

## Bài báo nghiên cứu

**HIỆU CHỈNH HIỆU ỨNG MATRIX TRONG PHÂN TÍCH HUỖNH QUANG  
TIA X CHO MẪU Cr-Fe-Ni BẰNG THUẬT TOÁN CLAISSE-QUINTIN**Nguyễn Thị Trúc Linh<sup>1\*</sup>, Nguyễn Duy Hân<sup>2</sup>, Lê Thị Ngọc Trang<sup>1</sup><sup>1</sup>Phòng Thí nghiệm Kỹ thuật Hạt nhân, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TP HCM, Việt Nam<sup>2</sup>Khoa Vật lý & Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TP HCM, Việt Nam\*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Trúc Linh – Email: [nttlinh@hcmus.edu.vn](mailto:nttlinh@hcmus.edu.vn)

Ngày nhận bài: 24-02-2020; ngày nhận bài sửa: 26-5-2020, ngày chấp nhận đăng: 12-6-2020

**TÓM TẮT**

Trong nghiên cứu này, thuật toán Claisse – Quintin (C – Q) được ứng dụng để hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phân tích huỳnh quang tia X cho các mẫu gồm ba thành phần Cr-Fe-Ni. Hệ phổ kế huỳnh quang tia X được sử dụng bao gồm đầu dò bán dẫn Si(Li), tiền khuếch đại ITRP, bộ phân tích đa kênh kỹ thuật số DSA-LX và nguồn đồng vị phóng xạ <sup>241</sup>Am. Các mẫu tham khảo được chuẩn bị ở dạng bột với kích thước và mật độ khối lượng giống nhau, nhưng có sự thay đổi hàm lượng của các nguyên tố Cr, Fe và Ni trong mẫu. Các hệ số ảnh hưởng do hiệu ứng hấp thụ và tăng cường giữa những nguyên tố này được tính toán dựa trên thuật toán C – Q. Từ đó, hàm lượng của các nguyên tố Cr, Fe và Ni trong bốn mẫu khác nhau được xác định. Kết quả đạt được cho thấy có sự phù hợp tốt giữa hàm lượng đo được và giá trị tham khảo với độ sai biệt tương đối lớn nhất là 3,0%; 3,8%; 0,9% lần lượt cho các nguyên tố Cr, Fe, Ni. Bên cạnh đó, một sự khác biệt đáng kể được quan sát thấy giữa kết quả phân tích bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (không hiệu chỉnh hiệu ứng matrix) và giá trị tham khảo với độ sai biệt tương đối lớn nhất là 11,4%; 31,7%; 8,3% lần lượt cho các nguyên tố Cr, Fe, Ni. Kết quả này chỉ ra rằng việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix là cần thiết trong phân tích XRF và thuật toán C – Q có thể được ứng dụng để phân tích chính xác cho trường hợp các mẫu gồm ba thành phần Cr-Fe-Ni.

**Từ khóa:** Claisse – Quintin; hiệu ứng matrix; huỳnh quang tia X**1. Giới thiệu**

Huỳnh quang tia X (X-ray Fluorescence – XRF) là một phương pháp phân tích định lượng hàm lượng của các nguyên tố trong mẫu chưa biết. Với ưu điểm là không phá hủy mẫu và khả năng phân tích nhanh, phương pháp này đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp, nông nghiệp, môi trường, địa chất, khoa học vật liệu và pháp y (Beckhoff, 2006). Tuy nhiên, một vấn đề được gọi là hiệu ứng matrix phát sinh khi phân tích XRF cho các mẫu đa nguyên tố, trong đó mỗi nguyên tố có thể làm suy giảm (hấp thụ) hoặc tăng cường cường độ tia X huỳnh quang của các nguyên tố khác. Do đó,

*Cite this article as:* Nguyen Thi Truc Linh, Nguyen Duy Han, & Le Thi Ngoc Trang (2020). Correction for matrix effects in X-ray fluorescence analysis for Cr-Fe-Ni samples using Claisse-Quintin algorithm. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 17(6), 1030-1041.

việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phép phân tích XRF là cần thiết để đạt được kết quả chính xác.

