کاربرد SPME به عنوان یک نمونه‌بردار غیر فعال در ارزیابی تماس‌های استنشاقی–مطالعه موردی بر روی ۲–کلروفنول

محمد جواد زارع سخویدی[۱]، عبدالرحمان بهرامی[۲]، علیرضا غیاثوند[۳]، حسین محجوب[۴]، لودویک تودوری[۵]

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۳/۲۱ تاریخ ویرایش: ۹۱/۰۹/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۹/۰۸

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات هیدروکربنی هالوژنه یکی از گروه‌های بزرگ آلاینده‌های هوا بوده و تکنیک‌های متعددی جهت پایش تماس‌های محیطی و شغلی با آن‌ها ارائه شده است. در این پژوهش کاربرد روش استخراج میکرونی از فاز جامد به عنوان یک روش عاری از حلال در نمونه برداری از ۲- کلروفنول مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: غلظت‌های مختلف ۲-کلروفنول در یک سیستم دینامیک تولید اتمسفر استاندارد ساخته شد و تاثیر پارامترهای مختلف نمونه برداری شامل نوع فیبر، حالت کالیبراسیون و طول در سوزن بر روی عملکرد SPME بررسی قرار گرفت. نرخ نمونه‌برداری واقعی بر اساس نمونه برداری هم‌زمان تعیین گردید و در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت تاثیر پارامترهای محیطی شامل درجه حرارت، سرعت، دما و همچنین زمان نگهداری بر روی عملکرد نمونه‌بردار بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که دما و سرعت در حالت دینامیک تاثیر معنی‌داری بر روی نرخ نمونه‌برداری ندارند. هر چند رطوبت می‌تواند به عنوان فاکتوری موثر در تعیین مقدار این ترکیب مداخله نماید. نتایج نشان داد که نگهداری نمونه در فیبر CAR/PDMS وابسته به دما بوده و با کاهش دما، قابلیت نگهداری آن افزایش می‌یابد. هر چند حتی در شرایط با دمای پایین نیز نگهداری بیش از ۳ روز توصیه نمی‌گردد.

نتیجه گیری: استفاده از فیبر CAR/PDMS در سوزن میتواند به طور قابل قبولی در ارزیابی ۲- کلروفنول در هوا مورد استفاده قرار گیرد. عدم تاثیر پذیری نرخ نمونه‌برداری در دامنه گسترده دمایی و سرعت جریان هوا، این شیوه را به گزینه مناسبی برای بررسی تماس با عوامل زیان آور شیمیایی در جامعه و محیط‌های کاری می‌نماید.

کلیدواژه‌ها: نمونه برداری از هوا، نمونه‌بردار غیرفعال، استخراجی فاز میکرونی جامد، ۲-کلروفنول، ارزیابی تماس.

مقدمه

ترکیبات آلی فرار (Volatile organic Compounds (VOCs) که در دامنه وسیعی از صنایع و مشاغل کاربرد دارند، یکی از معمول‌ترین دسته آلاینده‌های هوا بوده و دارای اثرات مخربی بر انسان و محیط زیست هستند. در این میان ترکیبات هیدروکربنی هالوژنه (Halogenated hydrocarbons) یکی از گروه‌های بزرگی بوده که کاربرد وسیعی در صنعت و سایر موارد غیر صنعتی دارند و به علت دامنه وسیع کاربرد و سمیت بالای خود از اهمیت زیادی در علوم بهداشتی و محیط زیست برخوردارند [۱-۳]. به این دلیل در طول دو تا سه دهه گذشته ترکیبات مذکور توجه زیادی را در مجامع علمی به ویژه از لحاظ اثرات بهداشتی و زیست محیطی به خود جلب نموده‌اند [۴]. ۲-کلروفنول یکی از این ترکیبات بوده و در موارد مختلفی از قبیل فرمولاسیون آفت‌کش‌ها، تصفیه آب و صنایع شیمیایی کاربرد فراوانی دارد [۵-۷].

