



## ارزیابی عملکرد ریز نمونه بردار تله سوزنی حاوی جاذب کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی جهت نمونه برداری از پرکلرواتیلن: مطالعه آزمایشگاهی و میدانی

محمود حیدری<sup>۱</sup>، مریم رفیعی امام<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۸

تاریخ ویرایش: ۹۴/۱۰/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۹

### چکیده

**زمینه و هدف:** روش ریز نمونه گیر تله سوزنی با دارا بودن مزیت‌های روش‌های ریز استخراج چون روش ریز استخراج فاز جامد، بدلیل سهولت در استفاده، در حال تبدیل شدن به روشی جایگزین معتبر و قدرتمند در سنجش نمونه‌های هوا می‌باشد. این مطالعه عملکرد روش تله سوزنی حاوی جاذب کامپوزیتی نانولوله کربنی تک دیواره با بنیان سیلیکاتی سنتز شده به روش سل ژل، با هدف معرفی یک جاذب جدید جهت نمونه برداری از پرکلرواتیلن در هوا را مورد بررسی قرار می‌دهد.

**روش بررسی:** در این مطالعه بعد از مرحله آماده‌سازی، جاذب به طول ۵/۱cm در داخل سوزن نوع ۲۱ به قطر داخلی ۵۲mm قرار گرفته و با تنظیم متغیرهای تاثیر گذار بر این تکنیک در یک اتاقک استاندارد، عملکرد آن در سه مرحله حین نمونه برداری، نگهداری نمونه‌های گرفته شده و مرحله واجذب آنالیت در ریز نمونه گیری از ترکیب پرکلرواتیلن مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت نمونه بردار جهت ریز سنجش ترکیب پر کلرو اتیلن در فرآیند خشک شویی مورد استفاده قرار گرفت و با روش NIOSH مقایسه شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که حجم گذر شکست برای تله سوزنی حاوی کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی و جاذب تجاری CAR/PDMS بترتیب بالاتر از ۱۳۰۰ و ۱۱۰۰ میلی لیتر بدست آمد. دما و رطوبت هوای نمونه برداری بر عملکرد جاذب تأثیر داشته و افزایش دما و رطوبت موجب کاهش جذب آنالیت روی بستر جاذب شد. جاذب در نگهداشت آنالیت نمونه برداری شده عملکرد بسیار خوبی داشته و مقدار آنالیت از دست رفته پس از گذشت یک هفته، کمتر از ۳ درصد محاسبه گردید. در اندازه گیری نمونه‌های واقعی در فرآیند خشک شویی، روش تله سوزنی قادر به تشخیص نمونه‌ها با انحراف معیار نسبی استاندارد (۳/۸-۵/۳) پایین تری نسبت به روش پیشنهادی نایوش (۱۸/۱۲-۱۰/۲۷) بوده است.

**نتیجه گیری:** عملکرد روش تله سوزنی و همچنین جاذب کامپوزیتی سیلیکاتی نانولوله کربنی در نمونه برداری از ترکیب پرکلرواتیلن در هوا مطلوب بوده و جهت پایش بهداشتی آلاینده‌های هوای محیط‌های زیستی و شغلی توصیه می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** نانولوله کربنی، فناوری سل-ژل، نمونه برداری هوا، پرکلرواتیلن، روش تله سوزنی.

### مقدمه

مواجهه به نمونه‌های مایع، ترد و شکنندگی جاذب و قیمت بالای نمونه بردار و جاذب‌های آن می‌باشد [۳] و [۲]. روش ریز نمونه بردار تله سوزنی (Needle -NTD Trap Device)، روشی جدید می‌باشد که به واسطه نیاز به روشی ریز استخراج با مزیت‌های معمول ولی با مشکلات کمتر نسبت به روش‌های مرسوم، توسط پاولیشین و همکاران در سال ۲۰۰۱ معرفی گردید [۴]. این روش در نمونه برداری از ترکیبات مختلف از نمونه‌های هوا و همچنین فضای فوقانی نمونه‌های مایع عملکردی بهتر نسبت به روش SPME داشته است [۴ و ۵]. تنها محدودیت مهم روش تله سوزنی،

روش ریز استخراج فاز جامد (Solid: SPME Phase Microextraction) که برای اولین بار در سال ۱۹۹۰ توسط پاولیشین و همکاران ابداع گردید، روشی سریع و بدون نیاز به حلال بوده که بعنوان جایگزین برای روش‌های استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد معرفی گردید [۱]. برخلاف استفاده‌های گسترده از روش SPME، این روش محدودیت‌های مهمی نیز دارد که شامل ضعف عملکرد در نمونه‌های پیچیده همچون نمونه‌های زیستی [۲]، ظرفیت جذب محدود، آماس و تورم پوشش جاذب در

۱- (نویسنده مسئول) استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران. heidari@gums.ac.ir

