



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^۱، عبدالرحمن پهرامی^۲، فرشید قربانی شهرنا^۳، محمود حیدری^۴

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 غلطت‌های 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 معایب می‌باشند که با استفاده از تکنیک‌های ساخت و جاذبهای 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 280°C و زمان واجذب ۳ دقیقه بود. انحراف معیار نسبی تکرارپذیری $4/3\text{-}4\%$ بازتولید $4/5\text{-}2/3\%$ 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 نانوساختار ساخته شده، روشی آسان و کاربردی با حساسیت و دقت بالا تشخیص داده شد که می‌تواند به طور موققیت‌آمیزی برای تعیین مقدار تتراکلرید کربن در هوا مورد استفاده قرار گیرد.

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

مقدمه

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°C ، فشار بخارشان بیشتر از 10 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 گردد؛ بنابراین دارای خطر مستقیم بر سلامتی شاغلین می‌باشند [۲-۳]. یکی از ترکیبات آلی فرار هالوژن دار، تتراکلرید کربن می‌باشد که به طور 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.



نمونه برداری و تجزیه ترکیبات گازی ارائه شده است [۱۵-۱۶]. ویژگی های منحصر به فرد روش ریزاستخراج فاز جامد آن را به ابزاری مناسب جهت نمونه برداری و تجزیه آلایینده های هوا تبدیل نموده است [۱۷-۱۹]. تاکنون روش ریزاستخراج فاز جامد با استفاده از جاذب های مرسوم تجارتی به کار برده شده است. اگرچه فیبر های ریز استخراج فاز جامد در حال حاضر به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند ولی با لین وجود دارای معایبی شامل مقاومت دمایی کم، ناپایداری و متورم شدن در حلال های آلی، کنده شدن پوشش جاذب می باشند [۲۰-۲۲]. با استفاده از نانو جاذب های با بنیان کربنی با اندازه ذرات در حد نانو و مساحت سطح جذبی بالا و مقاومت حرارتی و فیزیکی بالا می توان بر این مشکل غلبه نمود؛ اما جاذب های نانو ساختار کربنی با الگوی اوریتالی $\mu\text{-}\mu$ دارای تمایل محدودی برای جذب سطحی ترکیبات مختلف می باشند. با به کار گیری روش سل-ژل و اضافه نمودن گروه های عاملی روی ساختارهای نانوذرات کربنی می توان موجب افزایش تمایلات جذبی جاذب شده و برخی از این معایب را رفع نمود [۲۳-۲۹]. در سال های اخیر تعداد زیادی از نانوذرات بر پایه کربن به عنوان ماده جاذب در آماده سازی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته اند که شامل نانو الماس ها، فولرن ها، نانولله های کربنی، گرافن، رشته های کربنی می باشند. در طول دهه گذشته تنها خصوصیات و کاربردهای مواد نانو ساختاری جدید مانند نانوذرات، نانو مفتول ها و نانولله ها موضوع علمی بیشتر تحقیقات با رویکرد تجزیه بوده است. نانولله های کربن، با توجه به ابعاد و میزان پیچ و تاب و آرایش حلقه های گرافیت می توانند رفتارهای فلزی و یا نیمه رسانایی از خود نشان دهند. نانولله های کربنی ممکن است به یکدیگر متصل شوند تا تشکیل سیم هایی ملکولی با خواص مکانیکی، نوری، مغناطیسی و الکترونیکی جالبی دهند. این خصوصیات به نانولله های کربنی اجازه می دهد که به عنوان جاذب به کار روند. با وجود مزیت های مهم نانو ساختارهای بنیان کربنی، الگوی پیوندی $p-p$ در این ترکیبات موجب تمایل جذبی

