

## صحه گذاری روش آزمون آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی

علیرضا توسلی\* - علی اصغر فتیحی وند - مهدی بطحایی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

### چکیده

پژوهش حاضر در راستای صحه گذاری آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی در آزمایشگاه محیط زیست پژوهشکده کاربرد پرتوها از پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای انجام شده است. صحه گذاری روش اندازه گیری، با استفاده از آزمون t صورت گرفته است. پرتوهای نمونه ها در راکتور تحقیقاتی تهران انجام گرفته و طیف گیری نمونه ها توسط سیستم طیف سنجی گاما با آشکارساز ژرمانیوم فوق خالص (HPGe) و با استفاده از نرم افزار MAESTROII انجام شده است. طیف های جمع آوری شده، با نرم افزار SPAN آنالیز شده اند. نتایج حاصل نشان دهنده دقت و صحت قابل قبول روش بکار گرفته شده جهت آنالیز عناصر آرسنیک (As)، بروم (Br)، منگنز (Mn)، ساماریوم (Sm)، کلسیم (Ca)، سزیم (Cs)، آهن (Fe)، آنتیموان (Sb) و یتربیم (Yb) می باشد.

کلید واژه ها: صحه گذاری، فعال سازی نوترونی دستگاهی، آشکارساز HPGe، آزمون t، نرم افزار SPAN

### ۱- مقدمه

آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی با استفاده از راکتورهای تحقیقاتی، آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی یا INAA<sup>1</sup> نامیده می شود. در این نوع از آنالیز، تابش نوترون های حرارتی حاصل از راکتور، باعث فعال کردن ایزوتوپ های برخی از عناصر داخل نمونه شده و آن ها را به ایزوتوپ های پرتوزا

<sup>1</sup> Instrumental Neutron Activation Analysis



یا رادیوایزوتوپ تبدیل می کند. سپس طیف انرژی گامای گسیل شده از این رادیوایزوتوپ ها توسط سیستم طیف سنجی گاما که معمولاً مجهز به آشکارساز نیمه هادی HPGe است، جمع آوری می شود.

آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی، به چهار روش مختلف انجام می گیرد که عبارت اند از روش مطلق، روش نیمه مطلق، روش استاندارد سازی  $K_0$  و روش نسبی [۱ و ۲]. استفاده از روش نسبی بسیاری از مؤلفه های خطا مربوط به روش های دیگر را حذف می نماید و به همین دلیل روش نسبی نسبت به روش های دیگر کاربرد گسترده تری یافته است. در این روش، نمونه و ماده مرجع در شرایط هندسی مشابه و در مدت زمان یکسان پرتودهی و شمارش می شوند. در روش نسبی، اندازه گیری غلظت نمونه ها، با استفاده از رابطه (۱) انجام می گیرد [۱].

$$\frac{A_{sam}}{A_{std}} = \frac{C_{sam}}{C_{std}} \cdot \frac{m_{sam}}{m_{std}} \cdot \frac{e^{-\lambda t_{sam}}}{e^{-\lambda t_{std}}} \Rightarrow C_{sam} = C_{std} \cdot \frac{A_{sam}}{A_{std}} \cdot \frac{m_{std}}{m_{sam}} \cdot e^{-\lambda \Delta t} \quad (1)$$

که در آن کمیت های مختلف بصورت زیر می باشند:

$C_{std}$  و  $C_{sam}$ : به ترتیب غلظت عنصر موردنظر در نمونه مجهول و ماده مرجع

$A_{std}$  و  $A_{sam}$ : سطح خالص زیر فتوپیک مربوط به تابش گاما از رادیوایزوتوپ متناظر با عنصر موردنظر، به ترتیب در نمونه مجهول و ماده مرجع

$m_{sam}$ : جرم نمونه مجهول و  $m_{std}$ : جرم ماده مرجع

$\Delta t$ : اختلاف زمانی بین شمارش نمونه مجهول و ماده مرجع ( $\Delta t = t_{std} - t_{sam}$ )