۲- فوق لیسانس مدیریت ایمنی، بهداشت و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تجاری، مساحت سطح جذبی نه چندان زیاد، مقاومت حرارتی محدود، انحصار در تولید و قیمت بالای آن‌ها می‌باشد [۲۲-۱۶]. از خصوصیات مهم ترکیبات نانو مواد با بنیان‌های کربنی، مانند نانولوله‌ها و نانو صفحات کربنی مقاومت بالای حرارتی این مواد می‌باشد. با توجه به اینکه روش معمول واجذب برای جاذب‌های سطحی در پایش‌های زیست محیطی، واجذب حرارتی می‌باشد، جاذبی که خصوصیات واجذبی مناسبی داشته و قادر به تحمل دماهای بالا باشد می‌تواند واجذب را کامل، با حداقل اثر حافظه‌ای انجام داده و به زمان آماده‌سازی پایین‌تری نیز نیازمند خواهد بود. ترکیبات نانو مواد دارای این خصوصیت مهم بوده و گزینه مناسبی برای استفاده بعنوان جاذب می‌باشند. مقاومت حرارتی بالای ترکیبات نانو مواد کربنی، ریشه در نوع پیوند اتم‌های کربن داشته و آرایش اوربیتالی اتم‌های کربن موجب شده هر لایه از اتم‌های کربنی در این ترکیبات خصوصیات ویژه‌ای از خود نشان دهند. از جمله این خصوصیات مهم، مقاومت حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی بسیار بالا، رسانایی الکتریکی ویژه و ... می‌باشد. از مهم‌ترین دلیل مناسب بودن این مواد برای استفاده بعنوان جاذب، اندازه ذرات این ترکیبات است. اندازه این مواد در گستره نانو بوده و بیانگر این حقیقت می‌باشد که این ترکیبات در واحد جرم از مساحت بسیار بالایی برخوردار بوده و این نکته مهم برای روش‌های نمونه‌برداری که در آن‌ها از مکانیسم جاذب سطحی استفاده می‌شود یک مزیت عمده بشمار می‌رود و موجب می‌شود جاذبی که دارای مساحت ویژه جذبی بالایی می‌باشد از ظرفیت جذبی بالاتر، حجم گذر شکست بیشتر و قابلیت نمونه‌برداری از غلظت‌های بالاتر در مدت زمان بیشتر باشد.

در این مطالعه، کاربرد روش تله سوزنی حاوی جاذب نانو ساختار کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی در نمونه‌برداری از ترکیب پرکلرواتیلن در دو مرحله مورد بررسی قرار گرفت. دلیل انتخاب ترکیب پرکلرواتیلن، استفاده وسیع این ترکیب در فرایندهای خشک شویی می‌باشد. در مرحله اول عملکرد جاذب سنتز شده در

نمونه‌برداری مستقیم از نمونه‌های مایع می‌باشد که با توسعه شکل‌های جدیدی از NTD، همچون روش ریز استخراج سرنگ پرشده (MEPS<sup>1</sup>)، این روش نیز جهت استخراج آنالیت از نمونه‌های مایع نیز قابل استفاده خواهد شد [۷ و ۶]. میان دو روش SPME و NTD تفاوت‌های مهمی وجود دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها تعادلی بودن جذب آنالیت در روش SPME می‌باشد که فرآیند استخراج در این روش وابسته به ضریب انتشار ترکیبات بوده که خود تحت تأثیر عوامل مختلف محیطی و تجزیه‌ای می‌باشد. به همین دلیل روش SPME نیازمند مراحل مختلف و پیچیده‌ای از کالیبراسیون جهت تعیین مقدار آنالیت می‌باشد؛ اما غیر تعادلی بودن روش نمونه‌برداری و استخراج در روش تله سوزنی موجب راحتی در به‌کارگیری این روش و همچنین به حداقل رساندن تأثیر عوامل مختلف محیطی و تجزیه‌ای می‌باشد [۹ و ۸]. راحتی در استفاده، عدم نیاز به کالیبراسیون و حساسیت بالای روش NTD از مزیت‌های مهم این روش بوده ولی از دیگر سو این روش نیز محدود به گذر شکست (BT<sup>2</sup>) گونه از بستر جاذب می‌باشد [۱۰ و ۹]. با استفاده از سوزن‌هایی با قطر بیشتر و همچنین طول بیشتری از جاذب می‌توان حجم گذر شکست و ظرفیت جذب را افزایش داد. به‌طورمعمول روش تله سوزنی با سوزن‌های تا اندازه 21-Gauge و با طول جاذب تا ۱۵mm برای ترکیبات مختلف حجم‌های گذر شکست از ۰/۵-۳ لیتر را دارا می‌باشد [۱۱]. در اکثر مطالعات انجام شده مرتبط با روش‌های نوین ریز استخراج، از جاذب‌های تجاری بعنوان فاز استخراج‌کننده استفاده شده است. این در حالی است که دسترسی به جاذب‌های تجاری محدود بوده و از قیمت بالایی برخوردار می‌باشند. محدود بودن ظرفیت جذب، مقاومت دمایی محدود در فرآیند واجذب حرارتی و همچنین جذب رطوبت از معایب مهم جاذب‌های تجاری می‌باشد. از دیگر معایب جاذب‌های مرسوم

