

Hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phép phân tích huỳnh quang tia X đối với mẫu hai thành phần Fe – Cr

- Huỳnh Trúc Phương
- Lưu Đặng Hoàng Oanh
- Huỳnh Thị Thu Hương

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- Lê Lệ Mai

Trường Đại học Sư phạm Tp.HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Một nghiên cứu cho việc hiệu chỉnh hiệu ứng matrix trong phép phân tích huỳnh quang tia X đối với mẫu hai thành phần Fe – Cr đã được thực hiện dựa trên hệ phân tích huỳnh quang tia X với nguồn kích $H^3 - Zr$ tại Bộ môn Vật Lý Hạt Nhân, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM. Trong nghiên cứu này, thuật toán Claisse – Quintin

Từ khóa: hiệu chỉnh hiệu ứng matrix, mẫu hai thành phần

được áp dụng để hiệu chỉnh hiệu ứng hấp thụ trong phép phân tích hàm lượng mẫu Fe-Cr. Kết quả của phép phân tích thu được: $w_{Fe} = 0,39 \pm 0,02$ (g/g), $w_{Cr} = 0,40 \pm 0,01$ (g/g). So sánh với kết quả hàm lượng mẫu chuẩn thấy có sự phù hợp cao, sai lệch từ 0,01 % đến 2 %.

GIỚI THIỆU

XRF (X-ray fluorescence) là phương pháp phân tích các thành phần hóa học của các loại vật liệu dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật liệu đó do tương tác với các bức xạ tới. Kỹ thuật này có nhiều ưu điểm như không phá hủy mẫu, có độ chính xác cao, có khả năng phân tích đồng thời nhiều nguyên tố cùng lúc với thời gian chiếu ngắn. Phương pháp phân tích XRF cực kỳ linh hoạt cho các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học, nghiên cứu và kiểm soát chất lượng [1, 2].

Tuy nhiên phương pháp phân tích XRF cũng có một số nhược điểm trong đó hiệu ứng tăng cường và hiệu ứng hấp thụ của các nguyên tố matrix sẽ ảnh hưởng đến cường độ đo được của nguyên tố phân tích. Đối với mẫu mỏng, hai hiệu ứng trên có thể bỏ qua, nhưng đối với mẫu dày, hiệu chỉnh cho hiệu ứng matrix là rất cần thiết.

Do đó, việc khắc phục ảnh hưởng của hiệu ứng matrix bằng một mô hình toán học có ý nghĩa đặc biệt quan trọng đối với tính chính xác của kết quả phân tích.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Phương pháp hiệu chỉnh matrix

Xét một mẫu hai thành phần, trong đó i là nguyên tố phân tích, j là nguyên tố tham gia hiệu ứng hấp thụ hoặc tăng cường. Phương trình thuật toán hiệu chỉnh matrix Claisse – Quintin như sau [1, 5, 6]:

$$w_i = R_i \cdot (1 + \alpha_{in,ij} \cdot w_j) \quad (1)$$

trong đó,

$$\alpha_{in,ij} = \alpha_{ij} + \alpha_{ij} \cdot w_m \quad (2)$$

$$w_m = 1 - w_i \quad (3)$$

với w_i và w_j lần lượt là hàm lượng của các nguyên tố i, j trong mẫu; $\alpha_{lin,ij}$ là hệ số hiệu chỉnh tuyến tính; R_i là cường độ tương đối được xác định bởi phương trình:

$$R_i = \frac{I_i}{I_i^{(P)}} \quad (4)$$

với I_i và $I_i^{(P)}$ lần lượt là cường độ bức xạ đặc trưng của nguyên tố i trong mẫu phân tích và mẫu tinh khiết.

Giả sử mẫu chỉ chứa hai nguyên tố i, j và chất nền, ta có:

$$w_i = R_i \cdot (1 + \alpha_{ij} \cdot w_j + \alpha_{ijj} \cdot w_j^2 + \alpha_{ijn} \cdot w_n \cdot w_j) \quad (5)$$

với w_n là hàm lượng chất nền có trong mẫu và phương trình (5) giả thuyết rằng số đếm thu được đã trừ phông.

Dùng một mẫu so sánh (*) có hàm lượng các nguyên tố i và j rất gần với mẫu phân tích. Hàm lượng thành phần của mẫu phân tích được tính từ mẫu so sánh (*) như sau [7, 8]:

$$w_i = w_i^* + \Delta w_i \quad (6)$$

Từ phương trình (5), ta có:

$$w_i^* = R_i^* \cdot (1 + \alpha_{ij} \cdot w_j^* + \alpha_{ijj} \cdot w_j^{*2} + \alpha_{ijn} \cdot w_n \cdot w_j^*) \quad (7)$$

Lập tỉ số $\frac{w_i}{w_i^*}$ và giả thuyết rằng $w_n = w_n^*$, ta có:

$$w_i = w_i^* \cdot \frac{I_i}{I_i^*} \cdot \left(1 + \frac{\alpha_{ij} + 2 \cdot \alpha_{ijj} \cdot w_j^* + \alpha_{ijn} \cdot w_n}{1 + \alpha_{ij} \cdot w_j^* + \alpha_{ijj} \cdot w_j^{*2} + \alpha_{ijn} \cdot w_n \cdot w_j^*} \cdot \Delta w_j \right) \quad (8)$$

trong đó, w_i^* và I_i^* lần lượt là hàm lượng và cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố i trong mẫu so sánh.

