ارزیابی عملکرد ریز نمونه‌بردار تله سوزنی حاوی جاذب کامپوزیت سیلیکاته نانولوله کربنی جهت نمونه‌برداری از پرکلرواتیلن : مطالعه آزمایشگاهی و میدانی

محمود حیدری[۱]، مریم رفیعی امام[۲]

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۹ تاریخ ویرایش: ۹۴/۱۰/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۸

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 نمونه‌برداری 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 نمونه‌برداری ، نگهداری نمونه های گرفته شده و مرحله واجذب آنالیت در ریز نمونه گیری از ترکیب پرکلرواتیلن مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت نمونه‌بردار 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 نمونه‌برداری بر عملکرد جاذب تأثیر داشته و افزایش دما و رطوبت موجب کاهش جذب آنالیت روی بستر جاذب شد. جاذب در نگهداشت آنالیت نمونه‌برداری 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 نمونه ها با انحراف معیار نسبی استاندارد (۳/۳-۵/۳) پایین تری نسبت به روش پیشنهادی نایوش (۱۰/۲۷-۱۸/۱۲) بوده است.

نتیجه‌گیری: عملکرد روش تله سوزنی و همچنین جاذب کامپوزیتی سیلیکاتی نانولوله کربنی در نمونه‌برداری از ترکیب پرکلرواتیلن در هوا مطلوب بوده و جهت پایش بهداشتی آلاینده های هوای محیط های زیستی و شغلی توصیه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: نانولوله کربنی، فناوری سل- ژل، نمونه‌برداری هوا، پرکلرواتیلن، روش تله سوزنی.

مقدمه

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 مواجهه به نمونه‌های مایع، ترد و شکنندگی جاذب و قیمت بالای نمونه‌بردار و جاذب‌های آن می‌باشد [۳ و ۲]. روش ریز نمونه‌بردار تله سوزنی (Needle –NTD Trap Device)، روشی جدید می‌باشد که به‌واسطه 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 نمونه‌برداری از ترکیبات مختلف از نمونه‌های هوا و همچنین فضای فوقانی نمونه‌های مایع عملکردی بهتر نسبت به روش SPME داشته است [۵ و ۴]. تنها محدودیت مهم روش تله سوزنی،

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.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

نمونه‌برداری مستقیم از نمونه‌های مایع می‌باشد که با توسعه شکل‌های جدیدی ازNTD ، همچون روش ریز استخراج سرنگ پرشده (MEPS[1])، این روش نیز جهت استخراج آنالیت از نمونه‌های مایع نیز قابل استفاده خواهد شد [۷و 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[2]) 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 ۳-۰/۵ 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 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 پایش های 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 جذب 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

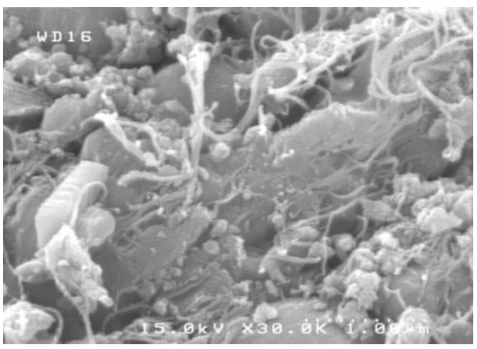
[1]. Microextraction in Packed Syringe
[2]. Breakthrough

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

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

روش بررسی

در مرحله آزمایشگاهی تحقیق، پس از آماده سازی نمونه‌بردار تله سوزنی حاوی جاذب نانو ساختار، تأثیر متغیرهای مختلفی چون دما و رطوبت هوای نمونه‌برداری شده، ثبات نمونه، و عملکرد تجزیه‌ای نمونه‌بردار 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 آماده‌سازی 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 پشم‌شیشه به طول ۳ میلی‌متر مهار گردید (شکل ۱).