تاکنون تکنیک‌های متعددی جهت پایش غلظت محیطی این ترکیبات و همچنین میزان تماس‌های محیطی و شغلی با آنها ارائه شده است. اکثر

۱- استادیار دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی وخدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران.
۲- (نویسنده مسئول) استاد انشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی وخدمات بهداشتی درمانی همدان، همدان، ایران. bahrami@umsha.ac.ir
۳- استاد دانشگاه لرستان، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران.
۴- استاد انشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی وخدمات بهداشتی درمانی همدان، همدان، ایران.
۵- استاد موسسه علوم ملکولی، LPTC، دانشگاه بوردوکس، سدکس، فرانسه.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

تکنیک‌های مورد استفاده مبنی بر استخراج با حلال‌های آلی (Halogenated hydrocarbons) و نمونه‌برداری با جاذب‌های جامد (Solid sorbent sampling) می‌باشند. متاسفانه کاربرد این تکنیک‌ها نیازمند استفاده از حلال‌های سمی بوده که خود مشکلاتی را برای انسان و محیط زیست ایجاد می‌نماید. بعلاوه استانداردهای مجاز تماس با این مواد روز به روز به حدود پایین‌تری تقلیل یافته که نیازمند به کارگیری روش‌هایی با حساسیت و انتخاب پذیری بالاتر در تعیین کیفی و کمی این آلاینده‌ها در ماتریس‌های مختلف می‌باشد.

روش میکرو استخراج با فاز جامد (Solid Phase Micriextraction (SPME) اولین‌بار در سال ۱۹۹۱ توسط Pawliszyn ابداع شد و به جهت سهولت کار، حساسیت بالا، قابلیت خودکار کردن و همچنین عدم استفاده از حلال‌ها آلی در آماده‌سازی نمونه‌ها کاربرد فراوانی یافته است. ویژگی‌های مذکور باعث شده است تا SPME به عنوان جایگزینی جهت روش‌های معمول مبتنی بر جاذب های جامد و بازجذب حلالی مانند روش‌های سازمان ایمنی و بهداشت شغلی آمریکا (National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)) در نمونه‌برداری از هوا مورد توجه قرار گیرد [۹-۸].

امروزه مطالعات متعددی بر روی قابلیت کاربرد این روش در اندازه‌گیری و تجزیه ترکیبات آلاینده در هوا صورت پذیرفته است. تا به امروز این روش به طور موفقیت‌آمیز در نمونه‌برداری ترکیباتی مانند آمین‌ها، گازهای جنگی، کربونیل‌ها، ترکیبات سولفوره، آلدهیدها، ترکیبات آلی فرار، ترکیبات ارگانوفسفات، ترکیبات فرار متصاعد شده از میکروارگانیسم‌ها و ترکیبات فرار موجود در هوای دامداری‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۳، ۱۰-۱۳]. Koziel و همکارانش در مطالعه‌ای مروری به بررسی مقاله‌های منتشر شده در زمینه کاربرد این تکنیک برای نمونه‌برداری از هوا پرداختند. این مطالعه بیان می‌دارد که با وجود تحقیقات صورت گرفته در زمینه کاربرد SPME در آنالیز نمونه‌های گازی، کمبودهای فراوانی در کاربرد SPME با مقاصد نمونه‌برداری از هوا وجود دارد و مطالعات در این زمینه هنوز در ابتدای راه خود می‌باشد. در این مطالعه همچنین بیان شده است که دامنه وسیعی از همین تعداد محدود پژوهش، بر روی تعداد محدود و معمولاً مشخصی از آلاینده‌ها مانند ترکیبات BTEX صورت پذیرفته است [۱۴].

در ایران نیز تاکنون مطالعات متعددی در زمینه SPME در ماتریس‌های آبی و جامد صورت پذیرفته، اما مطالعه بر روی ماتریس‌های گازی و به ویژه به منظور ارزیابی تماس بهداشتی و زیست محیطی تا کنون به طور منسجم انجام نشده است [۱۵-۱۷]. بنابراین به نظر می‌رسد ارائه و ابداع روش‌هایی برای نمونه‌برداری از آلاینده‌های هوا مبتنی بر تکنیک SPME، می‌تواند به بهبود شیوه‌های کنونی ارزیابی تماس مبتنی بر نمونه‌برداری کمک نماید. در این پژوهش قابلیت کاربرد روش SPME به عنوان یک نمونه‌بردار برای آلاینده ۲-کلروفنول در هوا به منظور ارزیابی تماس‌های شغلی مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