1. Microextraction in Packed Syringe

2. Breakthrough

برای سنتز جاذب در فرآیند سل-ژل، مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم از نانولوله کربنی تک دیواره در ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط اسیدسولفوریک و اسید نیتریک غلیظ به نسبت ۳ به ۱ در حمام التراسونیک و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس مخلوط اسید تا حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر توسط آب مقطر رقیق شده و نانولوله‌های کربنی توسط فیلتر ۰/۴۵ میکرونی میلی پور از فاز مایع جدا شده و چند بار توسط آب دی یونیزه شستشو داده شد تا pH به سطح ۶/۵ رسیده و دیواره نانولوله‌های کربنی توسط گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل عامل گذاری گردد. جهت تهیه کامپوزیت‌های سیلیکاتی به روش سل ژل، بعد از خشک کردن نانولوله‌های کربنی تک دیواره عامل گذاری شده، مقدار ۴ میلی‌گرم از آن به ۱۰۰ μL از ترکیب سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) اضافه شده و در حمام التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. سپس ۸۰۰ میکرولیتر ترکیب تترا متیل اورتوسیلیکات (TMOS) و پلی متیل هیدروژن سیلوکسان (PMHS) جهت ایجاد بنیان‌های سیلیکاتی به محلول اضافه شده و محلول بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. در نهایت ترکیب کاهنده تری فلئورو استیک اسید (TFA) به محلول اضافه شده و مخلوط بدست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. برای حذف ترکیباتی که وارد واکنش نشدند محلول سل ژل در مخلوطی از ترکیبات دی کلرومتان و اتانول به نسبت ۲ به ۱ رفلاکس شد. بعد از سانتریفیوژ محلول با سرعت ۴۰۰۰ RPM، پودر بدست آمده در آون در دمای ۱۲۰°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شده تا کاملاً خشک گردد. کامپوزیت سیلیکاتی بدست آمده از نانولوله کربنی تک دیواره به روش سل ژل در نهایت پس از پودر شدن و مش بندی با اندازه ۶۰/۸۰ در تله سوزنی قرار گرفت.

جهت ارزیابی عملکرد روش تله سوزنی و جاذب نانوساختار، از یک اتاقک پویای تراکم استاندارد به طول ۵۰ cm، عرض ۵ cm و ارتفاع ۱۰ cm استفاده

شرایط آزمایشگاهی بررسی شد و با جاذب تجاری CAR/PDMS مقایسه گردید. سپس در مرحله دوم از نمونه بردار حاوی جاذب نانوساختار جهت نمونه برداری از ترکیب پرکلرواتیلن در فرآیند خشک شویی استفاده شد تا عملکرد این نمونه بردار در شرایط واقعی نیز مورد آزمون قرار گرفته و با روش پیشنهادی NIOSH جهت نمونه برداری و تعیین مقدار ترکیبات ارگانوهالوژن (NIOSH1003) مورد مقایسه قرار گیرد.

### روش بررسی

در مرحله آزمایشگاهی تحقیق، پس از آماده سازی نمونه بردار تله سوزنی حاوی جاذب نانو ساختار، تأثیر متغیرهای مختلفی چون دما و رطوبت هوای نمونه برداری شده، ثبات نمونه، و عملکرد تجزیه‌ای نمونه بردار مورد بررسی قرار گرفت. جهت آماده سازی تله سوزنی‌های مورد استفاده در تحقیق از سوزن نخاعی شماره ۲۱ با قطر داخلی ۵۲۰ میکرومتر و طول ۱۰ سانتی متر استفاده شد. در فاصله ۳ سانتیمتری از قسمت انتهایی سوزن جهت هدایت گاز حامل در بخش تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی، بداخل سوزن سوراخ جانبی به قطر ۰/۴ میلی‌متر تعبیه شد. بعد از تهیه و آماده سازی جاذب نانو ساختار، ۱/۵ سانتیمتر از طول سوزن به فاصله ۰/۸ سانتیمتر از قسمت انتهایی توسط جاذب پر شد، سپس برای تثبیت و جلوگیری از ریزش جاذب، از دو طرف با استفاده از پشم شیشه به طول ۳ میلی‌متر مهار گردید (شکل ۱).



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جاذب کامپوزیتی سیلیکاته نانولوله کربنی (CNTs)

نمونه‌برداری باید به نحوی صورت گیرد که هیچ گاه به نقطه شکست نرسد.

تعیین مقدار آنالیت نمونه‌برداری شده با تکنیک تله سوزنی بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 با طیف سنج جرمی مدل Saturn 2200 استفاده شد. دمای ابتدای ستون  $30^{\circ}\text{C}$  بوده و با نرخ  $6$  درجه بر دقیقه تا  $220^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت.

جهت ارزیابی راندمان ماند آنالیت روی بستر جاذب در تله سوزنی بعد از نمونه‌برداری زیر نقطه شکست، در زمانهای بلافاصله بعد از نمونه‌برداری و  $1$  تا  $7$  روز بعد از نمونه‌برداری تجزیه و تعیین مقدار صورت گرفت تا توانایی جاذب و در نگه داشت آنالیت بعد از نمونه‌برداری مشخص گردد. جهت مشخص کردن دمای بهینه واجذب در بخش تزریق دستگاه GC/MS پنج سطح دمایی از  $280$  تا  $320$  درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و زمان بهینه واجذب نیز در گستره  $1$  تا  $6$  دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و کمترین زمانی که در آن بیشترین مساحت پیک مشاهده شد بعنوان دما و زمان بهینه واجذب مورد استفاده قرار گرفت.

### یافته‌ها

در داخل سوزن، جاذب کامپوزیتی سیلیکاتی نانولوله کربنی تک دیواره به طول  $1/5$  سانتیمتر قرار داده شد که امکان نمونه‌برداری به روش غیر تعادلی و فعال را فراهم می نماید. این مجموعه قادر است تا زمانیکه جاذب اشباع نشده کل آنالیت وارد شده بداخل سوزن را جذب نماید. برای این منظور لازم است حجم گذر شکست را به طور کامل مشخص نمود تا نمونه‌برداری زیر نقطه شکست انجام گیرد. پروفایل گذر شکست برای غلظت ثابت  $1 \text{ ngml}^{-1}$  از آنالیت مورد مطالعه تهیه و حداقل حجم گذر شکست برابر  $1300 \text{ ml}$  بدست آمد (جدول ۱).