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

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 نانولوله های 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 نانولوله های کربنی توسط گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل عامل گذاری گردد. جهت تهیه کامپوزیت‌های سیلیکاتی به روش سل ژل، بعد از خشک‌کردن نانولوله های کربنی تک دیواره عامل گذاری شده، مقدار ۴ میلی‌گرم از آن به ۱۰۰µL 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 ۴۰۰۰RPM، 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

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

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 ۰/۲ ± °C فراهم می‌آورد (شکل ۲). رطوبت داخل اتاقک نیز توسط یک هیگرومتر دیجیتال (مدل Testoterm ساخت آلمان) به‌طور لحظه ای پایش شده و توسط یک رطوبت زن با تنظیم نسبت مخلوط مسیرهای 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 ۹۹۹ml/h-۰/۱ می‌باشد 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 ml ۱۰، دبی ثابت ml/min ۳ 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.

مهم‌ترین متغیرهای عملکرد تله سوزنی و جاذب مورد استفاده، ظرفیت جذب جاذب و حجم گذر شکست می‌باشد. بعد از اندازه گیری این دو متغیر 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 ۳۰°C بوده و با نرخ ۶ درجه بر دقیقه تا ۲۲۰°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 ۱ تا ۷ 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 ۲۸۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و زمان بهینه واجذب نیز در گستره ۱ تا ۶ 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 ۱/۵ 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 به‌طور کامل مشخص نمود تا نمونه‌برداری زیر نقطه شکست انجام گیرد. پروفایل گذر شکست برای غلظت ثابت $ngml^{-1}$ ۱ از آنالیت مورد مطالعه تهیه و حداقل حجم گذر شکست برابر ۱۳۰۰ml بدست آمد (جدول ۱).

دما و رطوبت هوای محل نمونه‌برداری یکی از پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق می‌باشد. نتایج بدست آمده نشان داد با افزایش دما و همچنین رطوبت نسبی (C ۳۰-۱۰ و ٪ ۸۰-۲۰)، مقدار آنالیت جذب

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

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 نمونه‌بردار حاوی جاذب نانو ساختار، جهت پایش های محیطی لازم است راندمان ثبات آنالیت نمونه‌برداری شده در دمای محیط مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور نمونه ها پس از نمونه‌برداری و گذاشتن درپوش در دو طرف تله سوزنی و بستن سوراخ جانبی در فواصل ۱الی ۷ روز بعد از نمونه‌برداری مورد تجزیه و تعیین مقدار قرار گرفته و نتایج با حالتی که نمونه مشابه بلافاصله بعد از نمونه‌برداری تجزیه گردید مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد برای جاذب نانو ساختار سیلیکاته پس از یک هفته از انجام نمونه‌برداری 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 نمونه‌برداری و تعیین مقدار پرکلرواتیلن در فرآیند خشک شویی نشان داد اندازه گیری ها در شرایط یکسان نمونه‌برداری برای روش پیشنهادی NIOSH انحراف معیار نسبی استانداردبالاتری را نسبت به روش تله سوزنی نشان داده است (جدول ۳).

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)	
دما	NTD-CNTs/SC	NTD-CAR/PDMS
۱۰C	۱۸۰۰	۱۶۰۰
۲۵C	۱۶۰۰	۱۲۰۰
۳۵C	۱۳۰۰	۱۱۰۰

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 ($\times 10^{-5}$ مساحت پیک و n=۵)

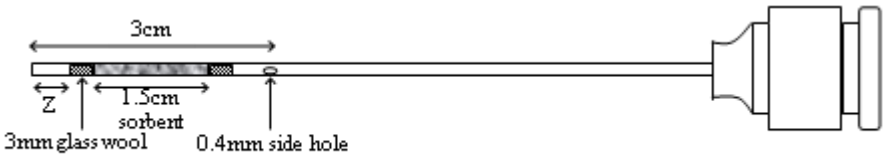
ترکیب مورد مطالعه	تکنیک نمونه برداری	دما (°C) (SD)			رطوبت نسبی (٪) (SD)	
		۱۰	۲۵	۳۵	۲۰	۸۰
پرکلرواتیلن	NTD-CNTs/SC	۱۰/۱۱۲	۹/۵۴۷	۹/۲۱۴	۱۱/۲۳۳	۹/۸۴۱
	NTD-CAR/PDMS	۹/۹۵۳	۹/۲۳۱	۸/۶۴۳	۹/۸۱۱	۸/۵۴۳

