

## TÍNH TOÁN CÁC THÔNG SỐ ĐỘNG HỌC TỪ PHỔ NHIỆT HUỖNH QUANG CỦA MẪU BỘT ỚT CHIẾU XẠ

NGUYỄN DUY SANG\*

### TÓM TẮT

Phổ nhiệt huỳnh quang thu được từ mẫu bột ớt đã chiếu xạ là một đường cong phức tạp tuân theo mô hình động học bậc tổng quát. Các đỉnh phổ được xử lý theo phương pháp "Glow Curve Deconvolution" (GCD) và "Peak Shape" (PS) để tính toán các thông số động học như: độ sâu bẫy ( $E$ ), bậc động học ( $b$ ) và tần số electron thoát khỏi bẫy ( $s$ ). Bài báo đã trình bày một số kết quả ban đầu về sự phụ thuộc các thông số trên vào liều chiếu và thời gian bảo quản. Phương pháp có thể sử dụng để nghiên cứu các mẫu thực phẩm khác và sử dụng để xác định liều chiếu các thực phẩm chiếu xạ.

**Từ khóa:** nhiệt huỳnh quang, thông số động học, thực phẩm chiếu xạ.

### ABSTRACT

#### *Calculation of kinetic parameters from thermoluminescence glow curves of irradiated chili powder samples*

Thermoluminescence glow curves obtained from irradiated chili powder samples are complex curves following general order kinetic model. The spectrum peaks are handled by the method of "Glow Curve Deconvolution" (GCD) and "Peak Shape" (PS) to calculate kinetic parameters such as the trap depth ( $E$ ), the order of kinetic ( $b$ ) and the frequency factor ( $s$ ). The article represents some first results of mentioned parameters dependence on irradiated dose and storage time. Mentioned method could be used for studying other types of irradiated food and for determining their irradiated doses.

**Keywords:** thermoluminescence, kinetic parameters, irradiated food.

### 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 [1]. 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 [2]. 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. Có nhiều phương pháp để tính toán các thông số động học từ việc xử lý phổ nhiệt huỳnh quang như gia tăng ban đầu (IR), toàn bộ diện tích (WGP), đỉnh phổ (PS),

\* ThS, Trường Đại học Cần Thơ; Email: ndsang@ctu.edu.vn

làm khớp (GCD), tách đỉnh (CGCD). Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phần mềm Origin để xử lý phổ TL thực nghiệm và dùng phương pháp GCD và PS để tính toán các thông số động học của phổ. Phần mềm Origin là công cụ xử lý số liệu rất tiện dụng được nhiều người sử dụng đặc biệt trong xử lý phổ và phân tích dữ liệu.

Từ việc phân tích phổ TL của mẫu bột ốt, các thông số động học của phổ như độ sâu bẫy, bậc động học, tần số thoát electron từ bẫy 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 được sự phụ thuộc của các thông số động học vào thời gian bảo quản mẫu. Có thể áp dụng phần mềm Origin cùng phương pháp GCD và PS cho phân tích phổ TL của các mẫu thực phẩm khác ứng dụng trong xác định thực phẩm chiếu xạ, các đặc trưng, tính chất của mẫu, định tuổi cho cổ vật.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Số liệu thực nghiệm

Phổ nhiệt huỳnh quang của mẫu bột ốt là phổ của khoáng chất silicat được tách ra từ bột ốt. Việc phân tích và tách khoáng silicat được thực hiện theo đúng quy trình tách khoáng theo tiêu chuẩn quốc tế về đo phổ nhiệt huỳnh quang của thực phẩm có thể tách khoáng silicat [7]. Khoáng chất silicat tách ra từ bột ốt được kiểm tra bằng phương pháp XRD [2]. Các số liệu về phổ TL lấy từ việc đo mẫu bột ốt trên thiết bị REXON UL-320 được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm An toàn bức xạ thuộc Viện nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt. Mẫu bột ốt sau khi chiếu xạ được bảo quản cẩn thận trước khi đo phổ TL. Thời gian bảo quản mẫu cho hai lần đo là 15 ngày và 30 ngày sau khi chiếu xạ.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp GCD

Phương pháp làm khớp đường cong trong phân tích phổ thực nghiệm với sự hỗ trợ của máy tính bằng phương pháp GCD đã trở nên phổ biến trong suốt hơn hai thập kỷ qua [5, 8, 11]. Đường cong TL là loại đường cong có hình dạng phức tạp tuân theo các phương trình động học bậc nhất (1), bậc hai (2) hoặc bậc tổng quát (3). 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:

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

(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:

$$I(T) = I_M b \frac{b}{b-1} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left[ (b-1) \frac{T^2}{T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_M}{E} \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3)$$