Năng lượng tia X  $K_{\alpha}$  của các nguyên tố Cr (5,41 keV), Fe (6,40 keV) và Ni (7,48 keV) là xấp xỉ nhau, điều này dẫn đến sự ảnh hưởng của các hiệu ứng hấp thụ và tăng cường giữa các nguyên tố này được thể hiện rõ rệt. Ví dụ, kết quả nghiên cứu của Gillam và Heal (1952) đã cho thấy sự ảnh hưởng đáng kể của nguyên tố Cr lên cường độ tia X  $K_{\alpha}$  của nguyên tố Fe và nguyên tố Ni lên cường độ tia X  $K_{\alpha}$  của nguyên tố Cr khi phân tích các mẫu hợp kim Cr-Fe-Ni. Xét trên khía cạnh học thuật, mẫu gồm ba thành phần Cr-Fe-Ni là trường hợp điển hình để khảo sát sự ảnh hưởng của hiệu ứng matrix trong phân tích XRF. Bên cạnh đó, các nguyên tố Cr, Fe và Ni là những thành phần quan trọng của thép không gỉ. Trong ngành công nghiệp thép, hàm lượng của các nguyên tố Cr và Ni trong mẫu thép là cơ sở để phân loại thép không gỉ (austenitic, ferritic, duplex, martensitic). Do đó, việc nghiên cứu phương pháp hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phân tích XRF cho các mẫu gồm ba thành phần Cr-Fe-Ni đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới (Jongh, 1973; Rasberry, & Heinrich, 1974; Tertian, 1976; Lachance, 1993). Ở Việt Nam hiện nay, có rất ít công bố khoa học về việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phân tích XRF. Huynh và cộng sự (2015) đã hiệu chỉnh hiệu ứng matrix cho các mẫu hai thành phần Fe-Cr bằng thuật toán Claisse – Quintin. Tuy nhiên, theo sự hiểu biết của nhóm tác giả, cho đến nay vẫn chưa có nghiên cứu trong nước nào thực hiện việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix cho các mẫu ba thành phần.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phân tích XRF cho các mẫu ba thành phần Cr-Fe-Ni bằng thuật toán Claisse – Quintin. Về nguyên lí, thuật toán Claisse – Quintin xem các hệ số ảnh hưởng không là một hằng số (như trong thuật toán Lachance – Traill) mà chúng biến đổi theo hàm lượng của mỗi nguyên tố matrix. Do đó, thuật toán này sẽ phù hợp khi ứng dụng để phân tích cho các mẫu mà hàm lượng nguyên tố biến thiên trong khoảng rộng. Tính hiệu quả của thuật toán được đánh giá bằng cách so sánh kết quả phân tích với giá trị tham khảo của hàm lượng nguyên tố trong mẫu.

## 2. Phương pháp tính toán

### 2.1. Thuật toán Claisse – Quintin

Trong thuật toán C – Q (Claisse, & Quintin, 1967), mối liên hệ giữa hàm lượng của nguyên tố  $i$  ( $C_i$ ) và cường độ tương đối của nguyên tố  $i$  được xác định theo phương trình như sau:

$$C_i = R_i \left[ 1 + \sum (a_{ij} + a_{ijj} C_M) C_j + \sum_j \sum_{k>j} a_{ijk} C_j C_k \right] \quad (1)$$

trong đó:  $C_j$  và  $C_k$  là hàm lượng của các nguyên tố matrix;

$C_M$  là tổng hàm lượng matrix;

$a_{ij}$ ,  $a_{ijj}$  và  $a_{ijk}$  là các hệ số ảnh hưởng của matrix đối với nguyên tố  $i$ ;

$R_i$  là cường độ tương đối của nguyên tố  $i$  và được xác định bởi phương trình:

$$R_i = \frac{I_i}{I_i^{(*)}} \tag{2}$$

với  $I_i$  và  $I_i^{(*)}$  là cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố  $i$  trong mẫu phân tích và mẫu tinh khiết. Trong trường hợp không có mẫu tinh khiết, cường độ tương đối của nguyên tố  $i$  được xác định dựa vào mẫu so sánh với hàm lượng đã biết:

$$R_i = \frac{I_i}{I_{i,st}} w_{i,st} \tag{3}$$

trong đó,  $I_{i,st}$  và  $w_{i,st}$  là cường độ và hàm lượng của nguyên tố  $i$  trong mẫu so sánh.

Hệ số  $a_{ij}$  và  $a_{ijj}$  được xác định từ bộ mẫu so sánh hai thành phần  $i$  và  $j$ . Khi đó, phương trình (1) trở thành:

$$C_i = R_i [1 + C_j (a_{ij} + a_{ijj} \cdot C_M)] = R_i [1 + C_j (a_{ij} + a_{ijj} \cdot C_j)] \tag{4}$$

Phương trình (4) có thể được viết lại thành:

$$\frac{C_i}{R_i} - 1 = a_{ij} \cdot C_j + a_{ijj} \cdot C_j^2 \tag{5}$$

Các hệ số ảnh hưởng  $a_{ij}$  và  $a_{ijj}$  được xác định bằng cách làm khớp giá trị  $\frac{C_i}{R_i} - 1$  theo

hàm lượng  $C_j$  dựa trên phương trình (5).

Hệ số  $a_{ijk}$  trong phương trình (1) được xác định từ bộ mẫu so sánh ba thành phần đã biết trước hàm lượng các nguyên tố  $C_i, C_j, C_k$ .

$$C_i = R_i \left[ 1 + (a_{ij} + a_{ijj} C_M) C_j + (a_{ik} + a_{ikk} C_M) C_k + a_{ijk} C_j C_k + a_{ikk} C_k C_k \right] \tag{6}$$