دما و رطوبت هوای محل نمونه‌برداری یکی از پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق می باشد. نتایج بدست آمده نشان داد با افزایش دما و همچنین رطوبت نسبی ( $30-10\%$  و  $80-20\%$ )، مقدار آنالیت جذب

شد. در داخل این اتاقک از یک سنسور حرارتی متصل به یک ترموستات استفاده گردید. هوا قبل از ورود به اتاقک از یک اتاقک حاوی یک عدد لامپ التهابی متصل به ترموستات تنظیم دما، عبور میکند که ترکیب حسگر دما، ترموستات و لامپ التهابی امکان تنظیم دمای داخل اتاقک را با دقت  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  فراهم می آورد (شکل ۲). رطوبت داخل اتاقک نیز توسط یک هیگرومتر دیجیتالی (مدل Testoterm ساخت آلمان) به طور لحظه ای پایش شده و توسط یک رطوبت زن با تنظیم نسبت مخلوط مسیره‌های هوای خشک و مرطوب، تنظیم رطوبت نسبی در سطوح مورد نیاز امکان پذیر گردید. جهت تنظیم غلظت پرکلرواتیلن در داخل اتاقک استاندارد از یک سرنگ پمپ (مدل GSM SP-510 ساخت کشور ژاپن) که دارای قابلیت تزریق ترکیب مورد مطالعه با نرخ  $0.1-999 \text{ ml/h}$  می باشد استفاده گردید. جهت نمونه‌برداری با تله سوزنی از یک پمپ نمونه‌برداری فردی دبی پایین (مدل SKC ساخت کشور انگلستان) استفاده شد تا بعد از کالیبره کردن پمپ با یک بورت  $10 \text{ ml}$ ، دبی ثابت  $1 \text{ ml/min}$  را از خود عبور دهد.

در هنگام نمونه‌برداری با استفاده از تله سوزنی آماده شده سپتوم انتهایی این وسیله برداشته شده و به پمپ نمونه‌برداری متصل گردیده سپس توسط یک سپتوم سوراخ جانبی کاملاً مسدود شده تا در حین نمونه‌برداری جریان هوای حاوی آنالیت تنها از داخل سوزن و از بستر جاذب عبور نماید. در هنگام واجذب تله سوزنی از پمپ نمونه‌برداری فردی جدا و قسمت انتهایی آن توسط یک سپتوم مسدود شده و سپتومی که در حین نمونه‌برداری در قسمت سوراخ جانبی قرار داده شد برداشته شده تا در داخل بخش تزریق دستگاه GC/MS جریان گاز حامل از داخل سوراخ جانبی وارد سوزن شده و بعد در حین عبور از بستر جاذب آنالیت را با خود بداخل ستون دستگاه حمل نماید.

مهم ترین متغیرهای عملکرد تله سوزنی و جاذب مورد استفاده، ظرفیت جذب جاذب و حجم گذر شکست می باشد. بعد از اندازه گیری این دو متغیر

نتایج نشان داد برای جاذب نانو ساختار سیلیکاته پس از یک هفته از انجام نمونه برداری مقدار جرم کاسته شده از آنالیت ۲/۴ درصد و برای CAR/PDMS این مقدار برابر ۳ درصد بدست آمد (شکل ۲).

نتایج حاصل از مطالعه مقایسه ای تله سوزنی حاوی جاذب نانو ساختار کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی و روش NIOSH در نمونه برداری و تعیین مقدار پرکلرواتیلن در فرآیند خشک شویی نشان داد اندازه گیری ها در شرایط یکسان نمونه برداری برای روش پیشنهادی NIOSH انحراف معیار نسبی استاندارد بالاتری را نسبت به روش تله سوزنی نشان داده است (جدول ۳).

شده توسط جاذب نیز کاهش می یابد و بهترین عملکرد جاذب در دما و رطوبت های پایین بوده است. کاهش جذب آنالیت تحت تأثیر افزایش دما و رطوبت نسبی برای جاذب نانو ساختار سیلیکاته اختلاف معنی داری با جاذب CAR/PDMS نداشته است (جدول ۲). برای ارزیابی عملکرد وسیله نمونه بردار حاوی جاذب نانو ساختار، جهت پایش های محیطی لازم است راندمان ثبات آنالیت نمونه برداری شده در دمای محیط مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور نمونه ها پس از نمونه برداری و گذاشتن در پوش در دو طرف تله سوزنی و بستن سوراخ جانبی در فواصل ۱ الی ۷ روز بعد از نمونه برداری مورد تجزیه و تعیین مقدار قرار گرفته و نتایج با حالتی که نمونه مشابه بلافاصله بعد از نمونه برداری تجزیه گردید مورد مقایسه قرار گرفت.

جدول ۱- حجم گذر شکست (ml) جهت نمونه برداری از PCE با استفاده از تله سوزنی با جاذب کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله کربنی و تله سوزنی حاوی جاذب CAR/PDMS

حجم گذر شکست (ml)		
NTD-CAR/PDMS	NTD-CNTs/SC	دما
۱۶۰۰	۱۸۰۰	۱۰C
۱۲۰۰	۱۶۰۰	۲۵C
۱۱۰۰	۱۳۰۰	۳۵C

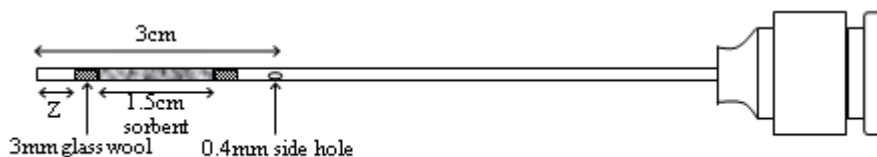
جدول ۲- میانگین پاسخ دستگاه کروماتوگرافی گازی (مساحت پیک) برای مطالعه مقایسه عملکرد NTD با جاذب نانو ساختار و NTD با جاذب تجاری CAR/PDMS در سطوح مورد بررسی دما و رطوبت نسبی ( $n=5$  و  $10^{-4}$  مساحت پیک)

