



## کاربرد نانولوله کربنی چند دیواره سنتز شده با تکنیک سل - ژل برای تعیین تتراکلرید کربن در هوا با روش ریز استخراج فاز جامد

سید قوام الدین عطاری<sup>۱</sup>، عبدالرحمن بهرامی<sup>۲</sup>، فرشید قربانی شهنا<sup>۳</sup>، محمود حیدری<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۱

تاریخ ویرایش: ۹۴/۰۶/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۱۷

### چکیده

**زمینه و هدف:** روش‌های تعیین آلاینده‌های آلی فرار در نمونه‌های هوا نیازمند استخراج آلاینده‌ها با استفاده از حلال‌های سمی و خطرناک می‌باشد. روش ریز استخراج فاز جامد، یک روش مناسب دوستدار محیط‌زیست و کاربر می‌باشد که برای گستره وسیعی از ترکیبات قابل استفاده می‌باشد. استخراج مناسبی است که می‌توان آلاینده‌ها را در غلظت‌های پایین و با حساسیت بسیار بالا و بدون استفاده از حلال انجام داد. فیبرهای ریز استخراج فاز جامد که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای معایبی می‌باشند که با استفاده از تکنیک‌های ساخت و جذب‌های نوین، برخی از این معایب رفع می‌گردد. هدف از این مطالعه، بررسی عملکرد یک نانوفیبر ساخته شده برای نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن در هوا می‌باشد.

**روش بررسی:** در این مطالعه یک فیبر نوین از نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر پایه تکنیک سل - ژل ساخته شد و تأثیر عوامل مختلف در مراحل نمونه‌برداری و تعیین مقدار از تتراکلرید کربن هوا مورد بررسی قرار گرفت و سپس با فیبر تجاری کربوکسن / پلی دی متیل سیلوکسان مقایسه شد. **یافته‌ها:** عملکرد فیبر پیشنهادی تحت شرایط بهینه در مرحله نمونه‌برداری در دما و رطوبت پایین بهتر بود. دمای واجذب  $28^{\circ}\text{C}$  و زمان واجذب ۳ دقیقه بود. انحراف معیار نسبی تکرارپذیری  $4/3 - 4\%$  و بازتولید  $4/5 - 3/2\%$  به دست آمد و در مقایسه با فیبر تجاری کربوکسن / پلی دی متیل سیلوکسان، عملکرد مطلوبی داشت.

**نتیجه‌گیری:** روش ریز استخراج فاز جامد با فیبر نانو ساختار ساخته شده، روشی آسان و کاربردی با حساسیت و دقت بالا تشخیص داده شد که می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین مقادیر تتراکلرید کربن در هوا مورد استفاده قرار گیرد.

**کلیدواژه‌ها:** ریز استخراج فاز جامد، نانولوله‌های کربنی چند دیواره، سل - ژل تکنیک، تتراکلرید کربن.

### مقدمه

می‌شود [۴]. این ماده سمیت بالایی دارد و به دلیل اینکه به سرعت به شکل بخار درمی‌آید، از طریق استنشاق بسیار خطرناک و مضر است و روی سیستم اعصاب مرکزی اثر می‌گذارد که در مواجهه با این ماده صدمات کبدی و کلیوی نیز دیده شده است. انجمن بین‌المللی تحقیقات سرطان این ترکیب را در گروه 2B، یعنی امکان سرطان‌زایی در انسان، قرار داده است [۵]. نمونه‌برداری از آلاینده‌های موجود در هوا و پایش میزان مواجهه شاغلین با آلاینده‌های موجود در محیط کار یکی از اصلی‌ترین اهداف بهداشت حرفه‌ای می‌باشد. بر همین اساس تاکنون روش‌های متعددی جهت نمونه‌برداری از آلاینده‌ها ابداع گردیده است که هر کدام سعی در حذف پاره‌ای از محدودیت‌های روش‌های قبلی و افزایش

ترکیبات آلی فرار هالوژن دار به دلیل کاربرد و سمیت زیادشان به عنوان آلاینده‌های محیطی و شغلی بسیار مهم می‌باشند. ترکیبات آلی فرار هالوژن دار، ترکیبات آلی هستند که در دمای  $20^{\circ}\text{C}$ ، فشار بخارشان بیشتر از  $10\text{ Pa}$  می‌باشد و در فرمولاسیون شیمیایی خود حداقل دارای یک هالوژن می‌باشند [۱]. ترکیبات آلی فرار هالوژن دار می‌توانند بعد از ورود به بدن وارد جریان خون شوند و تجمع یابند یا اینکه دفع گردند؛ بنابراین دارای خطر مستقیم بر سلامتی شاغلین می‌باشند [۲-۳]. یکی از ترکیبات آلی فرار هالوژن دار، تتراکلرید کربن می‌باشد که به‌طور گسترده‌ای در صنعت به عنوان حلال، عوامل چربی زدا و تمیزکننده استفاده

۱- استادیار مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد، بروجرد، ایران.

۲- نویسنده مسئول) استاد گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. bahrami@umsha.ac.ir

۳- استادیار گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۴- استادیار گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران.