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

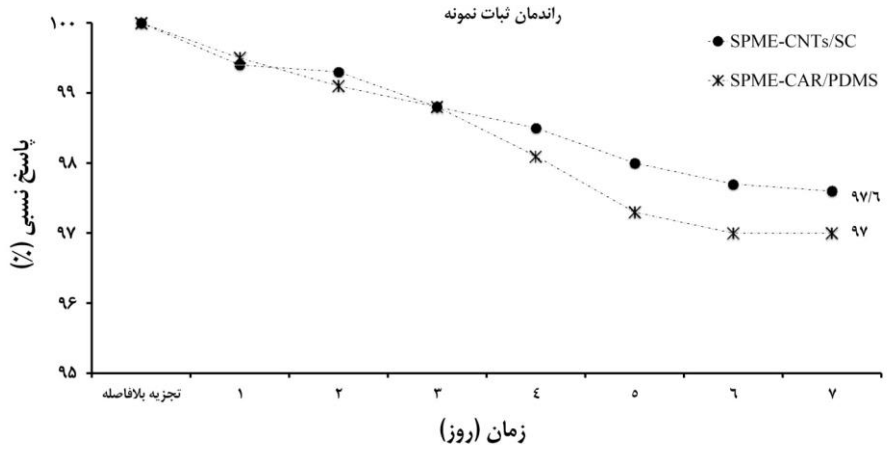
نمونه بردار	نتایج اندازه گیری غلظت (mg/m^3) و درصد انحراف استاندارد نسبی پنج ایستگاه مختلف					
	مجاور دستگاه لباس شویی		اتاق اتوکشی		اتاق پذیرش	
	NTD	NIOSH	NTD	NIOSH	NTD	NIOSH
تعداد دفعات نمونه برداری	۵	۵	۵	۵	۵	۵
میانگین غلظت PCE، (mg/m^3)	۱۳۷/۴	۱۲۶/۵۶	۸۳/۲	۶۵/۳	۲۱/۷	۱۹/۱۷
انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD)	۵/۳	۱۸/۱۲	۴/۸	۱۷/۴۳	۳/۸	۱۰/۲۷
درصد غلظت بالاتر از TLV	صفر	صفر	صفر	صفر	صفر	صفر

حد تماس مجاز مواجهه شغلی توسط NIOSH برابر باmg/m^3 ۱۶۹/۵۶ در دمای °C ۲۵می باشد

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]



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



شکل۳- 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

از معایب مهم جاذب‌های مرسوم تجاری، مساحت سطح جذبی نه چندان زیاد، مقاومت حرارتی محدود، انحصار در تولید و قیمت بالای آن‌ها می‌باشد[۲۲-۱۶]. با وجود تمام مزیت های 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 ۲۰۰ m^2gr^{-1})، [۲۳]. در استفاده عملی و خالص از این مواد، مشاهده شد تمایل جذبی این مواد به ترکیبات آلی فرار پایین بوده و در حجم های نمونه‌برداری از قبل برنامه ریزی شده و غلظت ثابت ترکیبات، مساحت پیک های بدست آمده در حد قابل قبول نبوده و کمتر از مساحت پیک های بدست آمده از جاذب‌های تجاری می‌باشد این مشکل در مطالعه باقری و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز مشاهده شده و برای بر طرف نمودن این مشکل از تکنیک سل-ژل استفاده گردید [۲۴]. با استفاده روش سل-ژل گروه‌های عاملی قوی همچون گروهای 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 آلاینده ها افزایش می دهد.