ترکیب مورد مطالعه	تکنیک نمونه برداری	دما (°C) (SD)	رطوبت نسبی (%) (SD)
پرکلرواتیلن	NTD-CNTs/SC	۱۰	۲۰
	NTD-CAR/PDMS	۲۵	۳۵
		۹/۵۴۷	۹/۲۱۴
		۹/۲۳۱	۹/۴۳
		۹/۹۵۳	۹/۸۱۱
		۹/۸۴۱	۸/۵۴۳

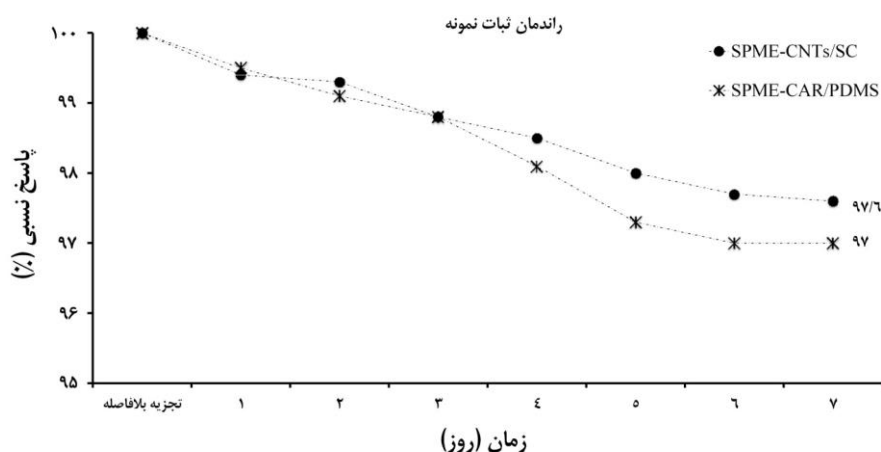
جدول ۳- مقادیر اندازه گیری شده پرکلرواتیلن (PCE) در فرآیند خشک شویی با استفاده از تله سوزنی حاوی جاذب کامپوزیت سیلیکاته نانو لوله کربنی و روش پیشنهادی NIOSH

نتایج اندازه گیری غلظت ( $mg/m^3$ ) و درصد انحراف استاندارد نسبی پنج ایستگاه مختلف نمونه بردار					
مجاور دستگاه لباس شویی		اتاق اتوکنشی		اتاق پذیرش	
NIOSH	NTD	NIOSH	NTD	NIOSH	NTD
۵	۵	۵	۵	۵	۵
۱۲۶/۵۶	۱۳۷/۴	۶۵/۳	۸۳/۲	۱۹/۱۷	۲۱/۷
۱۸/۱۲	۵/۳	۱۷/۴۳	۴/۸	۱۰/۲۷	۳/۸
صفر	صفر	صفر	صفر	صفر	صفر

حد تماس مجاز مواجهه شغلی توسط NIOSH برابر با  $169/56 mg/m^3$  در دمای  $25^{\circ}C$  می باشد



شکل ۲- طرح شماتیک از تله سوزنی با سوراخ جانبی و جاذب مهیار شده توسط پشم شیشه



شکل ۳- درصد بازیافت آنالیت پس از گذشت ۱ تا ۷ روز پس از نمونه برداری در مقایسه با مقدار بازیافت شده بلافاصله بعد از نمونه برداری

### بحث و نتیجه گیری

گروه‌های عاملی قوی همچون گروه‌های سیلانی و سیلوکسانی که در جاذب‌های تجاری نقش مهم را در عمل جذب بر عهده دارند به ساختار نانولوله‌های کربنی اضافه شده و در کنار مزیت‌های جاذب‌های تجاری تمایل جذبی و ظرفیت جذب این ترکیبات را در پایش بهداشتی و زیست محیطی آلاینده‌ها افزایش می‌دهد. حجم گذر شکست برای هر جاذب متأثر از تمایل جاذب به جذب آنالیت یا آنالیت‌های هدف می‌باشد. هر چقدر تمایل جذبی جاذب به آنالیت بیشتر باشد و جاذب نیز از مساحت جذبی مطلوبی برخوردار باشد، پس از گذشت حجم‌های بیشتری از بستر جاذب، گذر شکست رخ می‌دهد. توسط جاذبی که دارای حجم‌های گذر شکست بالاتر می‌باشد می‌توان از جرم‌های بیشتری نمونه‌برداری نموده و یا در مواردی که غلظت آنالیت بالا می‌باشد می‌توان اطمینان بیشتری در خصوص عدم اشباع جاذب و فرار آنالیت‌های نمونه‌برداری شده داشت. در مطالعه انجام پذیرفته در