## ۲- روش کار

در این پژوهش، جهت آنالیز نمونه ها، از روش نسبی مطابق با سند فنی IAEA-TECDOC-564 آژانس انرژی اتمی استفاده شده است [۱]. معمولاً عناصر مورد بررسی با روش INAA، بر اساس نیمه عمر رادیوایزوتوپ های تولید شده پس از پرتودهی، در یکی از زیر مجموعه های زیر قرار می گیرند:



۱- عناصری مانند آلومینیوم (Al)، باریم (Ba) و مس (Cu) که در اثر برخورد نوترون های حرارتی، عناصر پرتوزا با نیمه عمر کوتاه (در حد دقیقه) تولید می کنند که در این مقاله عناصر کوتاه مدت<sup>۲</sup> نامیده می شوند.

۲- عناصری مانند آرسنیک (As)، بروم (Br)، منگنز (Mn) و ساماریوم (Sm) که در اثر برخورد نوترون های حرارتی، عناصر پرتوزا با نیمه عمر متوسط (در حد چند ساعت) تولید می کنند که در این مقاله عناصر میان مدت<sup>۳</sup> نامیده می شوند.

۳- عناصری مانند کلسیم (Ca)، سزیم (Cs)، آهن (Fe)، آنتیموان (Sb) و یتربیم (Yb) که در اثر برخورد نوترون های حرارتی، عناصر پرتوزا با نیمه عمر بلند (در حد چندین روز و یا بیش تر) تولید می کنند که در این مقاله عناصر بلندمدت<sup>۴</sup> نامیده می شوند.

در این پژوهش، عناصر میان مدت و بلند مدت اندازه گیری شده و به منظور صحت گذاری روش آزمون، از آزمون t استفاده شده است [۳]. استفاده از آزمون t برای صحت گذاری روش آزمون در آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی، در مراجع مختلفی اشاره شده است [۴ و ۵]. با استفاده از ماده مرجع دارای گواهی یا CRM<sup>۵</sup> فرمول محاسبه t بصورت زیر خواهد بود:

$$t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{S} \quad (2)$$

در این رابطه  $\bar{x}$  میانگین نتایج بدست آمده از N بار اندازه گیری،  $\mu$  مقدار داده شده برای کمیت مورد اندازه گیری در گواهی ماده مرجع و S انحراف معیار نتایج اندازه گیری می باشد.

برای انجام آزمون t از سه ماده مرجع شامل رسوب SD-N-1/2 و خاک های IAEA-SOIL-7 و IAEA-SL-1 استفاده شده است. در مرحله نمونه سازی، از SD-N-1/2 دو نمونه و از IAEA-SOIL-7 و IAEA-SL-1 هر کدام یک نمونه تهیه گردید. برای آنالیز عناصر میان مدت، یک نمونه SD-N-1/2 به همراه نمونه IAEA-SL-1 به مدت ۲ دقیقه در نزدیکی قلب راکتور پرتو دهی شده و سپس طیف انرژی نمونه ها هر کدام به

<sup>2</sup> Short-Lived

<sup>3</sup> Medium-Lived

<sup>4</sup> Long-Lived

<sup>5</sup> Certified Reference Material

مدت یک ساعت جمع آوری گردید. در این حالت نمونه IAEA-SL-1 را به عنوان نمونه استاندارد<sup>۶</sup> انتخاب کرده و برای نمونه SD-N-1/2 غلظت عناصر میان مدت آرسنیک (As)، بروم (Br)، منگنز (Mn) و ساماریوم (Sm) را با نرم افزار SPAN محاسبه نمودیم [۶ و ۷].