Với các hệ số hiệu chỉnh  $a_{ij}, a_{ijj}$  và  $a_{ijk}$  tính được từ bộ mẫu so sánh, hàm lượng  $C_i, C_j$  và  $C_k$  trong mẫu phân tích được tính theo các phương trình sau:

$$C_i^{(n+1)} = R_i \left[ 1 + (a_{ij} + a_{ijj} C_M^{(n)}) C_j^{(n)} + (a_{ik} + a_{ikk} C_M^{(n)}) C_k^{(n)} + a_{ijk} C_j^{(n)} C_k^{(n)} + a_{ikk} C_k^{(n)} C_k^{(n)} \right] \tag{7}$$

$$C_j^{(n+1)} = R_j \left[ 1 + (a_{ji} + a_{jii} C_M^{(n)}) C_i^{(n+1)} + (a_{jk} + a_{jkk} C_M^{(n)}) C_k^{(n)} + a_{jik} C_i^{(n+1)} C_k^{(n)} + a_{jkk} C_k^{(n)} C_k^{(n)} \right] \tag{8}$$

$$C_k^{(n+1)} = R_k \left[ 1 + (a_{kj} + a_{kjj} C_M^{(n)}) C_j^{(n+1)} + (a_{ki} + a_{kii} C_M^{(n)}) C_i^{(n+1)} + a_{kji} C_j^{(n+1)} C_i^{(n+1)} + a_{kii} C_i^{(n+1)} C_i^{(n+1)} \right] \tag{9}$$

Sai số tuyệt đối của hàm lượng của các nguyên tố  $i, j, k$  trong mẫu phân tích được tính toán dựa trên phương pháp truyền sai số từ các phương trình (7), (8), (9).

Quy trình hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong mẫu gồm ba thành phần trên cơ sở áp dụng thuật toán C – Q được mô tả như sau:

*Bước 1.* Đo cường độ tia X đặc trưng của các nguyên tố trong mẫu phân tích và mẫu chuẩn hay mẫu so sánh.

*Bước 2.* Tính cường độ tương đối của từng nguyên tố thành phần theo phương trình (2) hoặc (3).

*Bước 3.* Tính hệ số  $a_{ij}$  và  $a_{ijk}$  theo phương trình (5) dựa vào dữ liệu thu được từ bộ mẫu so sánh hai thành phần.

*Bước 4.* Xác định hệ số  $a_{ijk}$  theo phương trình (6) dựa vào dữ liệu thu được từ mẫu so sánh ba thành phần.

*Bước 5.* Tính hàm lượng  $C_i$  của nguyên tố  $i$  và sai số tương ứng trong mẫu phân tích theo phương trình (7) với giá trị hàm lượng nguyên tố  $j$  và  $k$  khởi tạo là  $R_j$  và  $R_k$ .

*Bước 6.* Tính hàm lượng  $C_j$  của nguyên tố  $j$  và sai số tương ứng trong mẫu phân tích theo phương trình (8) với giá trị hàm lượng nguyên tố  $k$  khởi tạo là  $R_k$ .

*Bước 7.* Tính hàm lượng  $C_k$  của nguyên tố  $k$  và sai số tương ứng trong mẫu phân tích theo phương trình (9).

*Bước 8.* Lặp lại bước 5, 6 và 7 nhiều lần đến khi giá trị giá trị hàm lượng nguyên tố hội tụ.

## 2.2. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính

Mối liên hệ giữa cường độ tia X đặc trưng và hàm lượng của nguyên tố  $i$  được thể hiện trong phương trình Sherman như sau (Sherman, 1955):

$$I_i(E_i) = Q_{if} G_0 I_0 C_i \frac{1 - \exp\left(-\rho T \left[ \frac{\mu(E_0)}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin\psi_2} \right]\right)}{\frac{\mu(E_0)}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin\psi_2}} \quad (10)$$

Với  $Q_{if} = \frac{\eta(E_i)}{4\pi} \tau_{ki} \omega_{ki} f \approx \frac{\eta(E_i)}{4\pi} \frac{r_k - 1}{r_k} \tau_{ki} \omega_{ki} f$ ,  $G_0 = \iiint ds d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{\sin\psi_1}$ ,  $\eta(E_i)$  là hiệu

suất ghi của đầu dò đối với năng lượng  $E_i$ ;  $\tau_{ki}$  là hệ số hấp thụ khối quang điện của nguyên tố  $i$  ứng với lớp  $K$ ;  $\omega_{ki}$  là hiệu suất phát huỳnh quang từ lớp  $K$  của nguyên tố  $i$ ;  $f$  là tỉ lệ giữa cường độ một vạch đối với toàn bộ lớp phân tích;  $w_i$  là hàm lượng của nguyên tố  $i$ ;  $\rho$  là mật độ khối lượng của mẫu;  $\mu(E_0)$  và  $\mu(E_i)$  là hệ số suy giảm khối ứng với năng lượng  $E_0$  và  $E_i$ ;  $\psi_1, \psi_2$  là góc tới của tia X sơ cấp và góc ló của tia X thứ cấp.

Xét trường hợp mẫu dày vô hạn và nguồn kích thích đơn năng được sử dụng, phương trình (10) được biến đổi thành:

$$I_i(E_i) = K \frac{C_i}{\frac{\mu(E_0)}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin\psi_2}} \quad (11)$$

Với  $K = G_0 I_0 Q_{if}$

Phương trình (11) cho thấy rằng, trong trường hợp các mẫu so sánh có thành phần tương tự nhau thì cường độ của tia X huỳnh quang của nguyên tố  $i$  thu được từ mẫu có mối liên hệ tuyến tính với hàm lượng nguyên tố  $i$ . Dựa trên cơ sở lí thuyết này, một phương pháp được gọi là chuẩn ngoại tuyến tính đã được đề xuất để xác định hàm lượng của nguyên tố  $i$ .