کارایی روش های موجود دارد. روش ایده آل جهت ارزیابی غلظت تماس، روشنی است که سریع، دقیق، آسان و ارزان باشد. با کاهش حدود مجاز آلایینده ها و بهسازی محیط های شغلی و کاسته شدن غلظت آلایینده های هوا برد در محیط لزوم توسعه روش های حساس تر که قادر به تأمین خواسته های قانونی باشد احساس می شود و انجام روش های آماده سازی و استخراج را الزامی می سازد. آماده سازی، معمولاً وقت گیر ترین مرحله روش تجزیه و منشأ عمده کاهش دقت و صحت محسوب می شود. فرآیند استخراج یکی از مهم ترین مراحل آماده سازی است که به منظور جداسازی و پیش تغییط مقادیر کم آلایینده ها در هوا کاربرد دارد. یک روش استخراج ایده آل باید علاوه بر برخورداری از سرعت، سادگی، تکرار پذیری، هزینه کم، قابلیت انجام با حجم کم نمونه، گزینش پذیری بالا، حداقل استفاده از حلال، عدم نیاز به تغليظ و کاهش حجم فاز استخراجی، قابلیت خود کار و استفاده به صورت پیوسته با سیستم های تجزیه ای، بازیابی جسم تجزیه ای موردنظر را بدون از دست دادن یا تخریب آن ها به صورت کمی ممکن سازد. از آن جایی که انجام روش های معمول استخراج مستلزم صرف مقادیر زیادی از انواع حلال های آلی با درجه خلوص بالا می باشد که به طور عموم سمی و خطربناک بوده و تأثیرات سوئی بر سلامت و محیط زیست دارند، لذا محققان تلاش می کنند روش های استخراجی ابداع نمایند که ضمن برخورداری از حساسیت بالا، بی نیاز از حلال بوده و یا دست کم با حجم کمی از حلال قابل انجام باشد و با اصول شیمی تجزیه سبز مطابقت داشته باشد [۶-۹]. روش ریز استخراج فاز جامد اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط پاولیشین^۱ ابداع شد و به جهت آسان و ارزان بودن و همچنین عدم استفاده از حلال در آماده سازی نمونه ها کاربرد فراوانی یافته است [۱۴-۱۰]. تاکنون مطالعات متعددی بر اساس این روش روی ترکیبات موجود در محلول های مائی صورت پذیرفته است و به میزان بسیار کمتر نیز مطالعاتی در خصوص

^۱. 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 ثبت شود. سپس بستر، به مدت ۳۰ دقیقه درون محلول HCl ۱/۰ 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 تهییه 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. به منظور ساخت جاذب کامپوزیت سیلیکاته، ترکیب نانولوله‌های کربنی چند دیواره به طور دقیق توزیں و سپس به داخل ظرف اپندرف^۲ 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 سورفاکтанت 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 ترا متیل اورتو سیلیکات (TMOS) و همچنین ۵۰

محدود این ترکیبات شده و موجب می‌شود عملکرد این ترکیبات به تنها یی قابل رقابت 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.

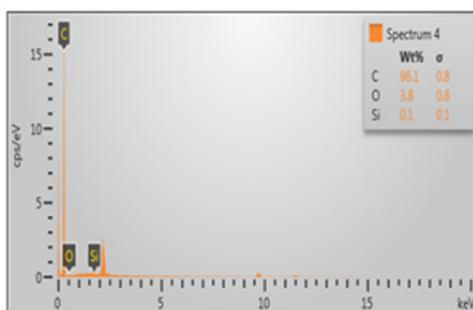
روش بورسی

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، به طور 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 پلی‌آمیدی 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 تعییه گردید و مجموعه تهییه شده بعد از قرار گرفتن در داخل یک استوانه، از طریق یک مهره شش‌گوش به انتهای

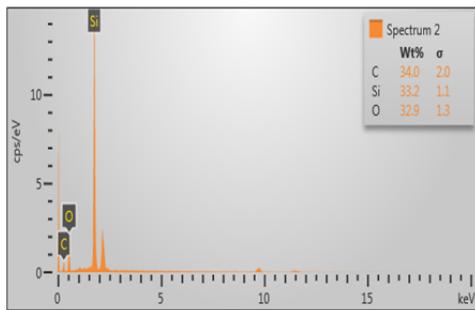
². Eppendorf



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 تعییه شده که بتوان حسگر رطوبت‌سنجد را با شرایط مناسب در داخل اتاقک به کار گرفت و شرایط محیطی داخل اتاقک را سنجید. جهت تنظیم تراکم معین 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 $0.1\text{-}999 \text{ mLh}^{-1}$ است، استفاده گردید. برای تنظیم دقیق دمای داخل اتاقک استاندارد از یک سیستم حسگر و ترمومترات استفاده شد. حسگر، دمای واقعی داخل اتاقک در شرایط نمونه‌برداری را نشان داده و اطلاعات دما را به ترمومترات منتقل می‌نماید. ترمومترات نیز که به لامپ التهابی متصل می‌باشد، به محض افزایش دما از میزان تنظیم شده به میزان $2/0$ درجه سانتی‌گراد لامپ التهابی را خاموش و با کاهش دما به میزان $2/0$ 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 سانتریفیوز 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 شبیه کالیبره شده انجام پذیرفت. در مرحله آخر برای آماده‌سازی جاذب، درون آون 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.