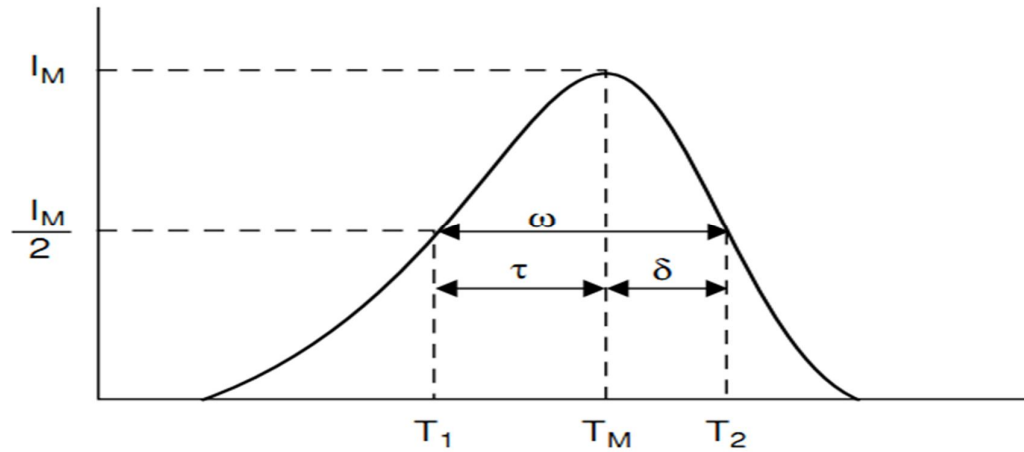
Việc tính toán cần xác định tham số FOM cho bởi (4)

$$FOM = \frac{\sum_p |y_{exp} - y_{fit}|}{\sum_p y_{fit}} \quad (4)$$

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

### 2.2.2. Phương pháp PS

Phương pháp PS còn có tên là Chen [4] là phương pháp được sử dụng để xác định các thông số động học của phổ TL. Phương pháp này dựa trên nhiệt độ cực đại  $T_M$ , nhiệt độ ban đầu  $T_1$  và nhiệt độ cuối  $T_2$ . Hai giá trị  $T_1$  và  $T_2$  là nhiệt độ được lấy ở một nửa cường độ cực đại (Hình 1), dựa vào hình dạng phổ có sự tăng hoặc giảm quanh đỉnh phổ mà theo Chen ta có thể xác định được các thông số động học



**Hình 1.** Mô tả phương pháp PS

$$E = c_\alpha \left( \frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_M) \quad (5)$$

trong đó,  $\alpha$  tương ứng thay cho  $\tau$ ,  $\delta$ , và  $\omega$ ; quãng nhiệt độ đầu của bề rộng nửa đỉnh  $\tau = T_M - T_1$ , quãng nhiệt độ sau của bề rộng nửa đỉnh  $\delta = T_2 - T_M$  và quãng nhiệt độ giữa  $\omega = T_2 - T_1$ . Các giá trị của  $c_\alpha$  và  $b_\alpha$  được xác định như trong (6)

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42)$$

$$b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42)$$

$$b_\delta = 0$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$$

$$b_{\omega} = 1$$

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = (T_2 - T_M)/(T_2 - T_1) \quad (6)$$

trong đó,  $\mu_g$  gọi là thông số hình học đặc trưng cho tính đối xứng để xác định bậc động học cho phổ TL. Bậc động học dựa trên dạng đỉnh phổ. Giá trị tương ứng của  $\mu_g$  cho bậc động học bậc nhất và bậc hai là 0.42 và 0.52. Đỉnh phổ TL tương ứng với phương trình động học bậc hai thì phổ có dạng đối xứng, trong khi đỉnh phổ ứng với phương trình động học bậc nhất hơi lệch về một bên. [10]

Giá trị của tần số thoát electron khỏi bẫy được tính theo phương trình (7):

$$s = \left(\frac{\beta E}{kT_M^2}\right) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b - 1) \frac{2kT_m}{E}\right]^{-1} \quad (7)$$

trong đó,  $\beta$  là tốc độ gia nhiệt,  $b$  là bậc động học.