نمونه‌برداری و تجزیه ترکیبات گازی ارائه شده است [۱۶-۱۵]. ویژگی‌های منحصربه‌فرد روش ریزاستخراج فاز جامد آن را به ابزاری مناسب جهت نمونه‌برداری و تجزیه آلاینده‌های هوا تبدیل نموده است [۱۷-۱۹]. تاکنون روش ریزاستخراج فاز جامد با استفاده از جاذب‌های مرسوم تجاری به کار برده شده است. اگرچه فیبرهای ریز استخراج فاز جامد در حال حاضر به‌طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی با این وجود دارای معایبی شامل مقاومت دمایی کم، ناپایداری و متورم شدن در حلال‌های آلی، کنده شدن پوشش جاذب می‌باشند [۲۰-۲۲]. با استفاده از نانوجاذب‌های با بنیان کربنی با اندازه ذرات در حد نانو و مساحت سطح جذبی بالا و مقاومت حرارتی و فیزیکی بالا می‌توان بر این مشکل غلبه نمود؛ اما جاذب‌های نانو ساختار کربنی با الگوی اوربیتالی  $\mu$ - $\mu$  دارای تمایل محدودی برای جذب سطحی ترکیبات مختلف می‌باشند. با به‌کارگیری روش سل-ژل و اضافه نمودن گروه‌های عاملی روی ساختارهای نانوذرات کربنی می‌توان موجب افزایش تمایلات جذبی جاذب شده و برخی از این معایب را رفع نمود [۲۳-۲۹]. در سال‌های اخیر تعداد زیادی از نانوذرات بر پایه کربن به‌عنوان ماده جاذب در آماده‌سازی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند که شامل نانو الماس‌ها، فولرن‌ها، نانولوله‌های کربنی، گرافن، رشته‌های کربنی می‌باشند. در طول دهه گذشته تنها خصوصیات و کاربردهای مواد نانو ساختاری جدید مانند نانوذرات، نانو مفتول‌ها و نانولوله‌ها موضوع علمی بیشتر تحقیقات با رویکرد تجزیه بوده است. نانولوله‌های کربن، با توجه به ابعاد و میزان پیچ و تاب و آرایش حلقه‌های گرافیت می‌توانند رفتارهای فلزی و یا نیمه رسانایی از خود نشان دهند. نانولوله‌های کربنی ممکن است به یکدیگر متصل شوند تا تشکیل سیم‌هایی ملکولی با خواص مکانیکی، نوری، مغناطیسی و الکترونیکی جالبی دهند. این خصوصیات به نانولوله‌های کربنی اجازه می‌دهد که به‌عنوان جاذب به کار روند. با وجود مزیت‌های مهم نانو ساختارهای بنیان کربنی، الگوی پیوندی p-p در این ترکیبات موجب تمایل جذبی

کارایی روش‌های موجود دارند. روش ایده آل جهت ارزیابی غلظت تماس، روشی است که سریع، دقیق، آسان و ارزان باشد. با کاهش حدود مجاز آلاینده‌ها و بهسازی محیط‌های شغلی و کاسته شدن غلظت آلاینده‌های هوا برد در محیط لزوم توسعه روش‌های حساس‌تر که قادر به تأمین خواسته‌های قانونی باشد احساس می‌شود و انجام روش‌های آماده‌سازی و استخراج را الزامی می‌سازد. آماده‌سازی، معمولاً وقت‌گیرترین مرحله روش تجزیه و منشأ عمده کاهش دقت و صحت محسوب می‌شود. فرآیند استخراج یکی از مهم‌ترین مراحل آماده‌سازی است که به‌منظور جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم آلاینده‌ها در هوا کاربرد دارد. یک روش استخراج ایده‌آل باید علاوه بر برخورداری از سرعت، سادگی، تکرارپذیری، هزینه کم، قابلیت انجام با حجم کم نمونه، گزینش‌پذیری بالا، حداقل استفاده از حلال، عدم نیاز به تغلیظ و کاهش حجم فاز استخراجی، قابلیت خودکار و استفاده به‌صورت پیوسته با سیستم‌های تجزیه‌ای، بازیابی جسم تجزیه‌ای موردنظر را بدون از دست دادن یا تخریب آن‌ها به‌صورت کمی ممکن سازد. از آنجائی که انجام روش‌های معمول استخراج مستلزم صرف مقادیر زیادی از انواع حلال‌های آلی با درجه خلوص بالا می‌باشد که به‌طور عموم سمی و خطرناک بوده و تأثیرات سوئی بر سلامت و محیط زیست دارند، لذا محققان تلاش می‌کنند روش‌های استخراجی ابداع نمایند که ضمن برخورداری از حساسیت بالا، بی‌نیاز از حلال بوده و یا دست کم با حجم کمی از حلال قابل انجام باشد و با اصول شیمی تجزیه سبز مطابقت داشته باشد [۹-۶]. روش ریزاستخراج فاز جامد اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط پاولیشین<sup>۱</sup> ابداع شد و به جهت آسان و ارزان بودن و همچنین عدم استفاده از حلال در آماده‌سازی نمونه‌ها کاربرد فراوانی یافته است [۱۴-۱۰]. تاکنون مطالعات متعددی بر اساس این روش روی ترکیبات موجود در محلول‌های مائی صورت پذیرفته است و به میزان بسیار کمتر نیز مطالعاتی در خصوص

<sup>۱</sup> Pawliszyn

پیستون متصل گردید. طبق مطالعات قبلی [۳۱] عملیات آماده‌سازی بستر به این ترتیب انجام شد. ۱ سانتیمتر فیبر نوری بدون پوشش پلی‌آمید به مدت یک ساعت درون NaOH ۱ مولار قرار داده شد تا حد امکان گروه‌های هیدروکسی بیشتری برای تشکیل پیوند شیمیایی با فاز استخراج کننده، روی شیشه تثبیت شود. سپس بستر، به مدت ۳۰ دقیقه درون محلول HCl ۰/۱ مولار قرار داده شد تا سود اضافی خنثی شود. پس از آن فیبر را در داخل آون و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم تا آب و ناخالصی‌های احتمالی روی سطح آن خارج شوند [۳۱]. برای تهیه کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله‌های کربنی چند دیواره از تکنیک سل - ژل استفاده شده است. فرآیند مورد استفاده در تکنیک سل - ژل که در دمای پایین انجام می‌گیرد موجب تماس بهینه‌تر اجزای سنتز شده و همچنین با فراهم آوردن واسطه‌های شیمیایی، کارایی فرآیند و همچنین سرعت فرآیند را افزایش و موجب سنتز فرآورده‌هایی با کیفیت مناسب می‌شود. ترکیبات مورد نیاز برای فرآیند سل - ژل و سنتز کامپوزیت‌های سیلیکاتی ترکیبات نانو سازه، شامل سدیم دود سیل بنزن سولفونات (SDBS) تترا متیل اورتوسیلیکات (TMOS) پلی متیل هیدرو سیلوکسان (PMHS) و تری فلئور و استیک اسید (TFA) می‌باشد. به‌منظور ساخت جاذب کامپوزیتی سیلیکاته، ترکیب نانولوله‌های کربنی چند دیواره به‌طور دقیق توزین و سپس به داخل ظرف اپندرف<sup>۲</sup> انتقال داده شد. مقدار ۵۰ میکرولیتر از ترکیب دودسیل بنزن سولفات را به ویال حاوی ۲ mg ترکیب نانو ساختار اضافه نموده و محلول به دست آمده را برای توزیع مناسب ترکیبات نانو ساختار که با کمک سورفاکتانت انجام می‌گیرد به مدت ۱۵ دقیقه در داخل حمام التراسونیک قرار داده و سپس با گذشت این مدت به محلول حاوی ترکیب نانو سازه و سورفاکتانت SDBS، مقدار ۴۰۰ میکرولیتر ترکیب تترا متیل اورتو سیلیکات (TMOS) و همچنین ۵۰