به منظور 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 انتهای 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 می‌نمود به عنوان دمای بهینه واجذب برای آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت. جهت بدست آوردن قابلیت تکرارپذیری^۳ و قابلیت بازتولید^۴ تکنیک مورد استفاده در این مطالعه از آماره‌ی انحراف معیار نسبی^۵ (RSD) استفاده شد. برای این منظور برای محاسبه قابلیت تکرارپذیری، نتایج حاصل از اندازه‌گیری یک ریزاستخراج در نمونه‌برداری از سطوح مختلف غلاظت، با محاسبه انحراف معیار نسبی RSD محاسبه و قابلیت بازتولید نیز با محاسبه درصد برای نتایج حاصل نمونه‌برداری با استفاده از چند جاذب مشابه از یک غلاظت معین مشخص گردید.

یافته‌ها

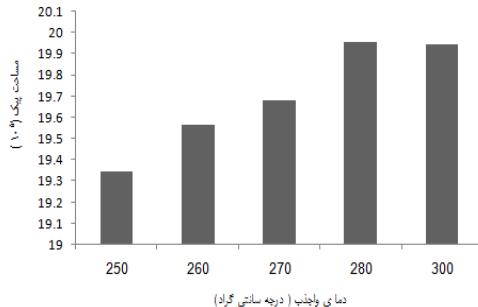
در مطالعه تأثیر عوامل محیطی بر عملکرد جاذب پیشنهادی، دما در سه سطح (C[°] ۳۵ و ۳۰، ۵ و ۲۰) و رطوبت نسبی در دو سطح (۳۰٪ و ۷۰٪) مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه تأثیر دما، نتایج نشان داد که با افزایش دما، مساحت سطح زیر پیک کاهش می‌یابد (نمودار ۲). در مطالعه تأثیر رطوبت نسبی، نتایج نشان داد که با افزایش رطوبت، مساحت سطح زیر پیک کاهش می‌یابد (نمودار ۳). در مطالعه تأثیر متغیرهای دما و زمان واجذب، نتایج نشان داد که دمای بهینه واجذب C[°] ۲۸ (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 غلاظت (ng mL^{-۱}) 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 اندازه‌گیری ها ۴-۴/۳ درصد بود (جدول ۱). همچنین آزمون قابلیت بازتولید برای جاذب مطالعه

می‌نماید. با استفاده از این سیستم می‌توان با دقت ۰/۲ ± درجه سانتی گراد 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 دی یونیزه 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 تأثیر متغیرهای محیطی بر عملکرد ریزاستخراج فاز جامد از دستگاه کروماتوگرافی گازی GC استفاده شد. دستگاه گاز GC-2010 (Shimadzu مجهز به ستون مویی (VOCOL) به طول ۶۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و با ضخامت پوشش داخلی ۱/۵۰ میکرومتر (Bellefonte, Park, PA 16823 USA) بود. ستون دستگاه در دمای C[°] ۴۰ تنظیم و با افزایش ۴ درجه بر دقیقه تا دمای C[°] ۱۸۰ افزایش یافت. پس از تنظیم سطوح متغیرهای تأثیرگذار جوی توسط وسایل و تجهیزاتی که به اتاقک استاندارد متصل بودند شامل دما در سه سطح (C[°] ۳۵ و ۲۰، ۵ و ۰٪) و رطوبت نسبی در دو سطح (۳۰٪ و ۷۰٪) نمونه‌برداری چهت 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 ۱-۵ 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 موردنظر 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