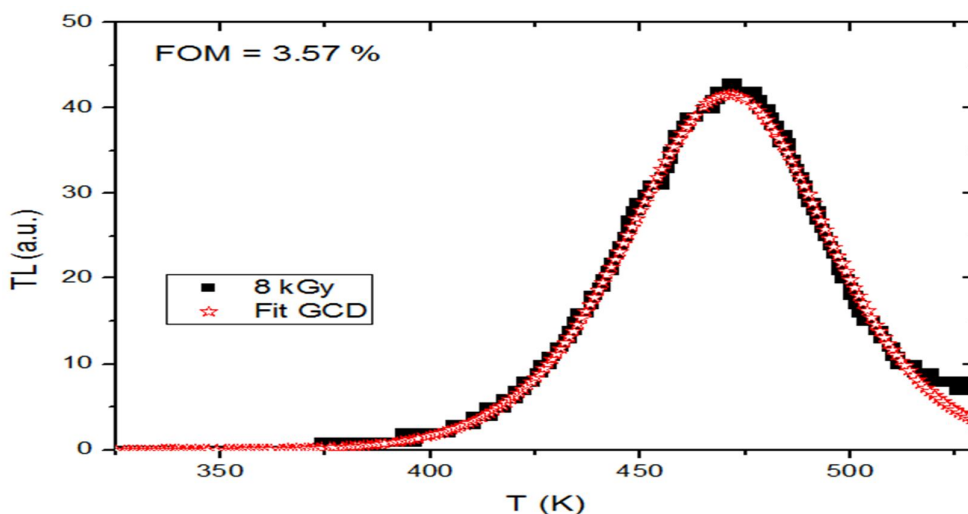
Ngoài ra, Balarin[3] còn đưa ra hệ số  $\gamma$  theo phương trình (8):

$$\gamma = \frac{\delta}{\tau} = (T_2 - T_M)/(T_M - T_1) \quad (8)$$

trong đó,  $\gamma = 0.7 - 0.8$  tương ứng với phương trình động học bậc nhất và  $= 1.05 - 1.20$  tương ứng với phương trình động học bậc hai. Các giá trị khác của  $\gamma$  tương ứng với phương trình động học bậc tổng quát.

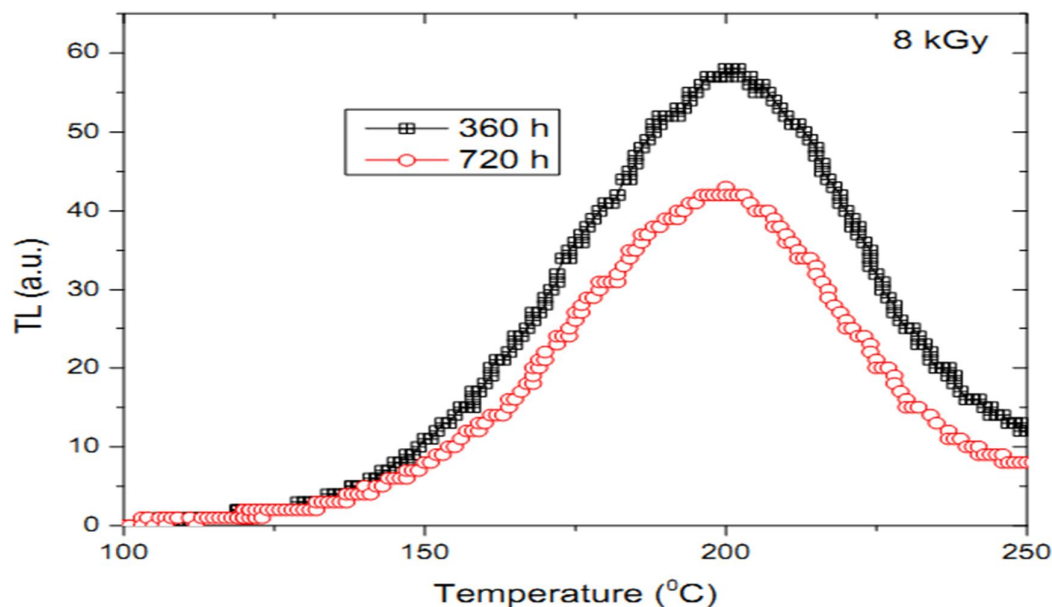
### 3. Kết quả và thảo luận

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 ở 473 K và bảo quản ở 720 h sau chiếu xạ cho đỉnh có nhiệt độ cực đại ở 471 K (Hình 2)



**Hình 2.** Làm khớp phổ của mẫu được chiếu xạ 8 kGy bảo quản ở 720 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 (Hình 3) do hiệu ứng fading (hiệu ứng mà cường độ đỉnh phổ giảm theo thời gian bảo quản).