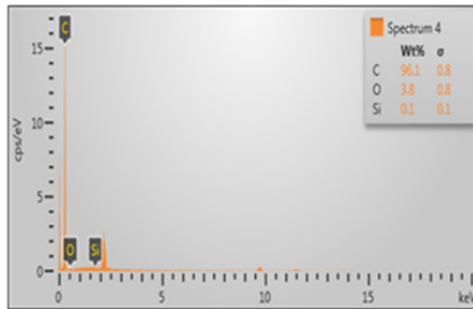
محدود این ترکیبات شده و موجب می‌شود عملکرد این ترکیبات به‌تنهایی قابل‌رقابت با جاذب‌های تجاری نباشد. برای برطرف نمودن نقاط ضعف عملکردی نانوساختارهای با بنیان کربنی یکی از راهکارهای عملی اضافه نمودن گروه‌های عاملی قوی با استفاده از روش سل-ژل می‌باشد. با توجه به نوین بودن استفاده از نانو جاذب‌ها در ریز استخراج فاز جامد و استفاده از تکنیک سل - ژل در سنتز آن‌ها و همچنین نبود مطالعه‌ای در زمینه کاربرد این روش در سنجش ترکیبات آلی فرار هالوژن دار هوا، هدف این مطالعه تلفیق کاربرد نانولوله‌های چندکربنی پوشش داده شده با ریز استخراج فاز جامد برای نمونه‌برداری و تعیین مقدار تراکلرید کربن می‌باشد.

### روش بررسی

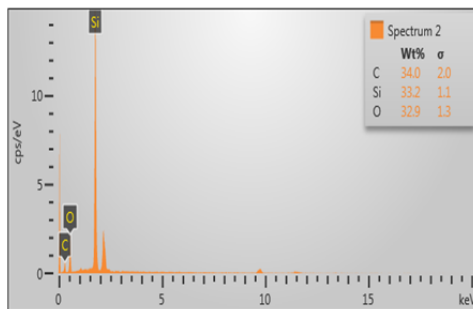
در این مطالعه یک فیبر نوین از نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر پایه تکنیک سل - ژل ساخته شد و تأثیر عوامل دمای نمونه‌برداری، رطوبت نمونه‌برداری، دما و زمان واجذب در مراحل نمونه‌برداری و تعیین مقدار از تراکلرید کربن در هوا مورد بررسی قرار گرفت و سپس با فیبر تجاری کربوکسن / پلی دی متیل سیلوکسان مقایسه شد. در فرآیند ساخت جاذب کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله کربنی چند دیواره، با توجه به مطالعات قبلی [۳۰] مقدار ۲ mg از این ترکیب نانو ساختار در هر بار فرآیند سل - ژل مورد استفاده قرار گرفت تا بهترین کیفیت جاذب حاصل شود. برای آماده کردن نمونه‌بردار ریزاستخراج فاز جامد مورد مطالعه، به‌طور ابتکاری از یک ریزاستخراج فاز جامد تجاری با اصلاحات لازم استفاده شد. بستر فاز استخراج کننده از سیلیس ذوب شده انتخاب شد. به این منظور قطعه‌ای از فیبر نوری بدون پوشش پلی آمیدی به طول ۱۲ سانتی‌متر داخل سوزن جراحی شماره ۲۵ به طول ۱۱ سانتی‌متر، قطر داخلی ۷۰۰ μm قرار داده شد و هردو در داخل یک سوزن شماره ۲۱ که نقش غلاف و محافظ داشت تعبیه گردید و مجموعه تهیه شده بعد از قرار گرفتن در داخل یک استوانه، از طریق یک مهره شش گوش به انتهای

<sup>2</sup> Eppendorf

الف



ب



نمودار ۱- تجزیه عنصری کامپوزیت سنتز شده (الف) قبل و (ب) بعد از فرآیند سل - ژل

استاندارد ترکیب هدف و رطوبت نسبی مورد نیاز، وارد اتاقک می‌گردید. در این اتاقک برای پایش رطوبت نیز سوراخی تعبیه شده که بتوان حسگر رطوبت‌سنج را با شرایط مناسب در داخل اتاقک به کار گرفت و شرایط محیطی داخل اتاقک را سنجید. جهت تنظیم تراکم معین  $1 \text{ ngmL}^{-1}$  از ترکیب تتراکلرید کربن در داخل استاندارد دینامیک از یک پمپ تزریق سرنگ (مدل GSM SP -510 ساخت کشور ژاپن) که دارای قابلیت تزریق ترکیب موردنظر با نرخ  $0.1 - 99.9 \text{ mLh}^{-1}$  است، استفاده گردید. برای تنظیم دقیق دمای داخل اتاقک استاندارد از یک سیستم حسگر و ترموستات استفاده شد. حسگر، دمای واقعی داخل اتاقک در شرایط نمونه‌برداری را نشان داده و اطلاعات دما را به ترموستات منتقل می‌نماید. ترموستات نیز که به لامپ التهابی متصل می‌باشد، به محض افزایش دما از میزان تنظیم شده به میزان  $0.2$  درجه سانتی‌گراد لامپ التهابی را خاموش و با کاهش دما به میزان  $0.2$  درجه سانتی‌گراد از میزان تنظیم شده لامپ التهابی را روشن