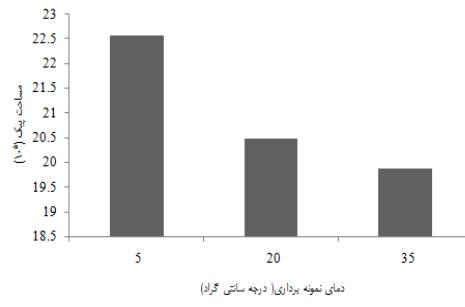
^۳. Repeatability

^۴. Reproducibility

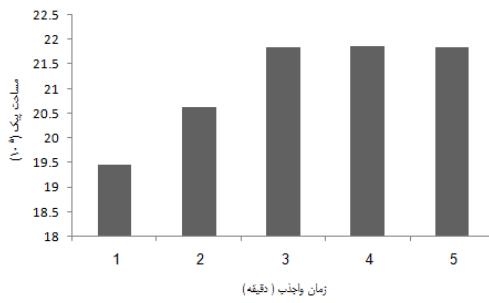
^۵. Relative Standard Deviation



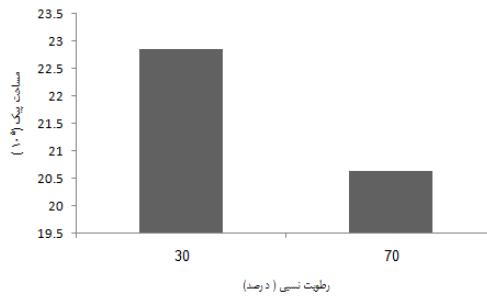
نمودار ۴- نقش دمای واجذب بر عملکرد جاذب



نمودار ۲- نقش دمای نمونه برداری بر عملکرد جاذب



نمودار ۵- نقش زمان واجذب بر عملکرد جاذب



نمودار ۳- نقش رطوبت نسبی بر عملکرد جاذب

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 تغییرات، استخراج و ورود نمونه به دستگاه کروماتوگرافی را در یک مرحله انجام می‌دهد و تأمین کننده 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 نانولله‌های 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 تغییرات کننده‌های 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 غلطت 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 (OSHA، EPA، NIOSH)، استخراج مبتنی بر حلال می‌باشند که مرحله انتقال آنالیت از بستر جاذب به حلال، عموماً با کارایی صد درصد 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 در عین حال، نیاز

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

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

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

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

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

LOQ (ngmL^{-1})	LOD (ngmL^{-1})	RSD (%)	r^2	گستره پاسخ خطی (ngmL^{-1})	گستره غلظت (ngmL^{-1})	جادب	ترکیب
.۰/۲۱	.۰/۰۹	۴/۱	.۹۸۹۹	.۰/۱۱۰۰	.۰/۱۱۰۰	MWCNTs/silica composite	CTC
.۰/۳۸	.۰/۱۲	۴	.۹۸۳۲	.۰/۱۱۰۰	.۰/۱۱۰۰	CAR/PDMS	

غلظت‌های یکسان و در دماهای مختلف انجام و برای هر حالت سه بار تکرار گردید. پس از تجزیه نمونه‌ها، نتایج به صورت 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 فراریتر 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 آورده‌اند [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 تمايل جذبی آنالیت از طریق تمايلات 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]. به تطور کلی روش سل-ژل، روشی کم‌هزینه است و هدف از آن، انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید جاذب‌های 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 تتراکلرید 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. Spiegeluna A, Marcinkowska Ł, Guardia M, Namieśnika 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. Galuszka 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, Llompart 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 نامیسینیک و همکاران در سال ۲۰۰۳ به دست آورده‌اند [۱۹ و ۳۸]. 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 پهراهبرداری از جاذب شود. بنابراین کمترین دما و زمانی که بیشترین مساحت پیک و پاسخ دستگاه را ایجاد می‌نماید باید ملاک قرار گرفته و به عنوان 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 کربوکسین/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, Rafieiemam 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, PeñaCrecente 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, Rezaefara Z, Rounaghic Alian Nezhadiah Gh, Ahmadi Golsefidia 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. Passeport 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 Tewaryb 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 WY, 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 Attari¹, Abdulrahman Bahrami², Farshid Ghorbani Shahna³, Mahmoud Heidari⁴

Received: 2015/05/07

Revised: 2015/09/08

Accepted: 2015/11/22

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.