**Hình 3.** Phổ TL của mẫu bột ớt được chiếu xạ 8 kGy bảo quản sau 360 h và 720 h

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. Giá trị E của mẫu bảo quản ở 360 h là 0.956 so với giá trị E của mẫu bảo quản ở 720 h là 0.9991. Giá trị s của mẫu bảo quản ở 360 h là  $3.89 \times 10^9$  so với giá trị s của mẫu bảo quản ở 720 h là  $10.1 \times 10^9$ . Giá trị b của mẫu bảo quản ở 360 h là 1.59 so với giá trị b của mẫu bảo quản ở 720 h là 1.61. Giá trị làm khớp FOM của mẫu bảo quản ở 360 h là 3.46 tốt hơn so với giá trị FOM của mẫu bảo quản ở 720 h là 3.57.

**Bảng 1.** Các thông số động học của mẫu bột ớt chiếu xạ 8 kGy được tính bằng phương pháp GCD

Thời gian bảo quản	$T_M$ (K)	E (eV)	s ( $s^{-1}$ )	b	FOM
360 h	473	0.956	$3.89 \times 10^9$	1.59	3.46
720 h	471	0.991	$10.1 \times 10^9$	1.61	3.57

Phương pháp PS được áp dụng cho phổ TL của mẫu bột ốt chiếu xạ 8 kGy với thời gian bảo quản sau khi chiếu xạ khoảng 360 h và 720 h. Các thông số về hình dạng phổ TL được cho trong Bảng 2. Các kết quả cho thấy sau thời gian bảo quản, các thông số hình học này có sự thay đổi dẫn đến các thông số động học thay đổi. Các giá trị  $E$ ,  $s$ ,  $\mu_g$  và  $\gamma$  được tính theo phương trình từ (5)-(8). Các giá trị  $E$  và  $s$  được cho trong Bảng 3. Các kết quả cho thấy sau thời gian bảo quản, các thông số động học theo phương pháp PS tăng lên. Giá trị  $E$  của mẫu bảo quản ở 360 h là 0.973 so với giá trị  $E$  của mẫu bảo quản ở 720 h là 1.011. Giá trị  $s$  của mẫu bảo quản ở 360 h là  $6.52 \times 10^9$  so với giá trị  $s$  của mẫu bảo quản ở 720 h là  $29.5 \times 10^9$ . Mô hình động học của phổ nhiệt huỳnh quang xác định theo phương pháp PS là mô hình bậc tổng quát dựa vào giá trị  $\mu_g$ ,  $\gamma$  nằm trong ngưỡng bậc tổng quát (Bảng 2) hoặc  $b$  nằm từ 1 đến 2 (Bảng 3). Theo phương trình (6), giá trị  $b$  ở phương pháp này,  $b_\omega = 1$ ,  $b_\delta = 0$ , nên  $b$  được xác định theo  $b_\tau$ ,  $b$  của mẫu bảo quản ở 360 h là 1.859 so với giá trị  $b$  của mẫu bảo quản ở 720 h là 1.902.

**Bảng 2.** Các thông số hình học của mẫu bột ốt chiếu xạ 8 kGy được tính bằng phương pháp PS

Thời gian bảo quản	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$T_M$ (K)	$\tau$ (K)	$\delta$ (K)	$\omega$ (K)	$\mu_g$	$\gamma$
360 h	443	502	473	30.065	28.495	58.560	0.486	0.947
720 h	442	499	471	28.542	28.188	56.731	0.497	0.988

**Bảng 3.** Các thông số động học của mẫu bột ốt chiếu xạ 8 kGy được tính bằng phương pháp PS

Thời gian bảo quản	E (eV)			s (s <sup>-1</sup> )			b
	$E_\tau$	$E_\delta$	$E_\omega$	$s_\tau$	$s_\delta$	$s_\omega$	$b_\tau$
360 h	0.964	0.987	0.969	$4.59 \times 10^9$	$9.44 \times 10^9$	$5.53 \times 10^9$	1.859
	E = 0.973			s = $6.52 \times 10^9$			
720 h	1.011	1.042	1.032	$1.64 \times 10^{10}$	$4.23 \times 10^{10}$	$2.99 \times 10^{10}$	1.902
	E = 1.028			s = $29.5 \times 10^9$			

Cả hai phương pháp cho thấy phổ của mẫu bột ốt đều khớp theo mô hình động học bậc tổng quát. Các giá trị tính toán E theo thời gian bảo quản của mẫu bột ốt của hai phương pháp GCD và PS khác nhau không nhiều. Kết quả cho thấy các thông số E, b, s tìm được đều tăng theo thời gian bảo quản 360 h và 720 h, bấy năng lượng sâu hơn, các electron thoát ra khỏi bấy nhiều hơn. Nhận thấy, việc giá trị E gia tăng theo thời gian bảo quản được so sánh với phương pháp gia tăng ban đầu (IR) trong Bảng 1 của bài báo [6] là

phù hợp. Ngoài ra, khi sử dụng phương pháp GCD cho mẫu không chiếu xạ và chiếu xạ 4 kGy, các giá trị E thu được cũng tăng theo thời gian bảo quản (Bảng 4).