Trong phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính, một bộ mẫu so sánh có thành phần matrix tương tự với mẫu phân tích được sử dụng để xây dựng đường chuẩn tuyến tính giữa cường độ tia X huỳnh quang và hàm lượng của nguyên tố quan tâm.

$$I_i = a + b \cdot C_i \tag{12}$$

Hàm lượng nguyên tố  $C_i$  trong mẫu phân tích được tính dựa vào phương trình đường chuẩn (12) với cường độ tia X đặc trưng  $I_i$  thu được từ thực nghiệm.

Sai số tuyệt đối của hàm lượng của nguyên tố  $i$  trong mẫu phân tích được tính bằng phương pháp truyền sai số từ phương trình (12).

### 3. Thực nghiệm

#### 3.1. Chuẩn bị mẫu

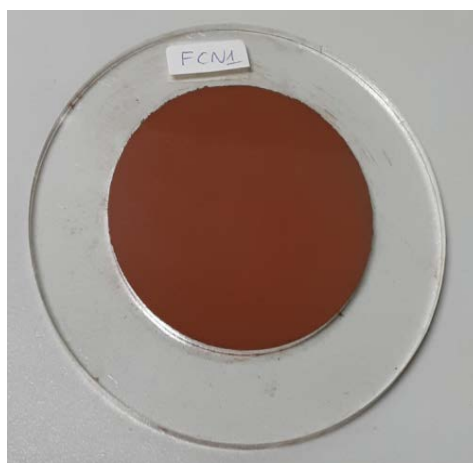
Các mẫu sử dụng trong nghiên cứu này được chuẩn bị từ các hóa chất  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  và  $Ni_2O_3$  ở dạng bột với độ tinh khiết trên 99%. Các hóa chất này được pha trộn với các tỉ lệ khác nhau để tạo thành 3 mẫu so sánh đơn chất (CR, FE, NI), 21 mẫu so sánh hai thành phần (CF, FN, CN), 4 mẫu so sánh ba thành phần (FCN) và 4 mẫu phân tích (PT). Thông tin hàm lượng của các nguyên tố Cr, Fe, Ni và O trong bộ mẫu so sánh và mẫu phân tích được trình bày trong Bảng 1.

Các mẫu được chuẩn bị theo quy trình như sau: mỗi loại hóa chất được lọc qua rây mẫu có kích thước mắt lỗ 45  $\mu m$  để chuẩn hóa kích thước hạt, sau đó chúng được sấy bằng đèn hồng ngoại trong hai giờ. Hóa chất sau khi sấy khô được cân bằng cân phân tích với độ chính xác 0,0001g và pha trộn theo tỉ lệ như trình bày trong bảng 1. Sau khi pha trộn, khối lượng mẫu được cân bằng 10,5 g và được nén vào đĩa chứa mẫu với bề dày 2,3 mm và đường kính 50 mm sao cho các mẫu tạo ra là đồng nhất về khối lượng và kích thước. Mật độ khối lượng của các mẫu là xấp xỉ 2,33  $g/cm^3$ . Hình 1 cho thấy hình ảnh thực tế của mẫu đo được dùng trong nghiên cứu.

**Bảng 1.** Hàm lượng các nguyên tố Cr, Fe, Ni và O trong bộ mẫu so sánh và mẫu phân tích

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng (g/g)			
	Cr	Fe	Ni	O
CR	0,6711	-	-	0,3289
FE	-	0,7000	-	0,3000
NI	-	-	0,7108	0,2892
CF1	0,3911	0,2999	-	0,3090
CF2	0,2933	0,3999	-	0,3068
CF3	0,3421	0,3500	-	0,3079
CF4	0,4381	0,2518	-	0,3101
CF5	0,5864	0,1001	-	0,3135
CF6	0,0979	0,5998	-	0,3023
CF7	0,1956	0,4999	-	0,3045
FN1	-	0,3000	0,4062	0,2938
FN2	-	0,4000	0,3047	0,2953
FN3	-	0,3500	0,3554	0,2946

FN4	-	0,2500	0,4569	0,2931
FN5	-	0,1001	0,6092	0,2907
FN6	-	0,5988	0,1028	0,2984
FN7	-	0,5000	0,2031	0,2969
CN1	0,3999	-	0,2954	0,3047
CN2	0,3500	-	0,3472	0,3028
CN3	0,2500	-	0,4512	0,2988
CN4	0,2999	-	0,3992	0,3009
CN5	0,0978	-	0,6092	0,2930
CN6	0,4997	-	0,1917	0,3086
CN7	0,5757	-	0,1127	0,3116
CFN1	0,3241	0,2000	0,1754	0,3005
CFN2	0,2028	0,2502	0,2489	0,2981
CFN3	0,3040	0,1999	0,1961	0,3000
CFN4	0,1521	0,3000	0,2503	0,2976
PT1	0,1823	0,2000	0,3208	0,2969
PT2	0,2027	0,1999	0,3000	0,2974
PT3	0,3546	0,1999	0,1442	0,3013
PT4	0,1602	0,1917	0,3519	0,2962