طراحی این مطالعه بر اساس بهینه سازی تک متغیره بر روی متغییرهای نوع فیبر، روش نمونه‌برداری، دمای نمونه‌برداری، رطوبت نمونه‌برداری، دمای بازیافت در اینجکتور، زمان بازیافت در اینجکتور، زمان ماند، سرعت جریان هوا و مدت زمان نمونه‌برداری مورد انجام گرفت. با توجه به مشخصات عمومی آلاینده مورد مطالعه و همچنین مطالعات مشابه انجام شده، سه نمونه فیبر تجاری SPME شامل PDMS 100µm (PolyDiMethyl Siloxane)، CAR/PDMS75µ (PolyDiMethyl Siloxane Carboxen) و PDMS/DVB65µm (PolyDiMethyl Siloxane– DiVenyl) ساخت شرکت Supelco برای مرحله انتخاب فیبر مناسب مورد استفاده قرار گرفتند. برای مطالعه تاثیر دمای اینجکتور (در سه سطح در دامنه ۲۰۰ تا ۲۸۰ درجه سانتیگراد) و انتخاب دمای بهینه و

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

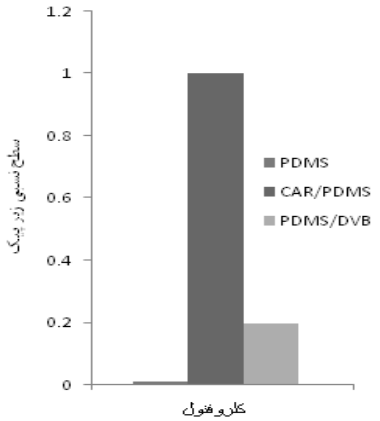
همچنین زمان بهینه واجذب (در سه سطح در دامنه ۱ تا ۲ دقیقه) غلظت ثابتی از آنالیت در لوله آزمایش به صورت استاتیک ساخت شد و پس از ۲۴ ساعت قرار دادن در شرایط بنماری ۲۵ درجه سانتیگراد و رسیدن به ثبات غلظتی، فیبر به صورت بیرون از غلاف محافظ (Exposed) برای جذب آلاینده به محیط لوله وارد شد. تعیین غلظت ۲-کلروفنول در مرحله اولیه ساخت اتمسفر استاندارد و همچنین سایر مراحلی که نیازمند تعیین دقیق غلظت بود، با استفاده از روش مبتنی بر جذب بر روی لوله های ذغال فعال صورت پذیرفت. جداسازی و تعیین مقدار در دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به آشکارساز انتخابگر جرمی (Varian CP-3800 Gas Chromatograph- Saturn 2200 Mass Spectrometry)، با استفاده از ستون موئینه VOCOL™ L × 60 m, I.D.× 0.25 mm, d_f 1.50 µm صورت پذیرفت. تعیین سطح زیر پیک و اندازه‌گیری‌های کروماتوگرافیک با استفاده از نرم افزار Varian Workstation انجام پذیرفت. شناسایی کیفی ترکیبات مورد مطالعه با استفاده از داده‌های کتابخانه نرم افزاری تفسیر طیف جرمی (National Institute of Standards and Technology) نسخه NIST ۹۸ انجام شد. محاسبه ضریب انتشار گازی مربوط به SPME بر اساس رابطه (Fuller-Schettler-Giddings (FSG) صورت پذیرفت [۱۸]. از شیوه شیب خط جذبی برای تعیین نرخ نمونه‌برداری استفاده گردید. در این بخش از مطالعه تأثیر سرعت خطی هوا در ۵ سطح در دامنه استاتیک (۰) تا ۰.۵ متر بر ثانیه مورد توجه قرار گرفت. انتخاب این دامنه سرعت بر اساس نتایج مطالعه‌ای است که بیان داشته سرعت در ۸۵ درصد محیط‌های کاری زیر ۰.۳ متر بر ثانیه می‌باشند [۱۹].

آنالیزهای آماری با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ انجام گرفت. از حلال دی سولفید کربن (Merck، آلمان) برای ساخت استانداردهای لازم برای تجزیه نمونه‌های اخذ شده با جاذب کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت. ۱- بوتانول نیز برای رسم منحنی کالیبراسیون برای تعیین مقدار نمونه های SPME استفاده گردید.