از معایب مهم جاذب‌های مرسوم تجاری، مساحت سطح جذبی نه‌چندان زیاد، مقاومت حرارتی محدود، انحصار در تولید و قیمت بالای آن‌ها می‌باشد [۲۲-۱۶]. با وجود تمام مزیت‌های نانو مواد مورد استفاده در این تحقیق، همچون مقاومت حرارتی بالا، نسبت سطح به جرم و در نتیجه مساحت ویژه سطح جذبی بالا (بیشتر از  $200 \text{ m}^2 \text{gr}^{-1}$ )، [۲۳]. در استفاده عملی و خالص از این مواد، مشاهده شد تمایل جذبی این مواد به ترکیبات آلی فرار پایین بوده و در حجم‌های نمونه‌برداری از قبل برنامه ریزی شده و غلظت ثابت ترکیبات، مساحت پیک‌های بدست آمده در حد قابل قبول نبوده و کمتر از مساحت پیک‌های بدست آمده از جاذب‌های تجاری می‌باشد این مشکل در مطالعه باقری و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز مشاهده شده و برای برطرف نمودن این مشکل از تکنیک سل-ژل استفاده گردید [۲۴]. با استفاده روش سل-ژل

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 تأثیر گذار می‌باشند. به نحوی که در رطوبت‌های بالا، نقش محتوای نم هوای عبوری از بستر جاذب بر بهم چسبیدن ذرات جاذب داخل تله سوزنی می‌باشد که موجب بزرگ تر شدن اندازه ذرات و به همین نسبت باعث کاهش مساحت جذبی ویژه جاذب می‌شود. بنظر می‌رسد این عامل نقش موثری در افت عملکردی جاذب داشته و در شرایطی که رطوبت نسبی هوا بسیار بالا می‌باشد (بالای ۹۰ درصد) و یا در زمانی که در نمونه‌برداری تله سوزنی از فضای فوقانی ماتریس‌های آبی برای افزایش ضریب انتشار آنالیت هدف، اقدام به افزایش دمای محلول می‌شود، در این حالت فرایند استخراج موجب اشباع شدن فضای فوقانی از بخار آب می‌شود. در این حالت مسیر به هم چسبیدن ذرات جاذب داخل تله سوزنی، به سمتی سوق می‌یابد که در نهایت موجب انسداد مسیر عبوری هوا شده و با افزایش افت فشار، ادامه نمونه‌برداری را با مشکل مواجهه می‌کند.

هدف اصلی این مطالعه، معرفی نمونه‌بردار و جاذب جدید نانو ساختار با قابلیت‌های مطلوب و تسهیل کننده جهت پایش و ارزیابی مواجهات زیست محیطی و شغلی آلاینده‌های منتشره در هوا می‌باشد. جهت استفاده و کاربرد یک روش جهت نمونه‌برداری میدانی، سنجش توانایی نمونه‌بردار و جاذب‌های مورد استفاده در تثبیت آنالیت نمونه‌برداری شده از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. دلیل اصلی این موضوع، نیاز احتمالی به حمل نمونه‌بردار به آزمایشگاه جهت تعیین غلظت می‌باشد. توانایی تثبیت آنالیت نمونه‌برداری شده به شرایط محیطی نمونه‌برداری و محل نگهداری نمونه، تمایل جذبی جاذب به آنالیت، عدم تغییر شکل ساختاری و شیمیایی ترکیب نمونه‌برداری شده و همچنین به شکل و ساختار نمونه‌بردار بستگی دارد. نگهداری نمونه‌بردار در شرایط محیطی نامطلوب از نظر

این تحقیق حجم‌های گذر شکست برای تله سوزنی‌های آماده شده با جاذب کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله کربنی، در دماهای ۱۰، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر با ۱۸۰۰، ۱۶۰۰ و ۱۳۰۰ میلی‌لیتر بدست آمد. بدلیل اینکه مطالعه گذر شکست در غلظت ثابت  $1 \text{ ngml}^{-1}$  انجام پذیرفت جرم جذب شده توسط جاذب‌ها به ترتیب ۱/۸، ۱/۶ و ۱/۳ میکروگرم محاسبه گردید. مقادیر بدست آمده حجم گذر شکست، برای تله سوزنی حاوی جاذب تجاری CAR/PDMS کمتر از جاذب نانو ساختار و به ترتیب برابر با ۱۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۱۰۰ در دماهای مورد مطالعه بدست آمد.

همانطور که از جداول مربوط به گذر شکست تله سوزنی‌های حاوی جاذب مورد مطالعه مشخص می‌باشد، گذر شکست تحت تأثیر دمای محیط نیز می‌باشد. با افزایش دمای محیط از تمایل جذبی جاذب سطحی کاسته و این مسأله موجب محدودتر شدن ظرفیت جذب جاذب شده و در غلظت ثابت، گذر شکست در حجم‌های پایین تری رخ می‌دهد. در فرآیند جذب سطحی نمونه‌برداری، مخصوصاً زمانی که هدف نمونه‌برداری، آنالیت‌های فرار می‌باشد، دما بر راندمان جذب تأثیر عکس داشته و افزایش دما موجب کاهش راندمان جذب ترکیبات می‌شود. فشار بخار هر ترکیب ارتباط زیادی با دما داشته و با افزایش دما برای هر ترکیب در هر حالت فیزیکی فشار بخار نیز افزایش می‌یابد تا حدی که ترکیب به دمای جوش رسیده که در این حالت، فشار بخار ترکیب برابر با فشار اتمسفر خواهد شد. افزایش فشار بخار ترکیب، که معلول افزایش دما و افزایش جنبش مولکولی می‌باشد، موجب کاهش راندمان جذبی در جاذب‌های سطحی می‌شود. این مسأله برای آنالیت‌هایی که در شرایط آزمایشگاهی برابر، دارای فشار بخار بالاتری هستند شدیدتر بوده و جذب و نگهداری آن‌ها بر روی بستر جاذب مشکل تر خواهد بود.