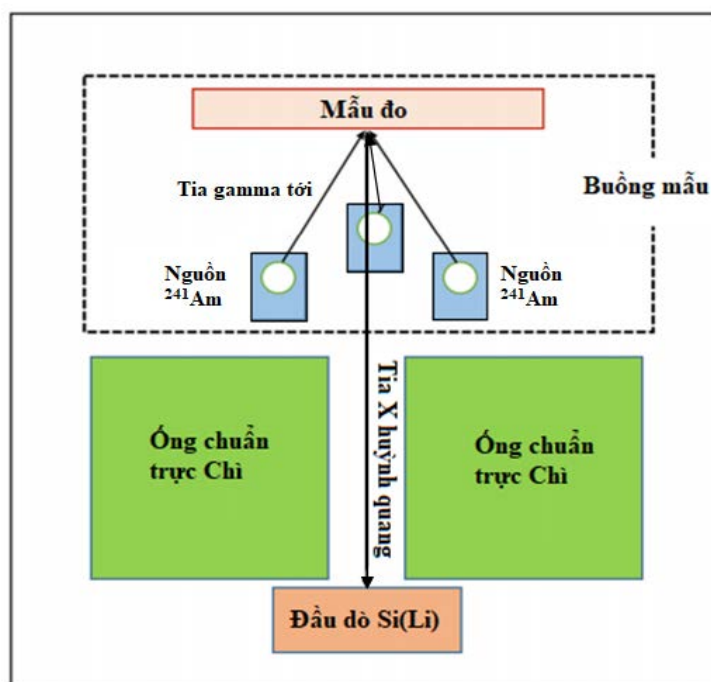


**Hình 1.** Mẫu đo được sử dụng trong nghiên cứu

### 3.2. Hệ phổ kế huỳnh quang tia X

Hình 2 biểu diễn sơ đồ bố trí thí nghiệm của hệ phổ kế huỳnh quang tia X được sử dụng trong nghiên cứu. Bộ nguồn đồng vị phóng xạ  $^{241}\text{Am}$  (do hãng Eckert và Ziegler cung cấp) được sử dụng để phát ra tia gamma tới kích thích các nguyên tử bên trong mẫu đo. Bộ nguồn này gồm có 3 nguồn điểm, với tổng hoạt độ là 50 mCi, được đặt cách đều nhau góc  $120^\circ$  trên một vòng tròn bán kính 12 mm. Một ống chuẩn trực bằng chì, có chiều dài 50 mm và đường kính lỗ là 5 mm, được đặt giữa nguồn phóng xạ và đầu dò để hấp thụ các tia gamma phát ra từ nguồn đi trực tiếp đến đầu dò. Mẫu đo được đặt vuông góc với trục đối xứng của ống chuẩn trực và nằm cách các nguồn phóng xạ 15 mm. Đầu dò bán

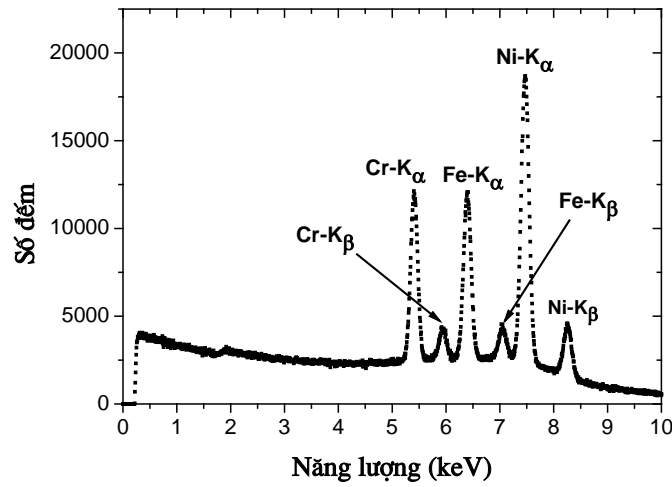
dẫn Si(Li) loại SL80180 (do hãng Canberra cung cấp) được sử dụng để ghi nhận phổ của tia X huỳnh quang phát ra từ mẫu đo. Đầu dò được kết nối với bộ phân tích kỹ thuật số DSA-LX, thiết bị này có chức năng cung cấp điện áp cao cho đầu dò, khuếch đại tín hiệu và phân tích đa kênh. Phổ gamma được thu nhận bằng phần mềm Genie-2k phiên bản 3.3. Việc xử lý dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm WinAxil (do hãng Canberra cung cấp) để thu được diện tích tại các đỉnh quan tâm trong phổ đo mẫu. Lưu ý rằng, các diện tích đỉnh này tỉ lệ với cường độ của tia X huỳnh quang tương ứng phát ra từ mẫu đến đầu dò. Thời gian thực hiện các phép đo mẫu được điều chỉnh để đạt được diện tích tại các đỉnh quan tâm tối thiểu là  $10^5$  số đếm. Thời gian chết cho tất cả các phép đo đều nhỏ hơn 0,5%.