حجم گذر شکست برای هر جاذب متأثر از تمایل جاذب به جذب آنالیت یا آنالیت های هدف می‌باشد. هر چقدر تمایل جذبی جاذب به آنالیت بیشتر باشد و جاذب نیز از مساحت جذبی مطلوبی برخوردار باشد، پس از گذشت حجم های بیشتری از بستر جاذب، گذر شکست رخ می دهد. توسط جاذبی که دارای حجم‌های گذر شکست بالاتر می‌باشد می توان از جرم های بیشتری نمونه‌برداری نموده و یا در مواردی که غلظت آنالیت بالا می‌باشد می توان اطمینان بیشتری در خصوص عدم اشباع جاذب و فرار آنالیت های نمونه‌برداری شده داشت. در مطالعه انجام پذیرفته در

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

این تحقیق حجم های گذر شکست برای تله سوزنی‌های آماده شده با جاذب کامپوزیت سیلیکاتی نانولوله کربنی، در دما های 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 $ngml^{-1}$ ۱ انجام پذیرفت جرم جذب شده توسط جاذب ها بترتیب ۱/۸، ۱/۶ و ۱/۳ میکروگرم محاسبه گردید. مقادیر بدست آمده حجم گذرشکست، 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 سوزنی های 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 می دهد. در فرآیند جذب سطحی نمونه‌برداری، مخصوصاً زمانی که هدف نمونه‌برداری، آنالیت های 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 می یابد 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 آنالیت هایی 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 است. به نظر می رسد 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 سازوکار های فیزیکی در این امر نیز تأثیر گذار می‌باشند. به نحوی که در رطوبت های 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 می رسد 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 ماتریس های آبی برای افزایش ضریب انتشار آنالیت هدف، اقدام به افزایش دمای محلول می شود، در این حالت فرایند استخراج موجب اشباع شدن فضای فوقانی از بخار آب می شود. در این حالت مسیر به هم چسبیدن ذرات جاذب داخل تله سوزنی، به سمتی سوق می یابد که در نهایت موجب انسداد مسیر عبوری هوا شده و با افزایش افت فشار، ادامه نمونه‌برداری را با مشکل مواجهه می کند.

هدف اصلی این مطالعه، معرفی نمونه‌بردار و جاذب جدید نانو ساختار با قابلیت های مطلوب و تسهیل کننده جهت پایش و ارزیابی مواجهات زیست محیطی و شغلی آلاینده های 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

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

دمایی، موجب واجذب آنالیت از بستر جاذب و فرار آلاینده با گذشت زمان می‌شود. کیفیت از دست رفت آنالیت نمونه‌برداری شده به شکل ظاهری نمونه‌بردار و خصوصیات جذبی جاذب بستگی داشته و در نمونه‌بردارهایی که جاذب آن‌ها براحتی با محیط اطراف تماس دارند، بیشتر خواهد بود. برای مثال در روش توصیه ای NIOSH برای ترکیبات فرار (NIOSH 1003 ,1501) که از لوله های حاوی جاذب‌های سطحی استفاده می‌شود، پس از نمونه‌برداری، در صورتی که شرایط محیطی جهت نگهداری نمونه نا مناسب 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 نمونه‌بردار تله سوزنی، به نحوی می‌باشد که فضای مرده داخل نمونه‌بردار بسیار ناچیز بوده و پس از نمونه‌برداری با بستن دو طرف تله سوزنی کاملا 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 می گیرد، 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 ایستگاه های مورد مطالعه پراکندگی داده های کمتر و در نتیجه دقت اندازه گیری بالاتر برای روش تله سوزنی بدست آمد. از محاسن مهم روش تله سوزنی عدم وابستگی به 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 می گردد.

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 می گردد. هزینه پایین تهیه نمونه‌بردار 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 ماتریس های مایع می‌باشد. در استفاده از تکنیک تله سوزنی، جهت استخراج آنالیت ها از ماتریس های مایع، تنها از فضای فوقانی می توان 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 desorptionusing 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.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

Miekisch W. Evaluation of needletrap micro-extraction 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, Cham-bers DM, Cardinali FL. Quantification of 31 volatile organic compounds in wholeblood using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spec-trometry, J. Chromatogr. 2006;B 832: 292–301.

4. Koziel JA, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborneparticulate 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 organiccompounds 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. Risticevic 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 aqueoussamples, 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 simul-taneous 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 dimensionsfor 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 forportable-GC/microsensor-array analysis of complex vapor mixtures, Analyst1. 2002;27:1061–1068.

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

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

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

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

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

Mahmoud Heidari[1], Maryam Rafieiemam[2]

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

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]