رطوبت نسبی تأثیر اندکی بر راندمان عملکردی و مشخصه اصلی آن که مساحت پیک می‌باشد، گذاشته

حلال در فرایند استخراج و تعیین مقدار نمونه می‌باشد. مراحل نمونه‌برداری، استخراج، پیش تغلیظ، آماده سازی و همچنین تعیین مقدار نمونه در یک گام بدون نیاز به حلال در روش تله سوزنی قابل انجام می‌باشد. کیفیت واجذب آنالیت از جاذب توصیه شده روش پیشنهادی NIOSH، وابستگی فرایند استخراج به استفاده از حلال و زمانبر بودن فرایند استخراج از معایب مهم روش NIOSH 1003 می‌باشد که در روش تله سوزنی این معایب برطرف می‌گردد.

در این مطالعه، کاربرد روش تله سوزنی به همراه جاذب کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی مورد بررسی قرار گرفت. بکار گیری روش ریز استخراج تله سوزنی با عملکرد قوی برای نمونه‌های هوا و انطباق بالا با روش‌های تجزیه دستگاهی موجب سهولت در اندازه گیری و دقت و صحت بالای نتایج می‌گردد. هزینه پایین تهیه نمونه‌برداری و قابلیت استفاده مجدد بعد از هر بار نمونه‌برداری موجب شده روش تله سوزنی گزینه مناسبی برای پایش بهداشتی و زیست محیطی آلاینده‌های مختلف باشد. از مشکلات مهم تکنیک تله سوزنی افت فشار بالا و محدودیت در استفاده جهت نمونه‌برداری از ماتریس‌های مایع می‌باشد. در استفاده از تکنیک تله سوزنی، جهت استخراج آنالیت‌ها از ماتریس‌های مایع، تنها از فضای فوقانی می‌توان نمونه‌برداری نمود که این مسأله بدلیل وابسته بودن شدید ضریب انتشار آنالیت در انتقال فاز به فاکتورهای محیطی و همچنین تجمع بخار آب در فضای فوقانی و مسدود نمودن مسیر عبور هوا از داخل تله سوزنی، از محدودیت‌های مهم این تکنیک می‌باشد.

### منابع

1. Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 1990;62:2145–2148.
2. Ulrich S. Solid-phase microextraction in biomedical analysis, *J. Chromatogr.* 2000;A902:167–194.

دمایی، موجب واجذب آنالیت از بستر جاذب و فرار آلاینده با گذشت زمان می‌شود. کیفیت از دست رفت آنالیت نمونه‌برداری شده به شکل ظاهری نمونه‌برداری و خصوصیات جذبی جاذب بستگی داشته و در نمونه‌بردارهایی که جاذب آن‌ها با راحتی با محیط اطراف تماس دارند، بیشتر خواهد بود. برای مثال در روش توصیه ای NIOSH برای ترکیبات فرار ( NIOSH 1003, 1501) که از لوله‌های حاوی جاذب‌های سطحی استفاده می‌شود، پس از نمونه‌برداری، در صورتی که شرایط محیطی جهت نگهداری نمونه نامناسب باشد، موجب فرار آنالیت جذب شده از بستر جاذب به حجم هوای چند میلی‌لیتری محبوس داخل لوله شیشه ای شده و در مرحله تخلیه جاذب از داخل لوله شیشه ای، موجب فرار آنالیت از بستر جاذب شده و خطای اندازه گیری می‌شود. ساختار نمونه‌برداری تله سوزنی، به نحوی می‌باشد که فضای مرده داخل نمونه‌برداری بسیار ناچیز بوده و پس از نمونه‌برداری با بستن دو طرف تله سوزنی کاملاً محبوس می‌شود. اما بدلیل اینکه مرحله استخراج با حلال وجود نداشته و جهت تجزیه نمونه، تله سوزنی مستقیماً در داخل بخش تزریق دستگاه GC قرار می‌گیرد، اگر هم به دلایل اشاره شده آنالیت از بستر جاذب جدا شود و به فضای محبوس داخل تله سوزنی مهاجرت نماید، باز هم در مرحله تزریق، به داخل دستگاه هدایت شده و کاهش جرم آنالیت نمونه‌برداری شده رخ نخواهد داد.

پس از انجام مطالعه در مرحله آزمایشگاهی، تله سوزنی حاوی جاذب نانولوله کربنی جهت نمونه‌برداری میدانی ترکیب پرکلرواتیلن در فرایند خشک شویی مورد استفاده قرار گرفت و با روش پیشنهادی NIOSH برای ترکیبات آلی فرار هالوژن‌دار مورد مقایسه قرار گرفت. برای مقایسه عملکرد دو روش از انحراف استاندارد نسبی مقادیر اندازه گیری در هر ایستگاه استفاده گردید. نتایج نشان داد تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه پراکندگی داده‌های کمتر و در نتیجه دقت اندازه گیری بالاتر برای روش تله سوزنی بدست آمد. از محاسن مهم روش تله سوزنی عدم وابستگی به





Miekisch W. Evaluation of needletrap microextraction and automatic alveolar sampling for point-of-care breathanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 2013;405:3105–3115.

15. Lord HL, Zhan W, Pawliszyn J. Fundamentals and applications of needle trapdevices: a critical review, *Anal. Chim. Acta* 2010;677:3–18

16. Eom IY, Niri VH, Pawliszyn J. Development of A Syringe Pump Assisted Dynamic Headspace Sampling Technique for Needle Trap Device, *J. Chromatogr.* 2008;1196-1197, 10-14.