Đặt:

$$w_i^{(bk)} = w_i^* \cdot \frac{I_i}{I_i^*} \quad (9)$$

$$\delta_j = \frac{\alpha_{ij} + 2 \cdot \alpha_{ijj} \cdot w_j^* + \alpha_{ijn} \cdot w_n}{1 + \alpha_{ij} \cdot w_j^* + \alpha_{ijj} \cdot w_j^{*2} + \alpha_{ijn} \cdot w_n \cdot w_j^*} \quad (10)$$

Phương trình (8) được viết lại thành:

$$w_i = w_i^{(bk)} \cdot (1 + \delta_j \cdot \Delta w_j) \quad (11)$$

Để xác định các hệ số ảnh hưởng α_{ij} và α_{ijj} , tiến hành dùng một bộ mẫu so sánh và lập đồ thị theo phương trình [7]:

$$\frac{\frac{w_i}{R_i} - 1}{w_j} = \alpha_{ij} + \alpha_{ijj} \cdot w_m \quad (12)$$

trong đó,

+ R_i được xác định từ phương trình (4).

+ w_m được xác định từ phương trình (3).

Sau khi đã có các hệ số α_{ij} và α_{ijj} thay vào phương trình (10) để xác định $\delta_j, w_i^{(bk)}$ được xác định bằng thực nghiệm qua công thức (9).

Dùng $w_i^{(bk)}$ và δ_j đã tính được áp dụng cho phương trình lặp (13) [7]:

$$w_i^{(n+1)} = w_i^{(bk)} \cdot \left[1 + \delta_j \cdot (w_j^{(n)} - w_j^*) \right] \quad (13)$$

Trong phương trình (13) vòng lặp bắt đầu với $w_j^{(0)} = w_j^{(bk)}$ [7].

Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính

Để xác định phương trình đường chuẩn hàm lượng theo phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính, tiến hành dùng một bộ mẫu so sánh và lập đồ thị theo phương trình [2]:

$$w = a \cdot I + b \quad (14)$$

Khi đó để xác định hàm lượng w_i của nguyên tố i trong mẫu, thay cường độ tia X đặc trưng I_i của nguyên tố i vào phương trình (14).

THỰC NGHIỆM**Thiết bị**

Trong phần thực nghiệm này, nguồn kích $H^3 - Zr$ được sử dụng có hoạt độ 5 mCi [4]. Các mẫu lần lượt được chiếu và đo trên hệ phổ kế huỳnh quang tia X tại Bộ môn Vật Lý Hạt Nhân Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên với detector XR - 100SDD có FWHM = 125 eV tại đỉnh 5,9 keV của nguồn Fe^{55} [9].

Chuẩn bị mẫu

Trong thực nghiệm này, các mẫu đều được pha chế từ bột Fe tinh khiết (98 %), bột Cr tinh khiết (99 %) và chất nền được sử dụng là $NaHCO_3$ dạng bột (100 %). Mẫu được nén chặt trong hộp nhựa có bán kính 1,5 cm với bề dày 2 mm. Khối lượng của các mẫu đã chuẩn bị như trình bày trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 1. Khối lượng của các mẫu phân tích

Tên mẫu	Khối lượng (g)		
	Fe	Cr	Chất nền
A1	1,20	1,20	0,60
A2	1,20	1,20	0,60
A3	1,20	1,20	0,60
A4	1,20	1,20	0,60
A5	1,20	1,20	0,60
A6	1,20	1,20	0,60

Bảng 2. Khối lượng của các mẫu so sánh

Tên mẫu	Khối lượng (g)		
	Fe	Cr	Chất nền
B1	0,90	1,80	0,30
B2	1,20	1,50	0,30
B3	1,80	0,90	0,30
C1	1,17	1,23	0,60
C2	1,23	1,17	0,60
C3	1,26	1,14	0,60

Bảng 3. Khối lượng của các mẫu tinh khiết

Tên mẫu	Khối lượng (g)		
	Fe	Cr	Chất nền
D1	3,00	0	0
D2	0	3,00	0

Chiều và đo mẫu

Sau khi được đóng gói, các mẫu lần lượt được chiếu và đo trên hệ phổ kế XRF tại Bộ môn Vật Lý Hạt Nhân với nguồn kích $H^3 - Zr$ và thời gian chiếu là 1 giờ. Phổ được ghi nhận bằng phần mềm Amptek DppMCA, sau đó được xử lý bằng phần mềm Colegram và hiệu chỉnh thời gian chết.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bằng cách thực hiện các bước trong phần phương pháp tính toán, đã xác định được hàm lượng của Fe và Cr trong mẫu phân tích. Bảng 4

và Bảng 5 trình bày sự so sánh kết quả phân tích của phương pháp hiệu chỉnh matrix và phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính với kết quả hàm lượng pha chế.

