số là do có ít hơn hoặc có nhiều hơn số lượng electron ở bẫy trong một đơn vị thời gian. Từ đó có

thể kết luận rằng đối với các đỉnh tách của phương pháp CGCD và đỉnh làm khớp của phương pháp GCD cho các giá trị của s là rất khác nhau.

Bậc động học theo phương pháp CGCD của mẫu chiếu xạ 8 kGy (với thời gian bảo quản trước khi đo 720 h) được tách với 2 đỉnh là 1.38675 cho đỉnh thứ nhất; 1.61011 cho đỉnh thứ hai, xem Bảng 2. Bậc động học theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 3 đỉnh là 1.39881 cho đỉnh thứ nhất; 1.56863 cho đỉnh thứ hai; 1.61784 cho đỉnh thứ ba, xem Bảng 3. Bậc động học theo phương pháp CGCD của mẫu được tách với 4 đỉnh là 1.32548 cho đỉnh thứ nhất; 1.34663 cho đỉnh thứ hai; 1.40045 cho đỉnh thứ ba và 1.62283 cho đỉnh thứ tư, xem Bảng 4. Bậc động học theo phương pháp GCD là 1.61097, xem Bảng 1. Từ đó có thể kết luận rằng đối với đỉnh cuối (đỉnh thứ hai của việc tách 2 đỉnh, đỉnh thứ ba của việc tách 3 đỉnh và đỉnh thứ tư của việc tách 4 đỉnh) của phương pháp CGCD và đỉnh làm khớp của phương pháp GCD cho các giá trị của bậc động học gần bằng nhau (1.61).

4 KẾT LUẬN

Bằng việc xử lý phổ bằng phần mềm R và gói “tged”, các giá trị thông số động học của bẫy đã được tính toán từ phổ thực nghiệm. Theo thời gian bảo quản, các thông số động học của phổ TL tăng lên nguyên nhân là do điều kiện bảo quản mẫu. Nghiên cứu đã tính được các thông số động học của mẫu bột ốt chiếu xạ bảo quản ở 360 h và 720 h sau khi chiếu xạ. Kết quả cho thấy, cường độ TL giảm còn các thông số động học thì tăng lên thời gian bảo quản. Dựa vào kết quả các giá trị của độ sâu bẫy, hệ số tần số ra khỏi bẫy ta có thể xác định tính chiếu xạ của mẫu, liều đã chiếu lên mẫu, thời gian bảo quản của mẫu sau khi chiếu xạ đến lúc đo TL. Xác định giá trị bậc động học cho kết quả về

mô hình động học và hình dạng phổ TL của mẫu cần đo. Áp dụng thành công hai phương pháp GCD và CGCD đối với việc tính các thông số động học sẽ làm cơ sở ứng dụng cho các mẫu thực phẩm, gia vị khác. Từ sự thay đổi các thông số động học này ta có thể tìm ra các tính chất đặc trưng của mẫu, ứng dụng vào việc đo liều bức xạ cũng như xác định tuổi cho cổ vật. Áp dụng phần mềm R phân tích phổ TL cho thấy quá trình xử lý nhanh, đơn giản, có thể phân tích cùng lúc nhiều phổ, tiết kiệm thời gian.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Correcher V., Garcia-Guinea J., 2013 Potential use of the activation energy value calculated from the thermoluminescence glow curves to detect irradiated food. *J Radioanal Nucl Chem* 298 (2):821-825.
- D'Oca M. C., Bartolotta A., Cammilleri C., Giuffrida S., Parlato A., Di Stefano V., 2009 The additive dose method for dose estimation in irradiated oregano by thermoluminescence technique. *Food Control* 20 (3):304-306.
- Dogan T., Toktamis H., Yuksel M., Topaksu M., Yazici A. N., 2015 Thermoluminescence glow curve analysis of natural onyx from Turkey. *Appl Radiat Isot* 96:13-19.
- EN 1788, 2001, Foodstuffs-Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. Brussels: European Committee of Standardization
- Horowitz Y. S., Yossian D., 1995 Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat Prot Dosim* 60.
- Jun Peng, Jorge More, Burton Garbow, Kenneth Hillstrom, John Burkardt, Linda R. Petzold, Alan C. Hindmarsh, Setzer R. W. (2016) Thermoluminescence Glow Curve Deconvolution. <http://CRAN.R-project.org/package=tgcd>.
- Kucuk N., Gozel A. H., Yuksel M., Dogan T., Topaksu M., 2015 Thermoluminescence kinetic parameters of different amount La-doped ZnB2O4. *Appl Radiat Isot* 104:186.
- Pagonis V., Kitis G., Furetta C., 2006, Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. Springer, United States of America
- Pagonis V., Mian S., Kitis G., 2001 Fit of First Order Thermoluminescence Glow Peaks using the Weibull Distribution Function. *Radiat Prot Dosim* 93 (1):11-17.
- Sadek A. M., 2013 Test of the accuracy of the computerized glow curve deconvolution algorithm for the analysis of thermoluminescence glow curves. *Nucl instrum meth A* 712:56-61.
- Sadek A. M., Eissa H. M., Basha A. M., Carinou E., Askounis P., Kitis G., 2015 The deconvolution of thermoluminescence glow-curves using general expressions derived from the one trap-one recombination (OTOR) level model. *Appl Radiat Isot* 95:214-221.
- Nguyễn Duy Sang, 2015, Đo phổ nhiệt huỳnh quang của bột ớt với các liều chiếu xạ khác nhau, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư Phạm TP. Hồ Chí Minh, số 9 (75).
- Nguyễn Duy Sang, 2013, Nghiên cứu ứng dụng hiện tượng nhiệt huỳnh quang trong việc xác định sản phẩm chiếu xạ ở Việt Nam, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, số 29, tr. 105-110.