17. Jurdakova H, Kubinec R, Jurcisinova M, Krkosova Z, Blasko J, Ostrovsky I, et al. Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous samples *J. Chromatogr.* 2008; 1194(2):161–164.

18. Heidari M, Attari SG, Rafieiemem M. *Anal. Chim. Acta.* 2016;918:43–49.

19. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Shahna FG, Soltanian AR, Rafieiemem M. Application of needle trap device for determination of volatile organohalogen compounds in the air. *IOH.* 2014;11(2): 45-56.

20. Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Application of synthesized multi-walled carbon nanotube based on sol-gel technique for determination of carbon tetrachloride in the air by solid-phase microextraction *IOH.* 2016; 13(2): 78-68.

21. Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Solid-phase microextraction fiber development for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *JEHSE.* 2014;12:123-131.

22. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Shahna FG, Soltanian AR, Rafieiemem M. Application of graphene nanoplatelets silica composite, prepared by sol-gel technology, as a novel sorbent in two microextraction techniques. *J. Sep. Sci.* 2016;38:4225-4232.

23. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Rafieiemam M, Shahna FG, 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.

24. Bagheri H, Ayazi Z, Aghakhani A. A novel needle trap sorbent based on carbon nanotube-sol-gel for microextraction of polycyclic aromatic. *Anal. Chim. Acta.* 2010;683:212.

3. Blount BC, Kobelski RJ, McElprang DO, Ashley DL, Morrow JC, Chambers DM, Cardinali FL. Quantification of 31 volatile organic compounds in wholeblood using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr.* 2006;B 832: 292–301.

4. Koziel JA, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices, *Anal. Chem.* 2001;73:47–54.

5. Wang A, Fang F, Pawliszyn J. Sampling and determination of volatile organic compounds with needle trap devices, *J. Chromatogr.* 2005;A 1072:127–135.

6. Abdel-Rehim M. Recent Advances in Microextraction by Packed Sorbent for Bioanalysis. *J. Chromatogr.* 2010;A:1217, 2569-2580.

7. Risticvic S, Niri VH, Vuckovic D, Pawliszyn J. Recent developments in solid-phase microextraction, *Anal. Bioanal. Chem.* 2009; 393:781–795.

8. Kubinec R, Berezkin VG, Górová R, Addová G, Mracnová H, Soják L. Needle concentrator for gas chromatographic determination of BTEX in aqueous samples, *J. Chromatogr.* 2004;B 800:295–301.

9. Mirnaghi FS, Gorynski K, Rodriguez-Lafuente A, Boyaci E, Bojko B, Pawliszyn J. Microextraction versus exhaustive extraction approaches for simultaneous analysis of compounds in wide range of polarity, *J. Chromatogr.* 2013;A 1316:37–43.

10. Zhan W, Pawliszyn J. Investigation and optimization of particle dimensions for needle trap devices as an exhaustive active sampler, *J. Chromatogr.* 2012;A 1260:54–60.

11. Lu C, Zellers E. Multi-adsorbent preconcentration/focusing module for portable-GC/microsensor-array analysis of complex vapor mixtures, *Analyst* 2002;27:1061–1068.

12. Eom Y, Tugulea AM, Pawliszyn J. Development and application of needle trap devices, *J. Chromatogr.* 2008;A 1196–1197: 3–9.

13. Alonso M, Godayol A, Antico E, Sanchez JM. Needle microextraction trap for on-site analysis of airborne volatile compounds at ultra-trace levels in gaseous samples, *J. Sep. Sci.* 2011;34:2705–2711.

14. Trefz P, Rösner L, Hein D, Schubert JK,



## Performance assessment of needle trap micro-sampler with silica-based carbon nanotube composite for health monitoring of perchloroethylene in laboratory and field

Mahmoud Heidari<sup>1</sup>, Maryam Rafieiemam<sup>2</sup>

Received: 2015/10/11

Revised: 2015/10/27

Accepted: 2016/02/07

### Abstract

**Background and aims:** Needle trap micro-sampler, with all advantages of microextraction techniques such as solid phase microextraction, owing to the ease of use and becoming a powerful method for air pollution monitoring. In this study, the performance of needle trap micro-sampler device with silica composite of carbon nanotubes, prepared using sol-gel technique, was investigated for health monitoring of perchloroethylene in air.

**Methods:** After preparation of proposed sorbent, 1.5 cm length of a 21-gauge needle (10 cm length and 0.52 mm I.D.) packed and the experimental parameters adjusted and the performance of micro-extraction sampler assessed in the sampling, storage and desorption stages for micro-sampling and determination of perchloroethylene. Finally the sampler was used for air monitoring of perchloroethylene in the dry cleaning and compared with NIOSH relevant method.

**Results:** The results demonstrated that breakthrough volumes were more than 1300 and 1100 ml for needle trap packed with CNTs/silica composite and CAR/PDMS, respectively. Increasing the sampling temperature and relative humidity reduced the sampling efficiency and the needle trap devices with both sorbents showed less than 4% for analyte losses after seven days. In the field sampling, needle trap with nano-structured sorbent showed better response comparing to the NIOSH 1003 method.

**Conclusion:** Needle trap device packed with silica composite of carbon nanotubes showed good performance for sampling of perchloroethylene in air and recommended for health monitoring of occupational and environmental pollutant.

**Keywords:** Silica-carbon nanotubes composite, Sol-gel technology, Air sampling, Perchloroethylene, Needle trap Micro-sampler.

1. (**Corresponding author**) Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran. [heidari@gums.ac.ir](mailto:heidari@gums.ac.ir)

2. MA, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.