یافته‌ها

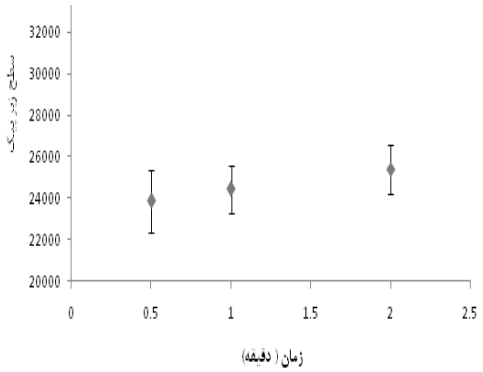
انتخاب فیبر و حالت استخراج: در ابتدا قابلیت کاربرد فیبرهای متداول SPME (PDMS، CAR/PDMS و PDMS/DVB) برای جذب ۲-کلروفنول با روش در تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فیبرهای با قابلیت جذب سطحی دارای حساسیت بیشتری به آنالیت مذکور می‌باشند (شکل ۱). هر چند حساسیت فیبر CAR/PDMS به میزان معنی‌داری بالاتر از حساسیت فیبر PDMS/DVB می‌باشد ($p<0/05$).

شرایط مناسب دمایی و زمانی واجذب برای ۲-کلروفنول بر اساس دامنه دمایی توصیه شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲ و ۳). نتایج نشان داد که در دامنه دمایی ۲۰۰ تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، تفاوت معنی‌داری در میزان بازجذب آلاینده از روی فیبر وجود ندارد. هر چند در دمای بالاتر ضریب تغییرات داده‌ها پایین‌تر می‌باشد. بررسی زمان بازجذب ترکیب از روی CAR/PDMS نشان داد که در دامنه زمانی ۱ تا دو دقیقه (۱ دقیقه، ۱.۵ دقیقه و ۲ دقیقه) نیز تفاوت معنی‌داری در سطح زیر پیک مشاهده شده وجود ندارد.

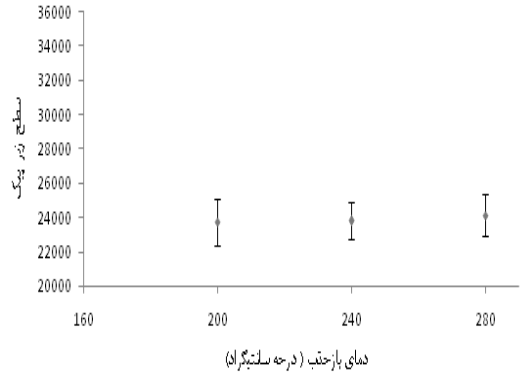


شکل ۱- میزان نسبی بازیافت ۲-کلروفنول از روی فیبر های PDMS 100µm، CAR/PDMS 75µm و PDMS/DVB µm 65 در حالت تماس یافته خارج از غلاف

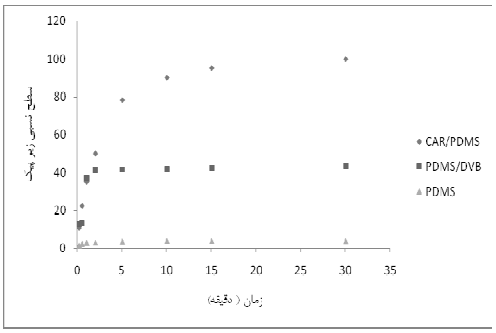
[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]



شکل ۲- تاثیر زمان واجذب ۲-کلروفنول از روی فیبر CAR/PDMS بر روی میزان بازیافت در اینجکتور

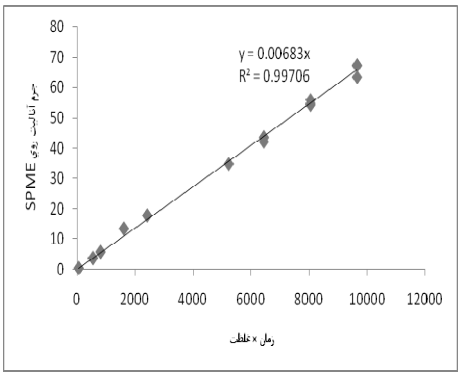


شکل ۳- تاثیر دمای واجذب ۲-کلروفنول از روی فیبر CAR/PDMS بر روی میزان بازیافت در اینجکتور



شکل ۴- استخراج ۲-کلروفنول با استفاده از فیبر های PDMS 100µm، CAR/PDMS 75µm و PDMS/DVB 65µm در حالت تماس یافته خارج از غلاف

هر چند آنالیز مقادیر باقی‌مانده (Carry Over)از روی فیبر باقی‌مانده‌ای را نشان نداد، با این حال به دلیل حذف اثر تجمع ترکیبات با نقطه جوش بالا از روی فیبر در طی تزریقات متوالی، دمای بازجذب ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ دقیقه انتخاب گردید.



