

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

## کنترل کیفی اندازه‌گیری غلظت عنصری در نمونه‌های بیولوژیکی در آنالیز به روش فعال‌سازی نوترونی

صدیقه کاشیان-علی اصغر فتحی وند\* - سید مهدی بطحایی

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

### چکیده:

تلاش‌های بین‌المللی در زمینه استانداردسازی آزمایشگاه‌ها رو به گسترش می‌باشد. قابلیت ردیابی و تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها از جمله الزامات مهم فنی در استانداردهای بین‌المللی می‌باشند. اگرچه تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها به روش‌های گوناگون میسر می‌باشد ولی آنالیز همزمان نمونه‌های مرجع به همراه نمونه‌های مجهول، به عنوان بهترین روش شناخته شده است. در مقاله حاضر، آنالیز عنصری نمونه‌های مرجع بیولوژیکی IAEA-336, IAEA-V8, IAEA-V10 به روش فعال‌سازی نوترونی دستگاهی اندازه‌گیری شده است. مقایسه نتایج اندازه‌گیری‌ها با استفاده از معیارهای آژانس بین‌المللی انرژی اتمی نشان دهنده‌ی صحت و دقت مناسب اندازه‌گیری‌ها می‌باشد.

**کلید واژه:** تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها، مواد مرجع، صحت اندازه‌گیری، دقت اندازه‌گیری، فعال‌سازی نوترونی

### ۱- مقدمه

اگرچه روش‌های اندازه‌گیری متفاوتی نظیر طیف سنجی جذب اتمی، طیف سنجی جرمی و ... به منظور آنالیز نمونه‌های مختلف وجود دارد ولی آنالیز عنصری به روش فعال‌سازی نوترونی به دلایل حساسیت بالا، غیر مخرب بودن، قابلیت همزمان اندازه‌گیری عناصر، صحت و دقت مناسب و ... عموماً بر دیگر روش‌های اندازه‌گیری ترجیح داده می‌شود [۱]. آزمایشگاه فعال‌سازی نوترونی و اسپکتروسکوپی گاما در پژوهشکده کاربرد پرتوها از سال‌ها پیش با توجه به امکانات موجود نظیر راکتور تحقیقاتی و سیستم انتقال سریع نمونه (رایبیت) در زمینه آنالیز نمونه‌های متفاوت (خاک، گیاه، رسوب، فیلتر هوا، مواد غذایی و ...) به روش فعال‌سازی نوترونی دستگاهی فعال بوده است. این آزمایشگاه ضمن بکارگیری روش‌های آنالیز استاندارد سعی بر برآورده نمودن الزامات فنی استانداردهای بین‌المللی به منظور ارتقاء کیفیت اندازه‌گیری‌های خود داشته است. از جمله الزامات بسیار مهم استانداردهای بین‌المللی برای تایید صلاحیت آزمایشگاه‌های آزمون، قابلیت ردیابی و تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. از میان روش‌های گوناگون به منظور اثبات کیفیت مناسب

اندازه‌گیری‌ها (محاسبات آماری، آنالیز نمونه توسط آزمایشگاه‌های مرجع و ...)، آنالیز همزمان نمونه‌های مرجع (RMS) به عنوان مناسب‌ترین روش جهت تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها شناخته شده است [۲ و ۳]. از آنجا که اندازه‌گیری غلظت عناصر ضروری (آهن، روی، کلسیم و ...) و مضر (آرسنیک، کادمیوم و ...) در مواد غذایی نقش حیاتی در سلامت و بهداشت جامعه دارد [۴ و ۵]، این آزمایشگاه بشکلی فعال اقدام به آنالیز نمونه‌های متفاوت مواد غذایی (گندم، جو و برنج و ...) نموده و قابلیت ردیابی و تضمین کیفیت اندازه‌گیری‌ها را توسط آنالیز مواد مرجع مناسب به همراه نمونه‌های مواد غذایی انجام می‌دهد. در این مقاله به تفصیل روش صحنه‌گذاری و تضمین کیفیت نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط آنالیز مواد مرجع بیولوژیکی (گیاه چاودار) IAEA-V8، (یونجه) IAEA-V10 و (گل‌سنگ) IAEA-336 و ارزیابی نتایج با استفاده از معیارهای آژانس بین‌المللی انرژی اتمی صورت گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