میکرولیتر ترکیب پلی متیل هیدرو سیلوکسان (PMHS) اضافه می‌شود، محلول بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. این دو ترکیب، نقش اصلی را در ایجاد کامپوزیت و بنیان‌های سیلانی و سیلوکسانی بر عهده داشته و ساختار اصلی جاذب سنتز شده در فرآیند سل - ژل را تشکیل می‌دهند. در پایان مقدار ۵۰ میکرولیتر از ترکیب تری فلئورو استیک اسید (TFA) به محلول سل - ژل اضافه شده که یک اسیدی قوی می‌باشد. بعد از اضافه کردن TFA محلول برای مدت ۱۵ دقیقه دیگر در حمام التراسونیک قرار گرفته تا فرآیند سل - ژل تکمیل شود و جاذب کامپوزیتی سیلیکاتی نانو سازه، سنتز شود. محلول را درون سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه قرار می‌دهیم. سپس قسمت شفاف محلول را جدا کرده و درون یک لوله اپندرف دیگر منتقل می‌کنیم. برای پوشش دهی جاذب روی بستر شیشه‌ای، بستر فعال شده را به مدت ۲ دقیقه درون محلول آماده شده در مرحله قبل قرار می‌دهیم و سپس آن را به مدت ۱ دقیقه داخل بخش تزریق دستگاه GC با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. این عمل چند بار تکرار گردید تا جاذب با ضخامت مناسب روی بستر تشکیل شود. تعیین ضخامت با استفاده از میکروسکوپ نوری با عدسی شیئی کالیبره شده انجام پذیرفت. در مرحله آخر برای آماده‌سازی جاذب، درون آن دستگاه کروماتوگرافی گازی در دمای نهایی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. نمودار ۱ تجزیه عنصری کامپوزیت سنتز شده از جاذب کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله کربنی چند دیواره را قبل (الف) و بعد (ب) از فرآیند سل - ژل با استفاده از دستگاه EDX را نشان می‌دهد.

به‌منظور ارزیابی عملکرد نانوجاذب سنتز شده در نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن، از یک اتاقک شیشه‌ای تراکم معین به طول ۵۰ سانتی‌متر، ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر و عرض ۱۰ سانتی‌متر استفاده شد که در دو انتها ورودی و خروجی برای هوا داشته که از یک طرف هوا توسط پمپ محیطی مکیده و از طرف دیگر هوای حاوی تراکم

سانتی گراد، واجذب صورت گرفته و حداقل دمایی که حداکثر مساحت پیک را ایجاد می نمود به عنوان دمای بهینه واجذب برای آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت. جهت بدست آوردن قابلیت تکرارپذیری<sup>۳</sup> و قابلیت بازتولید<sup>۴</sup> تکنیک مورد استفاده در این مطالعه از آماره‌ی انحراف معیار نسبی<sup>۵</sup> (RSD) استفاده شد. برای این منظور برای محاسبه قابلیت تکرارپذیری، نتایج حاصل از اندازه‌گیری یک ریزاستخراج در نمونه‌برداری از سطوح مختلف غلظت، با محاسبه انحراف معیار نسبی محاسبه و قابلیت بازتولید نیز با محاسبه درصد RSD برای نتایج حاصل نمونه‌برداری با استفاده از چند جاذب مشابه از یک غلظت معین مشخص گردید.

### یافته‌ها

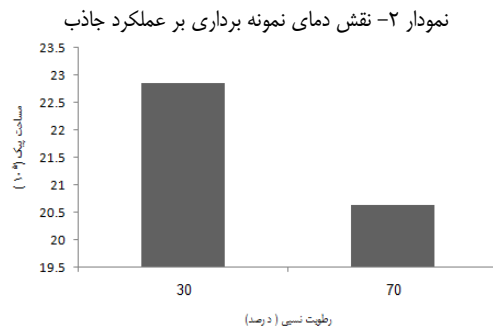
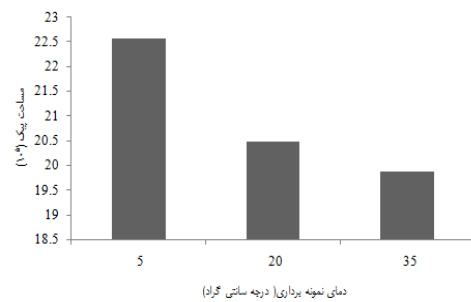
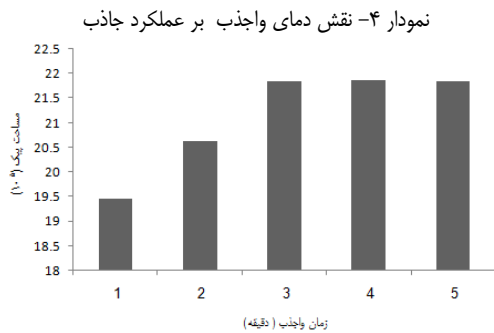
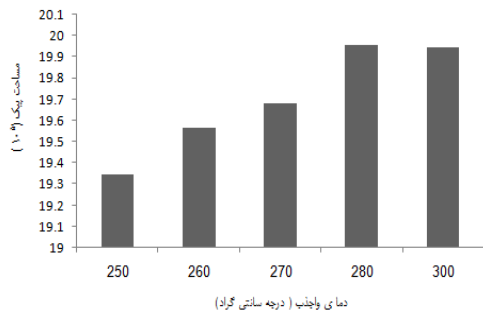
در مطالعه تأثیر عوامل محیطی بر عملکرد جاذب پیشنهادی، دما در سه سطح (۳۵ °C و ۲۰،۵ و ۲۰) و رطوبت نسبی در دو سطح (۳۰٪ و ۷۰٪) مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه تأثیر دما، نتایج نشان داد که با افزایش دما، مساحت سطح زیر پیک کاهش می‌یابد (نمودار ۲). در مطالعه تأثیر رطوبت نسبی، نتایج نشان داد که با افزایش رطوبت، مساحت سطح زیر پیک کاهش می‌یابد (نمودار ۳). در مطالعه تأثیر متغیرهای دما و زمان واجذب، نتایج نشان داد که دمای بهینه واجذب ۲۸ °C (نمودار ۴) و زمان بهینه واجذب ۳ دقیقه بود (نمودار ۵). مطالعه تکرارپذیری روش نیز از طریق محاسبه نتایج ۵ جاذب که در شرایط یکسان و بهینه آماده شده بودند، جهت نمونه‌برداری از سطوح مختلف غلظت (۱-۱۰۰ ng mL<sup>-1</sup>) از تتراکلرید کربن مورد استفاده قرار گرفت و انحراف معیار نسبی نتایج به دست آمده به عنوان معیاری برای تکرارپذیر بودن روش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که گستره انحراف معیار نسبی نتایج اندازه‌گیری‌ها ۴-۴/۳ درصد بود (جدول ۱). همچنین آزمون قابلیت بازتولید برای جاذب مورد مطالعه