Hình 2. Sơ đồ bố trí thí nghiệm phân tích huỳnh quang tia X

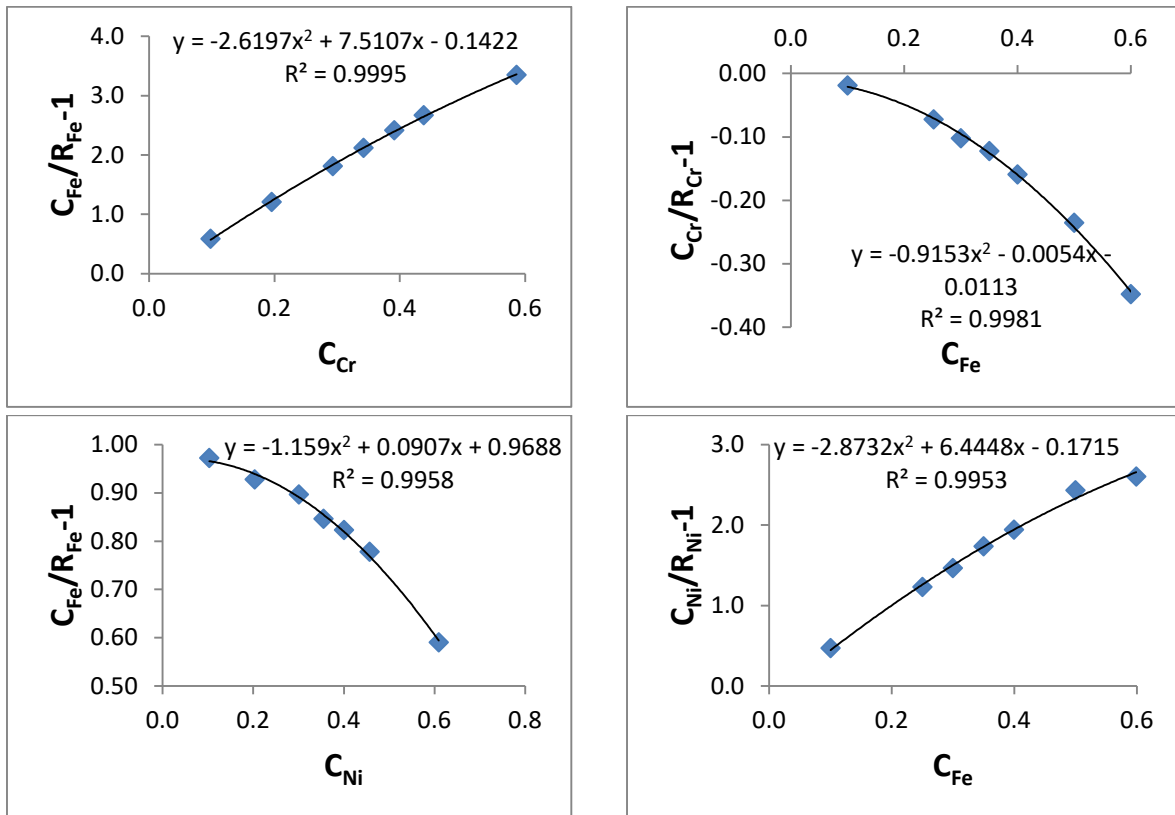
#### 4. Kết quả và thảo luận

Hình 3 biểu diễn phổ đo XRF cho mẫu phân tích PT2. Qua đó, ta có thể quan sát thấy các đỉnh phổ tương ứng với các tia X  $K_{\alpha}$  và  $K_{\beta}$  của các nguyên tố Cr, Fe, Ni. Tuy nhiên, các đỉnh phổ tương ứng với các tia X đặc trưng của nguyên tố O đã không được quan sát thấy trong tất cả phổ đo được, mặc dù rằng nguyên tố O hiện diện trong các mẫu với hàm lượng từ 29% – 33% (theo Bảng 1). Điều này cho thấy rằng hệ đo không thể phát hiện được nguyên tố O và đây là hạn chế chung của hầu hết các hệ phổ kế XRF. Như vậy, một vấn đề khó khăn là các hệ số ảnh hưởng của nguyên tố O lên nguyên tố khác trong mẫu không thể được tính toán. Trong nghiên cứu này, chúng tôi bỏ qua sự ảnh hưởng của nguyên tố O và chỉ xem xét đến hiệu ứng matrix gây ra bởi các nguyên tố Cr, Fe, Ni trong mẫu.

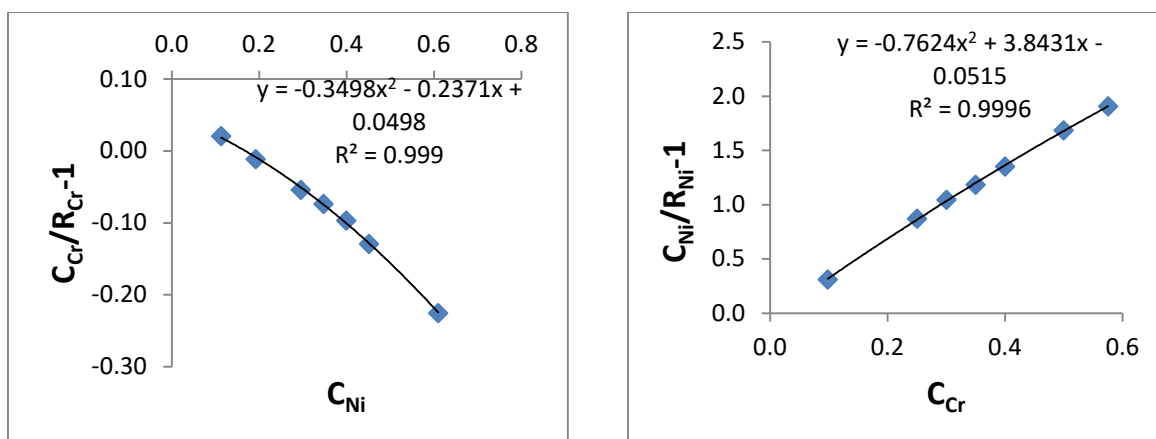


**Hình 3.** Phổ đo XRF cho mẫu PT2

Bằng cách thực hiện các bước đã mô tả trong mục phương pháp tính toán, hệ số ảnh hưởng  $a_{ij}$ ,  $a_{iji}$ ,  $a_{ijk}$  được xác định và trình bày trong Hình 4 và Bảng 2; hệ số của đường chuẩn bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính được trình bày trong Bảng 3.