به منظور تضمین کیفیت اندازه‌گیری عناصر در مواد غذایی از مواد مرجع بیولوژیکی IAEA-336, IAEA-V8 IAEA-V10 که از آژانس بین‌المللی انرژی اتمی تهیه شده‌اند، به عنوان نمونه‌های کنترل کیفی استفاده شده است. انتخاب مواد مرجع بنحوی بوده که نوع، ترکیب و عناصر مورد اندازه‌گیری در مواد مرجع، با نمونه‌های مواد غذایی همخوانی داشته باشند. به منظور آنالیز نمونه‌های مواد مرجع در ابتدا این مواد به مدت ۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در کوره قرار داده شدند. در این مدت مواد مرجع رطوبت خود را از دست داده و به وزن ثابت می‌رسند. سپس حدود  $100\text{ mg}$  از هر یک از مواد مرجع توزین و در ظروف پلی‌اتیلنی جداگانه قرار گرفته‌اند. جهت پرتودهی نوترونی، نمونه‌های مواد مرجع توسط سیستم انتقال سریع نمونه (رایبیت) در آزمایشگاه محیط زیست به راکتور تحقیقاتی سازمان انرژی اتمی ارسال شده است. شار نوترون حرارتی در محل پرتودهی نمونه‌ها در حدود  $10^{13}\text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$  بوده و جهت اندازه‌گیری عناصر با نیمه عمر کوتاه (Al, Cu, Ca, Mg, Mn) نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه و به منظور اندازه‌گیری عناصر پرتوزا با نیمه عمر بالا (Fe, Zn) نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت پرتودهی شده‌اند. مشخصات مرتبط با مواد مرجع در جدول ۱ و اطلاعات مرتبط با شرایط پرتودهی و عناصر پرتوزای مورد نظر در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات مواد مرجع استفاده شده.

مشخصات	کد ماده مرجع
پودر گل‌سنگ	IAEA-336

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

IAEA-V8	آرد گیاه چاودار
IAEA-V10	پودر یونجه

جدول ۲. شرایط پرتودهی، شمارش و پارامترهای هسته ای عناصر پرتوزای مورد نظر

عناصر	عناصر پرتوزا	نیمه عمر	انرژی فتوییک (keV)	شرایط پرتودهی، زمان خنک شدن نمونه و زمان شمارش
Al	<sup>28</sup> Al	۲/۲۴m	۱۷۷۸/۹۹	۱۸۰ ثانیه زمان پرتودهی، بلافاصله شمارش، ۳۰۰ ثانیه شمارش
Ca	<sup>49</sup> Ca	۸/۷۲m	۳۰۸۴/۵۴	۱۸۰ ثانیه زمان پرتودهی، بلافاصله شمارش، ۳۰۰ ثانیه شمارش
Cu	<sup>66</sup> Cu	۵/۱۰m	۱۰۳۹/۲۰	۱۸۰ ثانیه زمان پرتودهی، بلافاصله شمارش، ۳۰۰ ثانیه شمارش
Mg	<sup>27</sup> Mg	۸/۷۲m	۱۰۱۴/۴۳	۱۸۰ ثانیه زمان پرتودهی، بلافاصله شمارش، ۳۰۰ ثانیه شمارش
Mn	<sup>56</sup> Mn	۸/۷۲m	۸۴۶/۷۶ ۱۸۱۰/۷۲	۱۸۰ ثانیه زمان پرتودهی، بلافاصله شمارش، ۳۰۰ ثانیه شمارش
Fe	<sup>59</sup> Fe	۴۴/۵d	۱۰۹۹/۲۵	۲ ساعت زمان پرتودهی، ۱۰ روز زمان خنک شدن، ۱۰۰۰۰ ثانیه شمارش
Zn	<sup>65</sup> Zn	۲۴۳/۰d	۱۱۱۵/۵۵	۲ ساعت زمان پرتودهی، ۱۰ روز زمان خنک شدن، ۱۰۰۰۰ ثانیه شمارش

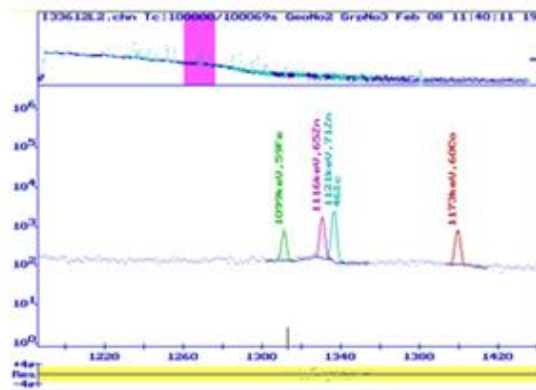
در تحقیق حاضر از روش نسبی فعال سازی نوترونی دستگامی به منظور آنالیز عنصری استفاده شده و بدین منظور ماده مرجع IAEA-V10 به عنوان استاندارد و مواد مرجع IAEA-336, IAEA-V8 به عنوان نمونه در نظر گرفته شده اند.

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

شمارش نمونه‌ها توسط آشکارساز فوق خالص ژرمانیوم (HPGe) صورت گرفته است. قدرت تفکیک انرژی این آشکارساز در انرژی ۱۳۳۲ keV از چشمه  $^{60}\text{Co}$  برابر با ۲ keV بوده و بازده نسبی آشکارساز ۱۰٪ می‌باشد. کالیبراسیون انرژی سیستم اسپکترومتری پرتوهای گاما با استفاده از چشمه‌های کالیبراسیون که از آژانس بین‌المللی انرژی اتمی تهیه شده، صورت گرفته است. طیف نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار Meastro جمع‌آوری شده (شکل ۱) و به منظور آنالیز نمونه‌ها از نرم افزار Winspan استفاده شده است. غلظت عناصر مورد نظر با استفاده از رابطه ۱ قابل محاسبه است.

$$m_s = \frac{A(\text{net}_s)}{A(\text{net}_{st})} \times m_{st} \quad (1)$$

در این رابطه  $m_s$  و  $m_{st}$  به ترتیب جرم نمونه و استاندارد و  $A(\text{net}_s)$  و  $A(\text{net}_{st})$  بترتیب مساحت‌های خالص زیر فتوپیک‌های نمونه و استاندارد می‌باشند. عدم قطعیت اندازه‌گیری غلظت عناصر با در نظر گرفتن مولفه‌های خطا شامل خطای توزین، خطای شمارش و خطای مساحت‌های زیر منحنی‌های نمونه و استاندارد صورت گرفته است. ارزیابی صحت و دقت اندازه‌گیری‌های صورت گرفته توسط مقایسه نتایج اندازه‌گیری غلظت عناصر و مقادیر گزارش شده در گواهی ماده مرجع و با استفاده از معیارهای آژانس بین‌المللی انرژی اتمی صورت پذیرفته است.



شکل ۱- طیف جمع‌آوری شده از شمارش ماده مرجع IAEA-336

ارزیابی صحت و دقت اندازه‌گیری‌های صورت گرفته توسط مقایسه نتایج اندازه‌گیری غلظت عناصر و مقادیر گزارش شده در گواهی ماده مرجع با استفاده از معیارهای آژانس بین‌المللی انرژی اتمی صورت پذیرفته است.

براین اساس صحت اندازه‌گیری‌ها در صورتی قابل قبول است که [۶]:

$$|\text{Value}_{\text{IAEA}} - \text{Value}_{\text{Analyst}}| \leq 2.58 \times (\text{unc}_{\text{IAEA}}^2 + \text{unc}_{\text{Analyst}}^2)^{1/2}$$

همچنین دقت اندازه‌گیری‌ها در صورتی پذیرفته است که:

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

$$\sqrt{\left(\frac{unc_{IAEA}}{Value_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{unc_{Analyst}}{Value_{Analyst}}\right)^2} \times 100\% \leq 20\%$$

### ۳- نتایج

غلظت عناصر اندازه گیری شده و گزارش شده در گواهی های مواد مرجع IAEA-336, IAEA-V8 به همراه عدم قطعیت اندازه گیری ها در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. غلظت عناصر اندازه گیری شده و گزارش شده در گواهی های مواد مرجع

عناصر	IAEA-336				IAEA-V8			
	غلظت اندازه گیری شده (ppm)	بازه اندازه گیر ی ( $\sigma=2\delta$ )	میانگین غلظت گزارش شده (ppm)	بازه گزارش شده ( $\sigma=2\delta$ )	غلظت اندازه گیری شده (ppm)	بازه اندازه گیری ( $\sigma=2\delta$ )	میانگین غلظت گزارش شده (ppm)	بازه گزارش شده ( $\sigma=2\delta$ )
Al	660	627-693	680	570-790	2.61	2.55-2.66	2.6	1.1-4.1
Ca	-	-	Not reported	Not reported	180.61	159.12-202.1	149	139-159
Cu	3.7	3.33-4.07	3.6	3.1-4.1	0.88	0.81-1.11	0.95	0.76-1.14
Mg	-	-	Not reported	Not reported	118	109.7-126.26	121	112-130
Mn	58	55.1-60.9	63	56-70	3.35	3.12-3.58	2.06	1.94-2.18
Fe	432.07	403.55-460.59	430	380-480	4.0	3.48-4.52	4.1	3.4-4.8
Zn	32.86	29.9-35.82	30.4	27.0-33.8	2.4	2.1-2.7	2.53	2.20-2.86

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

نتایج بررسی صحت و دقت در اندازه‌گیری‌ها در جداول ۴ و ۵ آورده شده است. همانطور که از جدول ۴ ملاحظه می‌شود، به غیر از Al کلیه عناصر مورد نظر در ماده مرجع IAEA-V8 با صحت و دقت قابل قبول اندازه‌گیری شده و همچنین کلیه نتایج اندازه‌گیری‌های عناصر مورد نظر در ماده مرجع IAEA-336 قابل پذیرش می‌باشند.