شکل ۵- پروفایل استخراجی ۲-کلروفنول با استفاده از فیبر CAR/PDMS 75µmدر حالت ۰.۵ سانتی متر در سوزن

پروفایل استخراجی جهت فیبر بهینه انتخابی برای ۲- کلروفنول در دو شیوه کالیبراسیونی درتماس و شیوه در سوزن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با در نظر گرفتن هم‌زمان حساسیت و زمان تعادل مشاهد شده از شیوه تعادلی (شکل ۴)، فیبر CAR/PDMS از ظرفیت بالاتری برای ۲-کلروفنول برخوردار می‌باشد. از طرفی نتایج بررسی ایزوترم‌ها نشان داد که زمان خطی بودن ایزوترم در حالت درتماس برای ۲-کلروفنول زیر ۱ ساعت بوده و منحنی جذبی به سرعت به مرحله تعادلی نزدیک می‌گردد. از آنجا که برای جاذب انتخابی در این پژوهش (CAR/PDMS) به علت ماهیت جذب سطحی، همواره خطر رقابت بین آنالیت‌ها در شرایط تعادل وجود دارد، نمونه‌برداری در شرایط تعادل نمی‌تواند گزینه مناسبی جهت اهداف نمونه‌برداری از هوا باشد. بر این اساس در مرحله بعد پروفایل استخراج آنالیت‌ها برای فیبر CAR/PDMS در حالت در سوزن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج در دامنه کمتر از ۱ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه نشان داد که پروفایل جذبی در این دامنه زمانی خطی بوده و اثری از تعادل مشاهده نگردید (شکل ۵).

تعیین نرخ نمونه‌برداری: نمونه برداری هم‌زمان و استفاده از راه‌کار شیب منحنی جذبی برای تعیین نرخ

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

جدول ۱- تاثیر پارامتر های محیطی شامل دما (درجه سانتی گراد)، رطوبت نسبی (درصد) و سرعت جریان هوا (متر بر ثانیه) بر روی نرخ نمونه برداری مشاهده شده فیبر CAR/PDMS در حالت ۰/۵ سانتی متر در سوزن

پارامتر	مقدار	تعداد	حد اقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	F	p-value
دما	۲۰	۳	۶/۲۲	۷/۰۴	۶/۵۷	۰/۴۲۱	۰/۳۳۰	۰/۷۳۱
	۲۵	۳	۶/۶۴	۷/۰۶	۶/۸۶	۰/۲۲۴		
	۳۰	۳	۶/۲۸	۷/۲۰	۶/۷۷	۰/۴۶۹		
رطوبت	۳۰	۳	۶/۲۰	۷/۱۵	۶/۸۰	۰/۵۲۰	۱۸/۰۸۱	۰/۰۰۳
	۵۰	۳	۵/۶۰	۶/۱۲	۵/۹۰	۰/۲۶۶		
	۸۰	۳	۴/۷۹	۵/۲۵	۵/۰۲	۰/۲۲۸		
سرعت	۰/۰۰	۳	۵/۷۶	۵/۹۹	۵/۸۸	۰/۱۱۶	۹/۱۵۳	۰/۰۰۲
	۰/۰۵	۳	۶/۵۸	۷/۰۷	۶/۸۹	۰/۲۷۰		
	۰/۱۰	۳	۶/۵۹	۷/۰۰	۶/۸۳	۰/۲۰۹		
	۰/۳۰	۳	۶/۶۳	۷/۱۹	۶/۸۶	۰/۲۹۰		
	۰/۵۰	۳	۶/۷۲	۷/۴۳	۷/۰۳	۰/۳۶۷		

جدول ۲- میزان بازیافت ۲-کلروفنول از روی فیبر CAR/PDMS در شرایط مختلف نگهداری (دما بر حسب درجه سانتیگراد)

زمان	دمای محیط	دمای محیط با سپتوم	یخچال با سپتوم
۱ روز	۰/۸۵	۰/۸۹	۱/۰۲
۲ روز	۰/۸۵	۰/۸۸	۰/۹۴
۳ روز	۰/۷۵	۰/۷۴	۰/۹۳
۴ روز	-*	-*	۰/۸۷
۵ روز	-*	-*	-

*: به علت افت مقدار بازیافت در دوره زمانی قبل، آزمایش ادامه پیدا نکرد.