برای آنالیز عناصر میان مدت، نمونه دیگر SD-N-1/2 به همراه نمونه IAEA-SOIL-7 به مکان های پرتودهی در قلب راکتور منتقل شده و به مدت ۲ ساعت پرتودهی گردیدند. یک هفته پس از پرتودهی، طیف انرژی نمونه ها هرکدام به مدت یک ساعت جمع آوری گردید. نمونه SD-N-1/2 را به عنوان نمونه استاندارد انتخاب کردیم و برای نمونه IAEA-SOIL-7 به عنوان نمونه مجهول، غلظت عناصر بلندمدت کلسیم (Ca)، سزیم (Cs)، آهن (Fe)، آنتیموان (Sb) و یتربیوم (Yb) را با نرم افزار SPAN محاسبه نمودیم. طیف گیری یک بار برای نمونه استاندارد و پنج بار برای نمونه مجهول انجام گردید.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج آنالیز مواد مرجع برای عناصر میان مدت و بلند مدت به ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده است. چون تمامی مواد مورد استفاده در این آزمون، مواد مرجع می باشند، بنابراین هر کدام می توانند توسط آزمایشگر به عنوان نمونه و یا ماده مرجع در نظر گرفته شوند. جداول ۱ و ۲ نشان می دهند که روش آزمون ما، برای اندازه گیری غلظت عناصر میان مدت آرسنیک (As)، بروم (Br)، منگنز (Mn) و ساماریوم (Sm) و همچنین عناصر بلندمدت کلسیم (Ca)، سزیم (Cs)، آهن (Fe)، آنتیموان (Sb) و یتربیوم (Yb) مناسب می باشد. این عناصر در گروه فلزات سنگین، آنتی اکسیدان ها و الکترولیت های موجود در بدن انسان قرار دارند و به لحاظ نقش بیولوژیکی آن ها در بدن، اندازه گیری غلظت این عناصر از اهمیت شایانی برخوردار است.

<sup>۶</sup> نمونه ای که از ماده مرجع تهیه شده و نوع و غلظت عناصر موجود در آن مشخص است.

جدول ۱ غلظت های اندازه گیری شده برای عناصر مجهول میان مدت و نتایج آزمون t

عنصر	ساماریوم	منگنز	بروم	آرسنیک
غلظت اندازه گیری شده در SD-N-1/2 در اولین اندازه گیری (ppm)	۵/۸۸	۷۸۴	۴۵/۶	۴۹/۸
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۱۰/۲	۳/۲	۱۶/۰	۹/۱
غلظت اندازه گیری شده در SD-N-1/2 در دومین اندازه گیری (ppm)	۶/۰۸	۸۱۵	۴۷/۳	۵۳/۵
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۱۰	۴/۳	۱۷/۰	۸/۳
غلظت اندازه گیری شده در SD-N-1/2 در سومین اندازه گیری (ppm)	۶/۳۸	۷۸۷	۳۹/۳	۵۵/۸
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۹/۱	۴/۹	۲۰/۴	۶/۴
مقدار گواهی شده ( $\mu$ ) برای غلظت عنصر مورد نظر (برحسب ppm)	۵/۵۸	۷۷۷	۵۲/۰	۵۰/۰
میانگین نتایج اندازه گیری (x-bar)	۶	۷۹۵/۳	۴۴/۱	۵۳/۰
انحراف معیار نتایج اندازه گیری (برحسب ppm)	۰/۳	۱۷/۱	۴/۲۱	۳/۰
مقدار محاسبه شده برای t	۳/۷	۱/۹	۳/۳	۱/۷
مقدار t از جدول	۴/۳	۴/۳	۴/۳	۴/۳
قبول یا رد نتیجه اندازه گیری	قبول	قبول	قبول	قبول