می‌نماید. با استفاده از این سیستم می‌توان با دقت ۰/۲ ± درجه سانتی‌گراد دمای داخل اتاقک استاندارد را تنظیم نمود. برای پایش رطوبت نسبی داخل اتاقک استاندارد از یک هیگرومتر دیجیتال (مدل Testoterm ساخت آلمان) استفاده شد. به وسیله یک هات پلیت و ارلن محتوی آب دی‌یونیزه بخار آب تولید شد و توسط شیرهای تنظیم جریان عبوری، نسبت هوای با رطوبت نسبی ۲۰ درصد و هوای با بخار آب اشباع به صورت دستی به نحوی تنظیم شد که رطوبت در سطوح مورد نیاز ثابت گردید. برای تجزیه و تعیین مقدار ترکیب نمونه‌برداری شده و همچنین تعیین تأثیر متغیرهای محیطی بر عملکرد ریزاستخراج فاز جامد از دستگاه کروماتوگرافی گازی GC استفاده شد. دستگاه گاز کروماتوگرافی مورد استفاده، مدل (GC-2010 Shimadzu) مجهز به ستون مویی (VOCOL) به طول ۶۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و با ضخامت پوشش داخلی ۱/۵۰ میکرومتر (Bellefonte, Park, PA 16823 USA) بود. ستون دستگاه در دمای ۴۰ °C تنظیم و با افزایش ۴ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۸۰ °C پس از تنظیم سطوح متغیرهای تأثیرگذار جوی توسط وسایل و تجهیزاتی که به اتاقک استاندارد متصل بودند شامل دما در سه سطح (۳۵ °C و ۲۰،۵ و ۲۰) و رطوبت نسبی در دو سطح (۳۰٪ و ۷۰٪)، نمونه‌برداری جهت تعیین تأثیر متغیرهای جوی بر عملکرد نمونه‌بردار و همچنین یافتن شرایط بهینه نمونه‌برداری در سطوح مورد مطالعه، انجام شد. در بررسی زمان واجذب، بعد از نمونه‌برداری در شرایط بهینه، وسیله نمونه‌بردار در زمان‌های ۵-۱ دقیقه در داخل بخش تزریق دستگاه GC قرار گرفت و سپس منحنی مساحت پیک‌های بدست آمده در زمان‌های مختلف رسم گردید. حداقل زمانی که حداکثر مساحت پیک را به همراه داشته باشد به عنوان زمان بهینه واجذب در نظر گرفته شد و برای بررسی‌های بعدی مورد نظر قرار گرفت. برای بررسی دمای بهینه واجذب، نمونه‌برداری در شرایط بهینه از داخل اتاقک استاندارد انجام و سپس در دماهایی از ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه

<sup>3</sup>. Repeatability

<sup>4</sup>. Reproducibility

<sup>5</sup>. Relative Standard Division



به استفاده از حلال‌های خالص موجب افزایش هزینه نمونه‌برداری و تعیین مقدار ترکیبات مختلف می‌شود. روش‌های ریز استخراج نوین با حذف و یا کاهش قابل توجه حلال، مراحل نمونه‌برداری تا تعیین مقدار آنالیت را در یک مرحله انجام می‌دهند. روش ریز استخراج فاز جامد، روشی است بسیار قدرتمند برای آماده‌سازی نمونه که تغلیظ، استخراج و ورود نمونه به دستگاه کروماتوگرافی را در یک مرحله انجام می‌دهد و تأمین‌کننده اصول شیمی تجزیه سبز نیز می‌باشد [۶]. از معایب مهم جاذب‌های مرسوم تجاری این روش، مساحت سطح جذبی نه‌چندان زیاد، مقاومت حرارتی محدود، انحصار در تولید و قیمت بالای آن‌ها می‌باشد. تا به امروز نانولوله‌های کربنی، پرکاربردترین نانو مواد بر پایه کربن در تکنیک‌های تهیه نمونه و فرایندهای استخراج و جداسازی بوده‌اند و تحقیقات بسیار مهمی در این زمینه در دسترس می‌باشد [۳۲-۳۴]. ویژگی‌ها و مشخصات فوق‌العاده نانو مواد بر پایه کربن، آن‌ها را به جاذب‌هایی ایده آل برای پیش تغلیظ‌کننده‌های میکرو و جاذب‌های میکرو تبدیل کرده است [۳۵]. از میان روش‌های تهیه جاذب‌ها از این ترکیبات، تکنیک سل-

انجام شد و برای این منظور، ۵ جاذب آماده شد و سپس از غلظت یکسان معین از ترکیب مورد مطالعه، نمونه‌برداری انجام و انحراف معیار نسبی برای سنجش میزان دقت اندازه‌گیری مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). در گام بعدی، جاذب کامپوزیتی نانو ساختار با جاذب تجاری کربوکسن / پلی دی متیل سیلوکسان که از بهترین جاذب‌های این تکنیک برای نمونه‌برداری از ترکیبات آلی فرار می‌باشد مورد مقایسه قرار گرفت که نتیجه مقایسه، مطلوب ارزیابی شد (جدول ۳).