جدول ۴- نتایج بررسی صحت و دقت اندازه‌گیری‌ها مربوط به اندازه‌گیری عنصری ماده مرجع IAEA-V8.

عنصر	معیار صحت		معیار دقت		وضعیت نهایی
	$\frac{ Value_{IAEA}-Value_{Analyst} }{2.58 \times (\text{unc}^2_{IAEA} + \text{unc}^2_{Analyst})^{1/2}} \leq$	وضعیت	%	وضعیت	
Al	0.01	1.94	28.86	رد شده	رد شده
Ca	31.61	310.77	6.83	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Cu	0.07	0.26	13.14	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Mg	3	55.83	5.11	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Mn	1.29	0.19	4.50	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Fe	0.1	1.08	10.73	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Zn	0.13	0.48	9.03	پذیرفته شده	پذیرفته شده

جدول ۵- نتایج بررسی صحت و دقت اندازه‌گیری‌ها مربوط به اندازه‌گیری عنصری ماده مرجع IAEA-336.

عنصر	معیار صحت		معیار دقت		وضعیت نهایی
	$\frac{ Value_{IAEA}-Value_{Analyst} }{2.58 \times (\text{unc}^2_{IAEA} + \text{unc}^2_{Analyst})^{1/2}} \leq$	وضعیت	%	وضعیت	
Al	20	148.15	8.47	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Ca	-	-	-	-	پذیرفته شده
Cu	0.1	0.80	8.56	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Mg	-	-	-	-	-
Mn	5	9.77	6.09	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Fe	2.07	74.26	6.69	پذیرفته شده	پذیرفته شده
Zn	2.46	5.82	7.18	پذیرفته شده	پذیرفته شده

۴- بحث و نتیجه‌گیری

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

تضمین کیفیت نتایج اندازه‌گیری‌های عنصری نمونه‌های بیولوژیکی، در آزمایشگاه فعال‌سازی نوترونی و اسپکتروسکوپی گاما از پژوهشکده کاربرد پرتوها توسط آنالیز مواد مرجع صورت گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده، به غیر از عنصر Al صحت و دقت غلظت‌های دیگر عناصر اندازه‌گیری شده (Cu, Ca, Zn, Fe, Mg, Mn) با غلظت‌های گزارش شده برای این عناصر در گواهی ماده مرجع IAEA-V-8 همخوانی مناسب را داشته است. عدم همخوانی غلظت اندازه‌گیری شده برای عنصر Al به دلیل طولانی‌بودن زمان خنک شدن نمونه بعد از پرتودهی و قبل از شمارش تشخیص داده شده است. همچنین غلظت کلیه عناصر اندازه‌گیری شده در ماده مرجع IAEA-336 با غلظت‌های این عناصر در گواهی این ماده مرجع همخوانی داشته است. بنابراین بر اساس استانداردهای موجود، این آزمایشگاه با استفاده از آنالیز نمونه‌های مرجع، توانایی اندازه‌گیری صحیح و دقیق عناصر مورد نظر را در نمونه‌های بیولوژیکی به اثبات رسانیده است.

## مراجع:

- 1- IAEA TECDOC 435, Comparison of Nuclear Analytical Methods with Competitive Methods, Vienna (1987).
- 2- WALKER, R., LUMLEY, I., Pitfalls in terminology and use of reference materials. Trends Anal. Chem. 18, 594– 616, (1999).
- 3- KING, B., Traceability of chemical analysis. Analyst 122, 197 – 204, (1997).
- 4- Heyneman, C. A., (1996). Zinc deficiency and taste disorders. The Annals of Pharmacotherapy, 30, 186-187.
- 5- Simmer, K. & Thompson, R. P., (1985). Zinc in the fetus and newborn. ActaPaediatricaScandinavica Supplement, 319, 158-163.
- 6- Agency's Laboratories, A 2444 Seibersdorf, Austria. First ALMERA proficiency test (2000). Information on the evaluation procedure.