Kết quả phép đo thực nghiệm hàm lượng Fe trong mẫu phân tích sau khi hiệu chỉnh matrix có sự sai biệt so với giá trị pha chế ban đầu khoảng 2 %. Độ sai biệt này là không đáng kể, cho thấy phương pháp hiệu chỉnh trong thực nghiệm này là phù hợp. Trong khi đó phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính có độ sai biệt 9,43 %.

Bảng 4. Kết quả hàm lượng Fe phân tích được trong thực nghiệm

Phương pháp	Hàm lượng Fe (g/g)		Độ sai biệt (%)
	Thực nghiệm	Pha chế	
Hiệu chỉnh matrix	0,39 ± 0,02	0,400 ± 0,003	2,18
Chuẩn ngoại tuyến tính	0,44 ± 0,01		9,43

Bảng 5. Kết quả hàm lượng Cr phân tích được trong thực nghiệm

Phương pháp	Hàm lượng Cr (g/g)		Độ sai biệt (%)
	Thực nghiệm	Pha chế	
Hiệu chỉnh matrix	0,400 ± 0,06	0,400 ± 0,003	0,01
Chuẩn ngoại tuyến tính	0,38 ± 0,02		4,14

Kết quả phép đo thực nghiệm hàm lượng Cr trong mẫu phân tích sau khi hiệu chỉnh matrix có sự sai biệt khá nhỏ so với giá trị pha chế ban đầu (khoảng 0,01 %). Độ sai biệt này là không đáng kể, cho thấy phương pháp hiệu chỉnh trong thực nghiệm này là phù hợp. Trong khi đó phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính có độ sai biệt 4,14 %.

KẾT LUẬN

Bằng cách áp dụng mô hình hiệu chỉnh matrix đã đề nghị cho mẫu hai thành phần Fe – Cr với các mẫu phân tích là các mẫu pha chế đã biết trước hàm lượng, sau đó sử dụng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính xác định lại hàm

lượng của các mẫu phân tích, nhận thấy có sự sai biệt khá cao giữa kết quả phân tích bằng phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính và giá trị hàm lượng pha chế của thành phần mẫu (ảnh hưởng của hiệu ứng matrix, sự không đồng nhất kích thước hạt, hiệu ứng bề mặt mẫu, ...). Phương pháp hiệu chỉnh matrix với sự xem xét đến các hiệu ứng hấp thụ và tăng cường đã cho kết quả chính xác hơn hẳn phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính thông thường.

Lời cảm ơn: Chúng tôi chân thành cảm ơn đến Ban Khoa học và Công nghệ, ĐHQG-HCM, Phòng Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí và trang thiết bị để thực hiện đề tài này.

Correction of matrix effects in XRF with the samples of two elements of Fe-Cr

- **Huynh Truc Phuong**
- **Luu Dang Hoang Oanh**
- **Huynh Thi Thu Huong**
University of Science, VNU-HCM
- **Le Le Mai**
University of Pedagogy HCM City

ABSTRACTS

A study on the correction of matrix effects in XRF with samples of two elements of Fe-Cr was carried out. The measurement of XRF was excited by H^3-Zr source at the Nuclear Physics Department, University of Science HCM City. In this study, Claisse-Quintin algorithm was applied to adjust the

Keywords: Correction of Matrix effects, Fe-Cr in XRF

absorption effects in analysis of Fe-Cr concentration in the samples. As the results, obtained concentrations were, $w_{Fe} = 0,39 \pm 0,02$ (g/g) and $w_{Cr} = 0,40 \pm 0,01$ (g/g). Here, there is a very good with agreement in concentration between standard and sample, which deviation from 0.01 % to 2 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T.P. Dũng, Hiệu chỉnh ảnh hưởng hiệu ứng matrix trong phương pháp phân tích huỳnh quang tia X, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (1996).
- [2]. T.P. Dũng, H.T. Phương, T.M. Phê, Các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X, NXB ĐHQG-HCM, 35-45 (2003).
- [3]. T.T.H. Loan, Xử lý thống kê số liệu thực nghiệm hạt nhân, NXB ĐHQG-HCM, 68-70 (2013).
- [4]. M.V. Nhon, H.T. Phương, Phân tích một vài nguyên tố bằng phương pháp huỳnh quang tia X nhờ nguồn H^3-Zr , Đề tài cấp Bộ (2003).
- [5]. R.M. Rousseau, Corrections for matrix effects in X – ray fluorescence analysis – A tutorial, *ELSEVIER*, 759 – 777 (2006).
- [6]. R.M. Rousseau, The fundamental algorithm: An exhaustive study of the Claisse – Quintin Algorithm and the Tertian and Lachance identities part II: Application, *The Rigaku Journal*, 15, 2, 14 – 25 (1998).
- [7]. R.M. Rousseau, Concept of the influence coefficient, *The Rigaku Journal*, 18, 1, 8 – 21 (2001).
- [8]. R.M. Rousseau, The Quest for a fundamental algorithm in X – ray fluorescence analysis and calibration, *The Open Spectroscopy Journal*, 31 – 42 (2009).
- [9]. <http://www.amptek.com>