### بحث و نتیجه‌گیری

روش‌های مرسوم توصیه شده توسط سازمان‌های (EPA، NIOSH و OSHA)، استخراج مبتنی بر حلال می‌باشند که مرحله انتقال آنالیت از بستر جاذب به حلال، عموماً با کارایی صد در صد نبوده و در نهایت تعیین مقدار آنالیت با خطای اندازه‌گیری همراه خواهد بود. در بعضی مواقع، مرحله حذف عوامل مداخله‌گر نیز پیچیده بوده و طی چند مرحله و با استفاده از حلال‌های مختلف باید انجام گیرد که هر مرحله می‌تواند با از دست رفتن درصدهایی از آنالیت همراه شده و درعین حال، نیاز

جدول ۱- مقادیر انحراف معیار نسبی (%RSD) تراکلرید کربن در پنج سطح غلظت مورد مطالعه

سطوح غلظت ( $\text{ngmL}^{-1}$ )	۱	۱۰	۲۵	۵۰	۱۰۰
%RSD	۴	۴/۳	۴	۴/۲	۴

جدول ۲- قابلیت بازتولید برای پنج نمونه بردار آماده شده در شرایط مشابه با جاذب مورد مطالعه

نمونه بردار	۱	۲	۳	۴	۵
%RSD	۴/۵	۳/۵	۴/۳	۳/۲	۴/۵

جدول ۳- مطالعه مقایسه ای عملکرد جاذب مورد مطالعه با جاذب تجاری

ترکیب	جاذب	گستره غلظت ( $\text{ngmL}^{-1}$ )	گستره پاسخ خطی ( $\text{ngmL}^{-1}$ )	$r^2$	RSD (%)	LOD ( $\text{ngmL}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{ngmL}^{-1}$ )
CTC	MWCNTs/silica composite	۰/۱-۱۰۰	۰/۱-۱۰۰	۰/۹۸۹۹	۴/۱	۰/۰۹	۰/۲۱
	CAR/PDMS	۰/۱-۱۰۰	۰/۱-۱۰۰	۰/۹۸۳۲	۴	۰/۱۲	۰/۳۸

ژل پرکاربردترین روش است که در سال ۱۹۹۷ توسط چانگ و همکارانش معرفی گردید [۲۴]. به‌طور کلی روش سل-ژل، روشی کم‌هزینه است و هدف از آن، انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید جاذب‌ها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب، به دست آوردن همگنی بهتر، خلوص بهتر، کنترل کردن اندازه، شکل و خواص ذرات می‌باشد که در این تحقیق، مزایای تکنیک سل-ژل با مزیت‌های نانو مواد بر پایه کربن با هم تلفیق شده است. در این مطالعه یک فیبر نوین از نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر پایه تکنیک سل-ژل ساخته شد و تأثیر عوامل دمای نمونه‌برداری، رطوبت نمونه‌برداری، دما و زمان واجذب در مراحل نمونه‌برداری و تعیین مقدار از تراکلرید کربن در هوا مورد بررسی قرار گرفت. جهت تجزیه عنصری کامپوزیت، طیف EDS مرتبط با SEM، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این تجزیه کمی، وجود ترکیبات سیلیکاتی را تأیید کرد (نمودار ۱). سیستم EDS، که از تجهیزات جانبی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی محسوب می‌گردد، با انجام سنجش‌های کمی و کیفی از طریق اندازه‌گیری انرژی پرتوهای X منتشرشده از نمونه، نوع و میزان عناصر موجود در نمونه را مشخص می‌کند. یکی از پارامترهای محیطی دما بود که در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌برداری‌ها در

غلظت‌های یکسان و در دماهای مختلف انجام و برای هر حالت سه بار تکرار گردید. پس از تجزیه نمونه‌ها، نتایج به‌صورت مساحت پیک‌های بدست آمده برای هر سطح دما در نمودار ۲ نشان داده شد. نتایج بدست آمده بیانگر این مطلب است که دما بر راندمان جذبی تأثیر داشته و با افزایش دما راندمان جذبی جاذب، کاهش می‌یابد که عوامل متعددی در این زمینه نقش دارد. ترکیباتی که دارای ویژگی‌هایی نظیر جرم مولی کمتر، دمای ذوب و جوش پایین‌تر، فشار بخار بالاتر و در نهایت فراریت بیشتر هستند، میزان کاهش در جذب بیشتر است. افزایش دما در مراحل نمونه‌برداری موجب می‌شود ترکیبات فرارتر کمتر جذب شده و نگهداری آن‌ها نیز مشکل‌تر باشد. نتایج به دست آمده در این زمینه، منطبق با نتایجی است که کازیل و همکاران در سال ۲۰۰۰، لی و همکاران در سال ۲۰۱۰ و رستکاری و همکاران در سال ۲۰۱۱ به دست آوردند [۳۶-۳۸]. نتایج به دست آمده نشان داد که رطوبت نسبی بر راندمان عملکردی جاذب تأثیر داشته است. به نظر می‌رسد برای جاذب‌های غیر قطبی، رطوبت نسبی نمی‌تواند با کاهش تمایل جذبی آنالیت از طریق تمایلات شیمیایی و جذب سطحی موجب کاهش جذب ترکیب شود بلکه سازوکارهای فیزیکی در این امر نیز تأثیرگذار می‌باشند. تأثیر رطوبت نسبی بر کاهش راندمان جذب،

ژل پرکاربردترین روش است که در سال ۱۹۹۷ توسط چانگ و همکارانش معرفی گردید [۲۴]. به‌طور کلی روش سل-ژل، روشی کم‌هزینه است و هدف از آن، انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید جاذب‌ها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب، به دست آوردن همگنی بهتر، خلوص بهتر، کنترل کردن اندازه، شکل و خواص ذرات می‌باشد که در این تحقیق، مزایای تکنیک سل-ژل با مزیت‌های نانو مواد بر پایه کربن با هم تلفیق شده است. در این مطالعه یک فیبر نوین از نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر پایه تکنیک سل-ژل ساخته شد و تأثیر عوامل دمای نمونه‌برداری، رطوبت نمونه‌برداری، دما و زمان واجذب در مراحل نمونه‌برداری و تعیین مقدار از تراکلرید کربن در هوا مورد بررسی قرار گرفت. جهت تجزیه عنصری کامپوزیت، طیف EDS مرتبط با SEM، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این تجزیه کمی، وجود ترکیبات سیلیکاتی را تأیید کرد (نمودار ۱). سیستم EDS، که از تجهیزات جانبی دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی محسوب می‌گردد، با انجام سنجش‌های کمی و کیفی از طریق اندازه‌گیری انرژی پرتوهای X منتشرشده از نمونه، نوع و میزان عناصر موجود در نمونه را مشخص می‌کند. یکی از پارامترهای محیطی دما بود که در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌برداری‌ها در

### منابع

1. Dewulf J, Langenhove HV, Wittmann G. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends Anal Chem.* 2002; 21:637-646.
2. McCulloch A, Midgley PM. The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane over the period 1988-1992. *Atmos Environ.* 1996; 30:601-608.
3. McCulloch A, Aucott ML, Graedel TE, Kleiman G, Midgley PM, Li Y-F: Industrial emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane: reactive chlorine emissions inventory. *J Geophys Res.* 1999; 104:8417-8428.
4. Fabian P, Singh N. Part E: Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere. In *The Handbook of Environmental Chemistry/Air Pollution*. 4th edition. Berlin, Heidelberg: Springer; 1999:155.
5. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-110, 2014; Available from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.
6. Spieteluna A, Marcinkowskia Ł, Guardiab M, Namie'snika J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. *J Chromatogr A.* 2013; 1321: 1-13.
7. Kataoka H, Ishizaki A, Nonaka Y, Saito K. Developments and applications of capillary microextraction techniques: A review. *Anal Chim Acta.* 2009; 655(1-2): 8-29.
8. Gałuszka A, Migaszewski Z, Namies'nik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trends Analyt chem.* 2013; 50:78-84.
9. Armenta S, Garrigues S, Guardia M de la. Green Analytical Chemistry. *Trends Analyt Chem.* 2008; 27 (6): 497-511.
10. Polo M, Casas V, Llompert M, Garcia-Jares C, Cela R. New approach based on solid-phase microextraction to estimate polydimethylsiloxane fibre coating-water distribution coefficients for brominated flame retardants. *J Chromatogr A.* 2006; 1124(1-2): 121-129.
11. Brown H, Kirk bride KP, Pigou PE, Walker GS. New developments in SPME Part 2: Analysis of ammonium nitrate-based explosives. *J Forensic Sci.* 2004; 49(2): 215-221.
12. Brown H, Kirk bride K, Pigou PE, Walker GS. New developments in SPME, Part 1: The use of vapor-phase deprotonation and on-fiber derivatization

به دلیل افزایش اندازه ذرات و به همین نسبت کاهش مساحت جذبی ویژه جاذب می‌باشد. به نظر می‌رسد این تأثیر بخصوص در شرایطی که رطوبت نسبی هوا بسیار بالا باشد نقش پررنگ‌تری در افت عملکردی جاذب دارد. همچنین این نتیجه می‌تواند به علت وجود رقابت بین آلاینده‌ها و مولکول‌های بخار آب در جذب توسط جاذب مورد استفاده باشد که ناشی از تفاوت در میزان قطبیت آن‌ها و تمایل جاذب در حفظ و نگهداری آن‌ها می‌باشد. نتایج به دست آمده در این زمینه، منطبق با نتایجی است که کازیل و همکاران در سال ۲۰۰۰ و نامیسنیک و همکاران در سال ۲۰۰۳ به دست آوردند [۳۸ و ۱۹]. دما و زمان واجذب نیز از متغیرهای عملکرد تجزیه‌ای می‌باشد که بر کیفیت پاسخ دریافت شده از دستگاه GC مؤثر می‌باشد. تجزیه نمونه‌ها در دماهای بالاتر از دمای بهینه واجذب، از طرفی موجب اطمینان از عدم بروز اثر حافظه‌ای و جدا شدن کامل تر آنالیت‌ها از بستر جاذب می‌گردد، ولی از دیگر سوی می‌تواند بر عمر مفید جاذب اثر مخربی داشته موجب کاهش زمان و تعداد دفعات بهره‌برداری از جاذب شود. بنابراین کمترین دما و زمانی که بیشترین مساحت پیک و پاسخ دستگاه را ایجاد می‌نماید باید ملاک قرار گرفته و به‌عنوان دما و زمان بهینه واجذب در توالی‌های بعدی تجزیه نمونه‌ها مورد استفاده قرار گیرد. نتایج در این بخش، نشان داد که جاذب دارای عملکرد تجزیه‌ای مطلوب بوده و در دمای مناسبی، واجذب کامل انجام شده است. زمان بهینه واجذب کامل نیز زیاد نبود و در مدت زمان کمی واجذب کامل حاصل شد که نتایج به دست آمده منطبق با نتایج مطالعات زوینا و همکاران در سال ۲۰۰۴، کومار و همکاران در سال ۲۰۰۸ و سان و همکاران در سال ۲۰۱۱ بود [۳۹-۴۰ و ۲۳]. انحراف معیار نسبی تکرارپذیری و بازتولید و نتایج به دست آمده در مقایسه با فیبر تجاری کربوکسن/پلی دی متیل سیلوکسان، مشخص شد که جاذب مورد مطالعه، عملکرد مطلوبی داشت.



- solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. *Anal Chim Acta*. 2008; 610:1-14.
24. Chong SL, Wang D, Hayes JD, Wilhite BW, Malik A. Sol-gel Coating Technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability, *Anal Chem*. 1997; 69: 3889-3898.
25. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Shana GhF, Soltanian AR. A novel needle trap device with single wall carbon nanotubes sol-gel sorbent packed for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Talanta*. 2012;101: 314-321.
26. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand ARGh, Shana F, Soltanian AR. A needle trap device packed with a sol-gel derived, multi-walled carbon nanotubes/silica composite for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Analytica Chimica Acta*. 2013;785:67-74.
27. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Rafieemam M, Gh Shana F, Soltanian AR: Graphene packed needle trap device as a novel field sampler for determination of perchloroethylene in the air of dry cleaning establishments. *Talanta*. 2015;131:142-148.
28. Attari SGH, Bahrami A, Shana GhF, Heidari M. Solid-phase microextraction fiber development for Sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *J Environ Health Sci Eng*. 2014; 12:123
29. Attari SGH, Bahrami A, Shana GhF, Heidari M. Single-Walled Carbon Nanotube/Silica Composite as a Novel Coating for Solid-Phase Microextraction Fiber based on Sol-Gel Technology. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015;70.
30. Bagheri H, Ayazi Z, Aghakhani A. A novel needle trap sorbent based on carbon nanotube sol-gel for microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic media. *Anal Chim Acta*. 2010; 683: 212-220.
31. Yu J, Dong L, Wu C, Wu L, Xing J. Hydroxyfullerene as a novel coating for solid phase microextraction fiber with sol-gel technology. *J Chromatogr A*. 2002; 978: 37-48.
32. Scida K, Stege PW, Haby G, Messina GA, García CD. "Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. *Anal Chim Acta*. 2011; 691: 6-17.
33. Pérez-López B, Merkoci A. Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences. *Microchim Acta*. 2012;179: 1-16.
34. HerreroLatorre C, Álvarez Méndez J, BarcielaGarcía J, García Martín S, Peñacreciente RM. Carbon nanotubes as solid-phase extraction with alkylchloroformates in the analysis of preparations containing amphetamines. *J Forensic Sci*. 2003; 48(6): 1231-1238.
13. Pastorelli S, Torri L, Rodriguez A, Valzacchi S, Limbo S, Simoneau C. Solid-phase micro-extraction (SPME-GC) and sensors as rapid methods for monitoring lipid oxidation in nuts. *Food Addit Contam*. 2007; 24(11): 1219-1225.
14. Grote C, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction for the analysis of human breath. *Anal Chem*. 1997; 69(4): 587-596.
15. Larroque V, Desauziers V, Mocho P. Comparison of two solid-phase microextraction methods for the quantitative analysis of VOCs in indoor air. *Anal Bioanal Chem*. 2006; 386(5): 1457-1464.
16. Mocho P, Larroque V, Desauziers V. Modelling of toluene solid-phase microextraction for indoor air sampling. *Anal Bioanal Chem*. 2007; 388(1): 147-156.
17. Augusto F, Koziel J, Pawliszyn J. Design and Validation of Portable SPME Devices for Rapid Field Air Sampling and Diffusion-Based Calibration. *Anal Chem*. 2000; 73(3): 481-486.
18. Koziel J. A, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and Analysis of Airborne Particulate Matter and Aerosols Using In-Needle Trap and SPME Fiber Devices, *Anal Chem*. 2000; 73(1): 47-54.
19. Namiesnik J, Jastrzebska A, Zygmunt B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. *J Chromatogr A*. 2003; 1016(1): 1-9.
20. Es'haghia Z, Rezaeifara Z, Rounaghic Alian Nezhadia Gh, Ahmadi Golsfeidia M. Synthesis and application of a novel solid-phase microextraction adsorbent: Hollow fiber supported carbon nanotube reinforced sol-gel for determination of phenobarbital. *Anal Chim Acta*. 2011; 689: 122-128
21. Passeur E, Guenne A, Culhaoglu T, Moreau S, Bouyé J. M, Tournebize J. Design of experiments and detailed uncertainty analysis to develop and validate a solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 16 pesticides in water. *J Chromatogr A*. 2010; 1217:5317-5327.
22. Sun T, Jia J, Fang N, Wang Y. Application of novel activated carbon fiber solid-phase, microextraction to the analysis of chlorinated hydrocarbons in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2005; 530: 33-40.
23. Kumara A, Gaurava Kumar Malika A, Kumar Tewary D, Singha B. A review on development of



sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Anal Chim Acta*. 2012;749: 16–35.

35. Hussain CM, Mitra S. Micro preconcentration units based on carbon nanotubes (CNT). *Anal Bioanal Chem*. 2011; 399: 75–89.

36. Li Q, Ma X, Yuan D, Chen J. Evaluation of the solid-phase microextraction fiber coated with single walled carbon nanotubes for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in aqueous samples. *J Chromatogr A*. 2010;1217:2191–2196.

37. Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M. Simultaneous determination of trichloroethylene, perchloroethylene and trichloroacetic acid in human urine using solid phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes. *Int J Environ An Ch*. 2011;1–16,

38. Koziel J, Jia M, Pawliszyn J. Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers. *Anal Chem*. 2000;72(210): 5178-5186

39. Sun Y, Zhang WYa, Xing J, Wang ChM. Solid-phase microfibers based on modified single-walled carbon nanotubes for extraction of chlorophenols and organochlorine pesticides. *Microchim Acta*. 2011; 173:223–229

40. Zuina VG, Lopesb AL, Yariwakea JH, Augustob F. Application of a novel sol-gel polydimethylsiloxane-poly (vinyl alcohol) solid-phase microextraction fiber for gas chromatographic determination of pesticide residues in herbal infusions. *J Chromatogr A*. 2004;1056:21–26.

## Application of synthesized multi-walled carbon nanotube based on sol-gel technique for determination of carbon tetrachloride in the air by solid-phase microextraction

Seyed Ghavameddin Attari<sup>1</sup>, Abdulrahman Bahrami<sup>2</sup>, Farshid Ghorbani Shahna<sup>3</sup>, Mahmoud Heidari<sup>4</sup>

Received: 2015/05/07

Revised: 2015/09/08

Accepted: 2015/11/222

### Abstract

**Background and aims:** Conventional methods for determination of volatile organic pollutants in the air are based on solvent extraction. Solid-phase microextraction (SPME) has been popular as an environmentally friendly technique to extract a very wide range of analytes. SPME fibers have some drawbacks that can be overcome by the use of sol-gel nanosorbents. Therefore the aim of this study has been to evaluate a nano fiber for sampling and determination of carbon tetrachloride in air.

**Methods:** In this study, a novel multi-walled carbon nanotube fiber based on sol-gel technique was synthesized and the effects of several factors during sampling and determination of carbon tetrachloride were evaluated and finally compared with Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) as a commercial fiber.

**Results:** Results showed that the proposed fiber under optimal conditions demonstrated better performances in lower level of both temperature and relative humidity. The efficient temperature for thermal desorption was 280 °C. The desorption times were obtained at 3 min. The relative standard deviation (RSD) for repeatability ranged between 4 to 4.3% for reproducibility ranged between 3.2 to 4.5%. In comparative studies to CAR/PDMS, the results were acceptable.

**Conclusion:** Solid-phase microextraction with synthesized nano fiber is a simple, sensitive and applied method that can use successfully for determination of carbon tetrachloride in the air.

**Keywords:** Solid phase microextraction, Multi-walled carbon nanotubes, Sol-gel technique, Carbon tetrachloride.

1. Center of Excellence for Occupational Health, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. (Corresponding author) Center of Excellence for Occupational Health, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. bahrami@umsha.ac.ir.

3. Center of Excellence for Occupational Health, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

4. Department of Occupational Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran.