بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک
ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری
فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸

تعیین غلظت عناصر سمی موجود در رنگ های تاتو از طریق بیناب نگاری لیزری

الهام رشید، سیده زهرا شورشینی و حمیدرضا شیروانی مهدوی

گروه فیزیک دانشگاه الزهرا، خیابان ونک، تهران

گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، دانشکده علوم پایه

چکیده - در این پژوهش، روش بیناب نگاری فروشکست القایی (LIBS) به منظور تعیین غلظت عناصر سمی موجود در رنگ های تاتو به کار گرفته شده است. عناصرکروم (Cr)، منگنز (Mn)، تیتانیوم (Ti)،کبالت (Co) و سرب (Pb) به عنوان عناصر موجود در محصولات آرایشی مورد بررسی قرار گرفته اند. سه نمونه از رنگ های تاتو تولید شده جهت بررسی انتخاب شده اند. غلظت عناصر با استفاده از خطوط گسیلی مشاهده شده از این نمونه ها به روش استاندارد داخلی تعیین شد. غلظت های تعیین شده با حد استاندارد سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) مورد مقایسه قرار گرفت. علاوه بر این از تجزیه و تحلیل آماری به روش تابع تشخیصی برای تفکیک بین نمونه های مختلف استفاده شد.

کلید واژه- بیناب نگاری لیزری، غلظت سنجی، تاتو، فلزات سنگین، تابع تحلیلی تشخیصی

Quantitative analysis of toxic elements in tattoo inks using Laser spectroscopy

Rashid Elham, Shourshieni Seyede Zahra, Shirvani-Mahdavi Hamid-Reza

Department of physics, Alzahra University, Tehran

Department of physics, Islamic Azad University (CTB), Tehran

Abstract- In the present research work, the Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique is applied to explore the concentration of toxic elements being in tattoo inks. The elemental analysis of chromium (Cr), manganese (Mn), titanium (Ti), cobalt (Co), and lead (Pb) are selected as elements in cosmetic products. Three different colors of tattoo inks are selected. The observed spectral lines of all elements are used to calculate their concentration in all samples through the internal standard method. The calculated concentrations are then compared to permissible limits set by the Food and Drug Administration with regard to the cosmetics industry. Moreover, the discriminant function analysis (DFA) statistically reveals the differences between tattoo inks from various aspects.

Keywords: Laser Spectroscopy, Quantitative Analysis, Tattoo, Heavy Metals, Discriminant Function Analysis (DFA)

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-13]

مقدمه

تاتو تزریق فرآورده هایی شامل رنگدانه و مواد جانبی دیگر به داخل پوست با استفاده از وسایل تیز می باشد. در گذشته خطر تاتو فقط سوزن آلوده تصور می شد، درحالیکه تحقیقات نشان می دهند یکی دیگر از خطرات احتمالی، وجود بعضی از فلزات سنگین در رنگدانه های مورد استفاده نیز می باشد که تاکنون مطالعات کاملی روی آن ها صورت نگرفته است. فلزات سنگین مثل جیوه، سرب، کادمیوم و غیره از جمله آلاینده‌هایی هستند که حضور آنها به‌عنوان رنگدانه در ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی باعث بروز برخی از بیماری‌ها در انسان می‌گردد. این فلزات قابلیت تجمع در بافت‌های مختلف انسان را نیز دارند. فلز سرب تأثیر زیادی در باقی‌ماندن پارافین و رنگ‌های زیبنده روی پوست دارد و هر چه میزان سرب بیشتر باشد، ماندگاری رنگ روی پوست نیز بیشتر می‌شود. فلز کادمیوم نیز به‌عنوان رنگدانه رنگی در بسیاری از محصولات آرایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. جوهرهای تاتو از نمک های فلزی زیادی ساخته شده اند که برخی از آنها غلظت زیاد و برخی غلظت کمی دارند. فلزات سنگین می توانند در رنگ های مختلف استفاده شوند. جیوه (Hg) در رنگ قرمز، سرب (Pb) در رنگ های زرد و سبز و سفید، کادمیوم (Cd) در رنگ های قرمز و نارنجی و زرد، کروم (Cr) در رنگ سبز، کبالت (Co) در رنگ آبی، تیتانیوم (Ti) در رنگ سفید، و آهن (Fe) در رنگ های قهوه ای و قرمز و مشکی به کار می رود[۱].

بر اساس استاندارد سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) میزان سرب و جیوه موجود در رنگ‌های افزودنی لوازم آرایشی به ترتیب نباید بیشتر از ۲۰ و ۱ میکروگرم در گرم (۰,۰۰۲٪ و ۰,۰۰۰۱٪) باشد. استاندارد مشخصی برای میزان تیتانیوم در این مواد تعیین نشده است و همچنین میزان کادمیوم به هر مقداری در مواد آرایشی بر اساس این استاندارد ممنوع شده است[۲]. از این رو توجه به ترکیبات و اطلاع از میزان این عناصر در مواد آرایشی ضروری می باشد.

در این مقاله به شناسایی و بررسی کیفی وکمی فلزات سنگین که لزوم محدودیت در مقدار آنها توسط FDA مشخص شده برای سه نمونه رنگ تاتو به روش بیناب نگاری فروشکست القایی (LIBS) پرداخته شده است. همچنین به منظور تایید و بررسی صحت نتایج حاصل از LIBS از روش بیناب نگاری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) نیز استفاده شد. در انتها جهت تفکیک و جداسازی سریع رنگ های مورد استفاده از لحاظ استانداردهای FDA برای حضور عناصر سنگین از روش تحلیل آماری داده ها نیز استفاده شد.

تئوری

در بیناب نگاری لیزری نور پلاسمای ایجاد شده در اثر برهمکنش لیزر با ماده جهت تجزیه و تحلیل عنصری مواد به کار می رود. در این روش موقعیت خط های گسیلی (طول موج) مشابه اثر انگشت، نشانه ای از حضور گونه می باشد. شدت خطوط گسیلی برحسب غلظت گونه در پلاسما عبارت است از:

$$I_{ij} = FC^s \frac{A_{ij} g_i}{U_s(T)} e^{-E_i/kT} \quad (۱)$$

که در آن I_{ij} شدت خطوط گسیلی، F فاکتور آزمایشگاهی، C^s غلظت گونه S، A_{ij} احتمال گذار خود به خودی، g_i وزن آماری، $U^s(T)$ تابع پارش، E_i انرژی برانگیختگی تراز، k ثابت بولتزمن و T دمای پلاسما تعریف می شود.

به منظور محاسبه غلظت عناصر موجود در نمونه ها با استفاده از اندازه گیری های LIBS روش های مختلفی ارائه شده است. استاندارد داخلی یکی از این روش ها است[۳] که درآن غلظت یک عنصر از پیش تعیین شده در نمونه کاملا مشخص و با دانستن این غلظت و به کمک رابطه۱، پس از محاسبه دمای پلاسما می توان مقدار تقریبی F را تعیین نمود. به این ترتیب پس از تعیین مقدارF، غلظت گونه های موجود در پلاسما را می توان محاسبه نمود.

علاوه براین از آنجاکه هر بیناب شامل خطوط گسیلی متعددی مربوط به گونه ها و حتی باندهای مولکولی سازنده ماده می باشد، استفاده همزمان از این اطلاعات می تواند سبب افزایش سرعت و شناسایی در روش شود. روش آماری تحلیل تابع تشخیصی روشی است که با ترکیب متغیرهای مستقل جهت ایجاد یک متغیر جدید به نام تابع تشخیصی (DF) ایجاد می شود. این تابع ترکیب خطی از n متغیر مستقل تشکیل می دهد بطوری که بزرگترین تفاوت بین گروه ها را ایجاد می کند.

به عبارت دیگر منظور از تحلیل تشخیصی، گروه بندی داده ها به گروه های متجانس است، به طوری که مشاهدات هر گروه با یکدیگر شبیه باشند و مشاهدات گروه های مختلف نسبت به یکدیگر کمترین شباهت را داشته باشند. با ورود هر مشاهده جدید، می توان با محاسبه امتیاز آن بر حسب هر یک از توابع، وضعیت عضویت آن را در یکی از گروه ها تعیین کرد[۴].

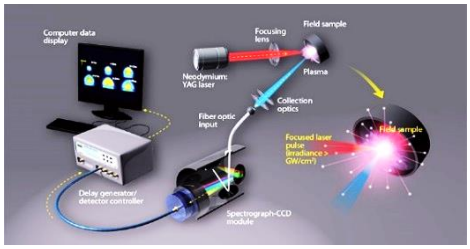
نمونه ها و چیدمان آزمایشگاهی

به منظور بررسی کمی و کیفی رنگ های مختلف تاتو و تطابق آن ها

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-13]

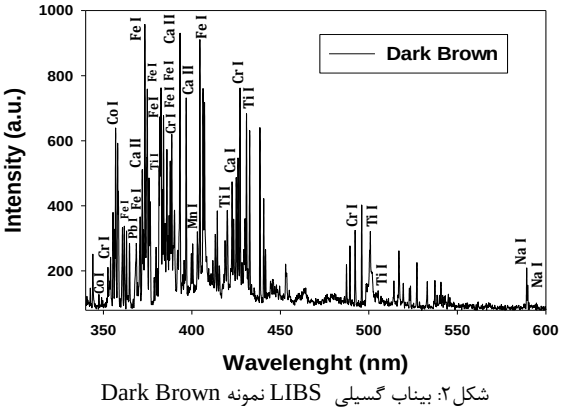
با استانداردهای FDA، از سه نمونه رنگ های مختلف تاتو موجود در بازار استفاده شد. نمونه ها با اسامی Brown و Dark Brown و Hany Brown نام گذاری شدند. لیزر به کار گرفته شده در این کار یک لیزرNd:YAG Q-Switch با طول موج ۱۰۶۴نانومتر و پهنای پالس ۵ نانوثانیه می باشد که انرژی آن $^{mj}/_{pulse}$ ۱۲۶ و با نرخ تکرار ۱هرتز تنظیم شد. از یک عدسی تخت-همگرا با فاصله کانونی ۲۰۰میلی متر جهت کانونی کردن نور لیزر استفاده شد. نمونه های مورد بررسی بر روی یک پایه نگهدارنده میکرومتری که قابلیت تنظیم در سه راستای XYZ دارد، قرار گرفتند.تابش میکروپلاسما حاصل توسط یک فیبر نوری به آشکارساز مجهز به CCD هدایت شد. نمایی از این چیدمان در شکل۱ نشان داده شده است.



شکل۱: چیدمان آزمایشگاهیLIBS

تحلیل نتایج و داده ها

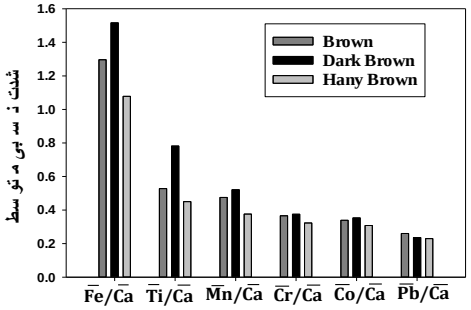
بینابگسیلی حاصل از تمرکز لیزر بر روی رنگ Dark Brown به عنوان نمونه در شکل۲ نشان داده شده است.



شکل۲: بینابگسیلی LIBS نمونه Dark Brown

طول موج های مشاهده شده در بینابا استفاده از اطلاعات کتابخانه ایNIST [۵] عبارتند از: (۳۶۱,۸۷ ، ۳۶۰,۸۸ ، ۳۶۳,۱۴ ، ۳۶۴,۷۸، ۳۷۳,۴۸ ، ۳۷۴,۹۴ ، ۳۸۱,۵۸ ، ۳۸۳,۴۲ ، ۴۰۴,۵۸) Fe، (۳۵۲,۶۸ ، ۳۵۶,۹۳) Co، (۳۷۲,۹۸، ۳۷۸,۸۸، ۳۷۵,۲۸و۴۳۰,۵۹) Ti، (۳۶۳,۹۵) Pb، (۴۰۳,۰۷و۳۸۰,۶۷) Mn، (۴۲۲,۶۷،۳۹۶,۸۴، ۳۹۳,۳۶و ۳۷۰,۶) Ca، (۵۸۸,۹۹ و۵۸۹,۵۹) Na و (۳۵۳,۶۷، ۴۲۷,۴۸و ۴۹۲,۱۶) Cr نانومتر. لازم به ذکر است که در هیچ یک از بینابهای حاصل خطی برای گونه های جیوه (Hg) و کادمیوم (Cd) مشاهده نشد.