Hình 4. Đồ thị xác định hệ số ảnh hưởng  $a_{ij}$ ,  $a_{ijj}$  và  $a_{ijk}$ .

Bảng 2. Các hệ số hiệu chỉnh  $a_{ij}$ ,  $a_{ijj}$ ,  $a_{ijk}$  trong phương pháp C-Q

Hệ số	Giá trị	Hệ số	Giá trị
$a_{FeCr}$	$7,5107 \pm 0,2580$	$a_{CrNi}$	$-0,2371 \pm 0,0337$
$a_{FeCrCr}$	$-2,6197 \pm 0,3702$	$a_{CrNiNi}$	$-0,3498 \pm 0,0460$
$a_{FeNi}$	$0,0907 \pm 0,1030$	$a_{NiFe}$	$6,4448 \pm 0,6587$
$a_{FeNiNi}$	$-1,1590 \pm 0,1419$	$a_{NiFeFe}$	$-2,8732 \pm 0,9068$
$a_{CrFe}$	$-0,0054 \pm 0,0627$	$a_{NiCr}$	$3,8431 \pm 0,1518$
$a_{CrFeFe}$	$-0,9153 \pm 0,0861$	$a_{NiCrCr}$	$-0,7624 \pm 0,2165$
$a_{FeCrNi}$	$-3,3992 \pm 1,1187$	$a_{CrFeNi}$	$2,1205 \pm 1,6285$
$a_{NiCrFe}$	$0,6487 \pm 1,0466$		

Bảng 3. Các hệ số của đường chuẩn hàm lượng bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính

Nguyên tố	Fe	Cr	Ni
Hệ số a	$-1,7664 \pm 0,1002$	$0,3087 \pm 0,0168$	$-0,2699 \pm 0,1597$
Hệ số b	$13,9727 \pm 0,4154$	$5,4241 \pm 0,0658$	$9,3939 \pm 0,7254$

Hàm lượng của các nguyên tố Fe, Cr và Ni và sai số tương ứng được tính toán bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính và hiệu chỉnh matrix dựa trên thuật toán C – Q được trình bày trong Bảng 4, Bảng 5 và Bảng 6. Kết quả đạt được cho thấy có sự phù hợp tốt giữa hàm lượng tính bằng thuật toán C – Q và giá trị tham khảo với độ sai biệt tương đối lớn nhất là 3,0%; 3,8%; 0,9% lần lượt cho các nguyên tố Cr, Fe, Ni. Bên cạnh đó, một sự khác biệt đáng kể được quan sát thấy giữa kết quả phân tích bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (không hiệu chỉnh hiệu ứng matrix) và giá trị tham khảo với độ sai biệt tương đối lớn nhất là 11,4%; 31,7%; 8,3% lần lượt cho các nguyên tố Cr, Fe, Ni. Kết quả này chỉ ra rằng việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix là cần thiết trong phân tích XRF; thuật toán C – Q có thể được ứng dụng để phân tích chính xác cho trường hợp các mẫu gồm ba thành phần Cr-Fe-Ni và sự hiện diện của nguyên tố O không gây ra sự ảnh hưởng đáng kể lên kết quả phân tích.

**Bảng 4.** So sánh kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố Fe tính từ phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính, và hiệu chỉnh matrix bằng thuật toán C-Q với giá trị tham khảo

Mẫu	Phương pháp chuẩn ngoại		Thuật toán C-Q		Giá trị tham khảo (g/g)
	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	
PT1	0,2388 ± 0,0147	19,4	0,1924 ± 0,0199	3,8	0,20000 ± 0,00150
PT2	0,2312 ± 0,0145	15,6	0,1944 ± 0,0205	2,8	0,19995 ± 0,00150
PT3	0,1942 ± 0,0131	2,9	0,1993 ± 0,0191	0,3	0,19994 ± 0,00150
PT4	0,2525 ± 0,0150	31,7	0,1897 ± 0,0189	1,0	0,19168 ± 0,00144

**Bảng 5.** So sánh kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố Cr tính từ phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính, và hiệu chỉnh matrix bằng thuật toán C-Q với giá trị tham khảo

Mẫu	Phương pháp chuẩn ngoại		Thuật toán C-Q		Giá trị tham khảo (g/g)
	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	
PT1	0,1763 ± 0,0052	3,3	0,1857 ± 0,0214	1,8	0,1823 ± 0,0014
PT2	0,1973 ± 0,0056	2,7	0,2050 ± 0,0221	1,1	0,2027 ± 0,0015
PT3	0,3578 ± 0,0071	0,9	0,3562 ± 0,0200	0,4	0,3546 ± 0,0027
PT4	0,1420 ± 0,0045	11,4	0,1554 ± 0,0198	3,0	0,1602 ± 0,012