جدول ۲ غلظت های اندازه گیری شده برای عناصر مجهول بلند مدت و نتایج آزمون t

عنصر	یتربوم	آنتیموان	آهن	سزیوم	کلسیم
غلظت اندازه گیری شده در Soil-7 در اولین اندازه گیری (ppm)	۲/۹	۱/۷	$۲/۰۷ \times ۱۰^۴$	۴/۰	$۱/۵۵ \times ۱۰^۵$
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۷/۰	۶/۱	۳/۱	۱۱/۱	۶/۲
غلظت اندازه گیری شده در Soil-7 در دومین اندازه گیری (ppm)	۲/۲	۱/۷	$۲/۰۴ \times ۱۰^۴$	۴/۵	$۱/۵۰ \times ۱۰^۵$
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۵/۴	۶/۰	۲/۹	۱۰/۴	۶/۹
غلظت اندازه گیری شده در Soil-7 در سومین اندازه گیری (ppm)	۲/۱	۱/۷	$۲/۱۸ \times ۱۰^۴$	۵/۲	$۱/۶۴ \times ۱۰^۵$
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۶/۰	۶/۰	۳/۲	۹/۷	۶/۰
غلظت اندازه گیری شده در Soil-7 در چهارمین اندازه گیری (ppm)	۲/۸	۱/۶	$۲/۲۰ \times ۱۰^۴$	۴/۹	$۱/۶۱ \times ۱۰^۵$
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۷/۳	۶/۵	۲/۸	۹/۵	۶/۲
غلظت اندازه گیری شده در Soil-7 در پنجمین اندازه گیری (ppm)	۲/۷	۱/۸	$۲/۱۰ \times ۱۰^۴$	۴/۴	$۱/۶۰ \times ۱۰^۵$
خطای نسبی اندازه گیری (%)	۵/۴	۵/۲	۳/۲	۱۰/۰	۶/۲
مقدار گواهی شده ( $\mu$ ) برای غلظت عنصر مورد نظر (برحسب ppm)	۲/۴	۱/۷	$۲/۵۷ \times ۱۰^۴$	۵/۴	$۱/۶۳ \times ۱۰^۵$
میانگین نتایج اندازه گیری (x-bar)	۲/۵	۱/۷	$۲/۱۲ \times ۱۰^۴$	۴/۶	$۱/۵۸ \times ۱۰^۵$
انحراف معیار نتایج اندازه گیری (برحسب ppm)	۰/۳۸	۰/۰۷	$۰/۶۹ \times ۱۰^۴$	۰/۴۶	$۰/۰۶ \times ۱۰^۵$
مقدار محاسبه شده برای t	۰/۸	۰/۰	۱/۵	۳/۹	۱/۹
مقدار t از جدول	۴/۶۰	۴/۶۰	۴/۶۰	۴/۶۰	۴/۶۰
قبول یا رد نتیجه اندازه گیری	قبول	قبول	قبول	قبول	قبول



## مراجع

1. IAEA-TECDOC-564, *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*, 1990.
2. F. DE CORTE, A. SIMONITS, A. DE WISPELAERE, J. HOSTE, *Accuracy and Applicability of the  $k_0$  Standardization Method*, J. Radioanal. Chem. 113, pp. 145-161, 1987.
3. P. Konieczka, J. Namiesnik, *Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory (A Practical Approach)*, CRC Press, pp. 10-29, 2009.
4. B. Ratkowska, A. Wojtasik, Z. Marzec, V. Stibilj, H. Kunachowicz, *Assessment of selenium content in diets using two analytical methods– a comparative study*, Polish Journal of food and nutrition sciences, Vol. 13/54, No 4, pp. 415-420, 2004.
5. E. Chajduk, R.S. Dybczyński, *Highly accurate radiochemical neutron activation analysis of arsenic in biological materials involving selective isolation of arsenic by hybrid and conventional ion exchange*, Microchimica Acta, Volume 168, Numbers 1-2, pp. 37-44, 2010.
6. IAEA-TECDOC-1049, *Software for nuclear spectrometry*, 1998.
7. Wang Liyu, *User's manual of gamma ray spectrum and NAA application software IAE/SPAN V3.10*, China Institute of Atomic Energy, 1992.