ابتدا از نمودار کالیبراسیون ستونی به عنوان معیاری برای سنجش و مقایسه عناصر سنگین استفاده شد. از آنجاکه بینابهای حاصل از LIBS از یک تپ به تپ دیگر متفاوت است، نمودار کالیبراسیون ستونی برای شدت های نسبی رسم شد.



شکل۳: نمودار کالیبراسیون ستونی نسبی شدت های متوسط

شدت نسبی جمعی (CIR) به صورت رابطه ۳ تعریف می شود:

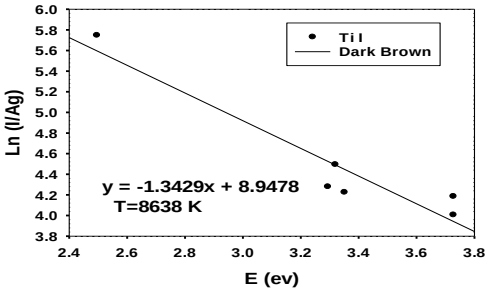
$$CIR = \frac{\sum_i (\frac{I_a}{I_b})_i}{N} \qquad (۳)$$

که I_a شدت خط گونه مورد بررسی ، I_b شدت خط گونه مرجع و N تعداد تپ های لیزر می باشد. از میان طول موج های شناسایی شده برای هرگونه خطی که دارای بیشترین نسبت سیگنال به نویز$(\frac{S}{N})$ و حداقل خودجذبی بود، انتخاب شد. این خطوط عبارتند از: آهن ۴۰۴,۴۸، تیتانیوم ۳۷۵,۲۸، منگنز ۴۰۳,۰۷، کروم ۳۵۳,۶۷، کبالت ۳۵۲,۶۸ و سرب ۳۶۳,۹۵ نانومتر که شدت آنها نسبت به خط گسیلی کلسیم ۳۹۶,۸۴ nm درنظر گرفته شد و نتایج برای ۳۰ بینابدست آمد. نمودار کالیبراسیون ستونی نسبی شدت های متوسط در شکل ۳ رسم شده است. با توجه به این شکل غلظت سرب در نمونه Brown بیشتراز سایر نمونه هاست و درمورد فلزات سنگین دیگر این غلظت در نمونه Dark Brown بیشتراست.

در مرحله بعد به روش استاندارد داخلی و با دانستن غلظت از پیش تعیین شده منگنز، پارامترF تعیین شد. از آنجاکه محاسبه غلظت گونه های موجود در نمونه ها به دمای میکروپلاسمای القایی و در نتیجه تابع پارش $U_S(T)$ متناظر با آن و همچنین فاکتور آزمایشگاهی F وابسته می باشد (رابطه۱)، دما با رسم نمودار بولتزمن محاسبه شد. درشکل۴ نمودار بولتزمن گونه Ti(I) رنگ Dark Brown مشاهده می شود.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-13]



شکل۴: نمودار بولتزمن تیتانیوم رنگ Dark Brown

پس از تعیین دما، به کمک غلظت منگنز (۰٫۲۱٪) فاکتور آزمایشگاهی F برابر با ۰٫۰۰۹ بدست آمد.

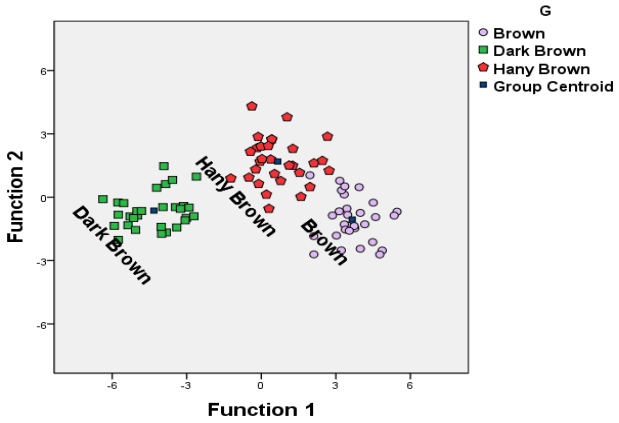
درنهایت با دانستن فاکتور F برای هرسه نمونه، غلظت سرب و تیتانیوم هریک از رنگ های تاتو تعیین شد. همچنین نتایج حاصل از LIBS با غلظت های تعیین شده به روش ICP مقایسه و در جدول۱ درج گردیده است. جدول۱ نشان می دهد درصدهای وزنی بدست آمده به روش LIBS همخوانی بسیار خوبی با نتایج ICP دارند و تنها در نمونه Hany Brown استانداردهای FDA رعایت شده است.