**Bảng 4.** Các thông số động học của mẫu bột ốt không chiếu xạ và chiếu xạ 4 kGy được làm khớp bằng phương pháp GCD

Liều chiếu	Thông số	360 h	720 h
0 kGy	E (eV)	0.897	0.960
	s ( $s^{-1}$ )	$1.56 \times 10^9$	$2.80 \times 10^9$
	b	1.989	1.990
4 kGy	E (eV)	1.00713	1.10783
	s ( $s^{-1}$ )	$0.15 \times 10^{11}$	$4.22 \times 10^{11}$
	b	1.991	1.993

Kết quả thu được khi đo phổ TL phụ thuộc rất lớn vào khoáng silicat được tách ra từ bột ốt. Theo tiêu chuẩn [7] thì phổ TL thu được sau khi tách khoáng và đo là dạng phổ có một đỉnh năng lượng. Việc tách khoáng nếu thực hiện đúng quy trình, phổ của mẫu khoáng thu được chỉ gồm một đỉnh năng lượng, và vì vậy việc làm khớp phổ của mẫu bột ốt trong nghiên cứu này được thực hiện là dạng phổ đỉnh đơn. Trong trường hợp việc tách khoáng không tốt, mẫu bị nhiễm bẩn, trong mẫu còn tồn tại một số khoáng chất khác ngoài khoáng chất silicat, phổ TL có thể không đo được, hoặc phổ thu được là sự chồng chập của nhiều đỉnh năng lượng, việc tách đỉnh phổ là cần thiết để tính các thông số riêng cho từng loại đỉnh phổ tương ứng với từng loại khoáng chất. [12]

#### 4. Kết luận

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 các thông số này đều tăng theo thời gian bảo quản của mẫu. Dựa vào kết quả các giá trị của độ sâu bẫy, tần số thoát electron 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 của phổ TL của mẫu cần đo. Áp dụng thành công hai phương pháp GCD và PS đối với việc tính các thông số động học sẽ làm cơ sở ứng dụng cho các mẫu thực phẩm, gia vị khác. Việc tính toán các thông số động học từ phổ TL nhằm xác định các đặc trưng, tính chất của mẫu cần tiếp tục được đi sâu nghiên cứu và ứng dụng đối với các mẫu khác những mẫu mà ta có thể đo được phổ TL.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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*, 29, 105-110.
2. 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*, 9 (75).
3. Balarin, M. (1979), "Half-widths and asymmetry of glow peaks and their consistent analytical representation", *J. Therm. Anal.*, 17, 319.
4. Chen, R. (1969), "On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves", *J. Appl. Phys.*, 40, 570.
5. Chung, K. S., Choe, H. S., Lee, J. I., Kim, J. L., & Chang, S. Y. (2005), "A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves", *Radiat Prot Dosimetry*, 115(1-4), 343-9.
6. 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.
7. EN\_1788 (2001), *Foodstuffs-Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated*, Brussels: European Committee of Standardization.
8. Kucuk, N., Gozel, A. H., Yuksel, M., Dogan, T., & Topaksu, M. (2015), "Thermoluminescence kinetic parameters of different amount La-doped ZnB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Appl Radiat Isot*, 104, 186.
9. Mhareb, M. H. A., Hashim, S., Ghoshal, S. K., Alajerami, Y. S. M., Saleh, M. A., Azizan, S. A. B., Razak, N. A. B., & Abdul Karim, M. K. B. (2015), "Influences of dysprosium and phosphorous oxides co-doping on thermoluminescence features and kinetic parameters of lithium magnesium borate glass", *J Radioanal Nucl Chem*, 305(2), 469.
10. Pagonis, V., Kitis, G., & Furetta, C. (2006), *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*, Springer, United States of America.
11. Sadek, A. M., Eissa, H. M., Basha, A. M., & Kitis, G. (2014), "Resolving the limitation of the peak fitting and peak shape methods in the determination of the activation energy of thermoluminescence glow peaks", *J Lumin*, 146, 418.
12. Sadek, A. M., Eissa, H. M., Basha, A. M., & Kitis, G. (2014), "Development of the peak fitting and peak shape methods to analyze the thermoluminescence glow-curves generated with exponential heating function", *Nucl instrum meth B*, 330, 103-107.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 18-6-2016; ngày phản biện đánh giá: 04-8-2016;  
ngày chấp nhận đăng: 16-12-2016)