**Bảng 6.** So sánh kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố Ni tính từ phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính, và hiệu chỉnh matrix bằng thuật toán C-Q với giá trị tham khảo

Mẫu	Phương pháp chuẩn ngoại		Thuật toán C-Q		Giá trị tham khảo (g/g)
	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	Hàm lượng (g/g)	Độ sai biệt (%)	
PT1	0,3389 ± 0,0437	5,7	0,3214 ± 0,0585	0,2	0,3208 ± 0,0024
PT2	0,3106 ± 0,0417	3,6	0,2991 ± 0,0554	0,3	0,3000 ± 0,0023
PT3	0,1476 ± 0,0285	2,4	0,1448 ± 0,0272	0,9	0,1442 ± 0,0011
PT4	0,3812 ± 0,0469	8,3	0,3514 ± 0,0621	0,2	0,3519 ± 0,0026

### 5. Kết luận

Kết quả của nghiên cứu này chỉ ra rằng việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phân tích XRF là cần thiết để đạt được kết quả chính xác. Đồng thời, tính hiệu quả của thuật toán Claisse – Quintin cho việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix cho các mẫu ba thành phần Cr-Fe-Ni đã được xác nhận. Đối với các mẫu được khảo sát trong nghiên cứu, sự hiện diện

của nguyên tố O trong mẫu không gây ảnh hưởng đáng kể đến độ chính xác của kết quả phân tích. Tuy nhiên, cần có những nghiên cứu đầy đủ hơn để đánh giá về sự ảnh hưởng của các nguyên tố nằm ngoài vùng phát hiện lên kết quả phân tích. Kết quả của nghiên cứu là tiền đề để phát triển kỹ thuật phân tích XRF cho việc kiểm định chất lượng của mẫu thép không gỉ.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Trường mã số T2018-32.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2006). *Handbook of Practical X – Ray Fluorescence Analysis*. Germany: Springer-Verlag.
- Claissé, F., & Quintin, M. (1967). Generalization of the Lachance–Traill method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis. *Can. J. Spectrosc.*, 12, 129-134.
- Gillam, E., & Heal, H. T. (1952). Some problems in the analysis of steels by X-ray fluorescence. *Bri. J. Appl. Phys.*, 3, 353-358.
- Jongh, W. K. (1973). X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix correction. Stainless steel. *X-ray Spectrom*, 2, 151-158.
- Lachance, G. R. (1993). Correction procedure using influence coefficients in X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 48, 343-357.
- Huynh, T. P., Luu, D. H. O., Huynh, T. T. H., & Le, L. M. (2015). Correction of matrix effects in XRF with the sample of two elements of Fe-Cr. *Science & Technology Development*, 18, 5-9.
- Rasberry, S. D., & Heinrich, K. F. J. (1974). Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis. *Anal. Chem.*, 46, 81-89.
- Sherman, J. (1955). The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta*, 7, 283-306.
- Tertian, R. (1976). An accurate coefficient method for X-ray fluorescence analysis. *Adv. X-ray Anal.*, 19, 85-111.

**CORRECTION FOR MATRIX EFFECTS IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS  
FOR Cr-Fe-Ni SAMPLES USING CLAISSE-QUINTIN ALGORITHM***Nguyen Thi Truc Linh<sup>1</sup>, Nguyen Duy Han<sup>2</sup>, Le Thi Ngoc Trang<sup>1</sup>*<sup>1</sup> Nuclear Technique Laboratory, University of Science, VNU-HCM, Vietnam<sup>2</sup> Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

\*Corresponding author: Nguyen Thi Truc Linh – Email: nttlinh@hcmus.edu.vn

Received: February 24, 2020; Revised: May 26, 2020; Accepted: June 12, 2020

**ABSTRACT**

*In this study, the Claisse – Quintin (C – Q) algorithm was applied to correct the matrix effects in X-ray fluorescence analysis for Cr-Fe-Ni samples. The X-ray fluorescence spectrometer used in this study includes a Si(Li) detector, ITRP preamplifier, DSA-LX digital multichannel analyzer, and <sup>241</sup>Am radioisotope sources. Experimental samples were prepared in a powder form with the same dimensions and density, but there was a change in the concentrations of the Cr, Fe, and Ni elements in the sample. The influence coefficients due to the absorption and enhancement effects between these elements were calculated based on the C – Q algorithm. Then, the concentrations of the Cr, Fe, and Ni elements in four different samples were determined. The results show that there is an agreement between the measured concentrations and control values with the maximum relative deviations of 3.0%; 3.8%; and 0.9% for the Cr, Fe, and Ni elements, respectively. Besides, a significant difference was observed between the results using the linear calibration method (without correcting the matrix effects) and the control values with the maximum relative deviations of 11, 4%; 31.7%; and 8.3% for the Cr, Fe, and Ni elements, respectively. The results show that the correction for the matrix effects is necessary in XRF analysis, and the C - Q algorithm could be applied for accurate analysis in the case of Cr-Fe-Ni samples.*

**Keywords:** Claisse – Quintin; matrix effects; X-ray fluorescence