جدول۱: مقایسه نتایج غلظت سنجی به روش LIBS و ICP

	LIBS(Pb)	ICP(Pb)	LIBS(Ti)	ICP(Ti)
Dark Brown	۰٫۰۰۷۱	۰٫۰۰۷۴	۰٫۳۳۵	۰٫۲۵۷
Brown	۰٫۰۲۷۷	۰٫۰۳۳۵	۰٫۱۵۷	۰٫۲۴۰
Hany Brown	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۰۵	۰٫۰۳۶	۰٫۰۱۹

درانتها با هدف سرعت بخشیدن و تفکیک سریع نمونه های آزمایشی از روش DFA و به کمک نسخه۲۵ نرم افزار آماری SPSS استفاده شده است. از هر نمونه مورد آزمایش ۳۰ طیف به عنوان ورودی انتخاب شده است. از بین طول موج های شناسایی شده در بیناب، شدت های نرمالیزه شده ۱۴ خط به عنوان متغیرهای مستقل مورد استفاده قرار گرفت. این خطوط عبارتند از: (۳۶۱٫۸۷ ، ۳۶۰٫۸۸ ، ۳۶۳٫۱۴ ، ۳۶۴٫۷۸، ۴۰۴٫۵۸) Fe، (۳۵۲٫۶۸) *Co*، (۴۰۳٫۰۷) Mn، (۳۷۵٫۲۸ ، ۳۷۸٫۸۸، ۴۳۰٫۵۹) Ti، (۳۵۳٫۶۷ ، ۴۲۷٫۴۸ ، ۴۹۲٫۱۶) Cr و (*363.95*) Pb نانومتر.

درشکل۵ نمودار پراکندگی حاصل از روش آماری DFA برحسب نمرات تشخیصی برای هرسه نمونه نشان داده شده است که با دقت ۹۸٫۹٪ از یکدیگر تفکیک شده اند. همچنین در این شکل مراکز مربوط به هر گروه مشاهده می شود که در فاصله جداشدگی مناسبی جهت تفکیک از یکدیگر قرار دارند.



شکل۵: نمودار پراکندگی سه نمونه برحسب نمرات تشخیصی

نتیجه‌گیری

در کار حاضر با استفاده از روش استاندارد داخلی در LIBS غلظت گونه های سمی موجود در نمونه های آرایشی مورد استفاده عموم بررسی شد که نتایج حاصل از این کار هماهنگی بسیار خوبی با داده های حاصل از روش ICP را نشان می دهند. همچنین این بررسی ها نشان داد که هر سه نمونه فاقد عناصر جیوه و کادمیوم می باشند لیکن عنصر سرب در آنها مشخص و تعیین شد که طبق استانداردهای FDA تنها یک نمونه از شرایط استاندارد برخوردار بود. در مرحله بعد به منظور شناسایی سریع و جداسازی نمونه های استاندارد از غیر استاندارد از روش تحلیل آماری استفاده شد که تفکیک بسیار خوبی حاصل شد.

مرجع‌ها

[1] K.W.C. Poon, “In Situ Shemical Analysis of Modern Organic Tattooing Inks and Pigments by Micro-Raman Spectroscopy”, Raman Spectroscopy, Vol. 39, No. 9, pp. 1227-1237, 2008.

[2] M. Vahid Dastjerdi, M. Foroughi, F. Mohammadi Moghadam, A. Hassanzadeh, H. Nourmoradi, “Studying the Lead Concentration Rate in the Most Popular Eye Shadow Cosmetics in Isfahan City, Iran”, Health Syst Res., Vol. 8, No. 3, pp. 487-492, 2012.

[3] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser *Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York, 2006.

[4] R. A. Johnson, D. W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis*, Upper Saddle River, N. J., Pearson Prentice Hall, 2007.

[5] WWW.NIST.gov

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-13]