نمونه‌برداری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نرخ نمونه‌برداری به دست آمده از نمونه‌برداری هم‌زمان همواره پایین‌تر از مقادیر به دست آمده از طریق رابطه FSG و قانون فیک می‌باشد. بر این اساس نرخ نمونه‌برداری تجربی به دست آمده از این بخش به عنوان مبنایی در تعیین مقدار کمی ۲-کلروفنول استفاده گردید.

تاثیر پارامترهای محیطی: با انتخاب شیوه در سوزن به عنوان روش بهینه پارامترهای موثر بر نرخ نمونه‌برداری در این شیوه نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس پارامترهای دما، رطوبت و سرعت مورد بررسی قرار گرفتند. دما در دامنه ۱۰ درجه سانتی‌گراد (از ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد در سه سطح)، رطوبت نسبی در دامنه ۳۰ تا ۸۰ درصد (در سه سطح ۳۰، ۵۰ و ۸۰ درصد) و سرعت از شرایط استاتیک تا ۰/۵ متر بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که دما تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی نرخ نمونه‌برداری ترکیبات مورد بررسی ندارد (جدول ۱).

نتایج بررسی نرخ نمونه‌بردرای در سطوح مختلف رطوبت نشان داد که با افزایش رطوبت، نرخ نمونه‌برداری به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد (جدول ۱). هر چند میزان کاهش در سطوح مورد بررسی یکنواخت نبوده و در سطوح پایین رطوبت این کاهش بیشتر مشهود می‌باشد. نتایج بررسی سرعت نیز نشان داد که سرعت جریان هوا در دامنه دینامیک خود تاثیری بر عملکرد نمونه‌بردار در حالت در سوزن ندارد. اگر شرایط نمونه برداری در حالت استاتیک نیز در مقایسه نرخ نمونه‌برداری در سرعت‌های مختلف لحاظ شود، تأثیر سرعت معنی‌دار خواهد بود. بررسی نتایج با استفاده از آزمون آماری Tukey نشان داد که بین نرخ نمونه‌برداری مشاهده شده در حالت استاتیک و سایر نرخ‌های نمونه‌برداری شده تفاوت معنی‌داری در سطح

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

۰/۰۵ وجود دارد.

زمان پاسخ بر اساس مقادیر D_g تجربی و با رابطه $t=l^2/2D_g$ (t: زمان پاسخ بر حسب ثانیه و l: طول مسیر انتشار بر حسب ثانیه) محاسبه گردید. محاسبه زمان پاسخ (Response Time) نمونه‌بردار نشان داد که به کار گیری SPME در حالت ۰/۵ سانتی‌متر درسوزن برای نمونه‌برداری ۲-کلروفنول می‌تواند منجر به دستیابی به زمان پاسخ بسیار مناسبی (۱/۸ ثانیه) گردد. هر چند در حالت ۲ سانتی‌متر در سوزن، این زمان به بیش از ۱۵ ثانیه افزایش خواهد یافت.

نتایج نگهداری نمونه‌های SPME برای ۲-کلروفنول در شرایط مختلف نشان داد که این شیوه نمونه‌برداری در مقایسه با روش‌های مبتنی بر لوله‌های جاذب دارای نقاط ضعف می‌باشد. نگهداری فیبر در دمای محیط در روز اول منجر به از دست رفتن ۱۵ درصد آنالیت گردید (جدول ۲). هر چند با تغییر شرایط نگهداری به ۴ درجه سانتی‌گراد و پوشاندن دهانه نمونه‌بردار با سپتوم، این میزان به زیر ۱۰ درصد کاهش یافت (جدول ۲).

برای تعیین صحت نتایج به دست آمده توسط SPME، نمونه‌برداری هم‌زمان با استفاده از SPME و روش مبتنی بر لوله ذغال فعال صورت پذیرفت. نتایج ۱۰ نمونه حاصل از نمونه‌برداری هم‌زمان با استفاده از ذغال فعال و SPME نشان داد که نتایج دارای ضریب همبستگی ۰.۹۹، شیب خط ۰.۹۵۸ و عرض از مبداء ۰.۰۵۴ می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

غالب پژوهش‌هایی که بر روی SPME تاکنون تمرکز داشته‌اند از آن به عنوان یک ابزار استخراجی صِرف استفاده نموده‌اند و بنابراین تلاش آنها بر این بوده است تا زمان استخراج را به حداقل برسانند. معیار انتخاب فیبر مناسب در این پژوهش تاحدی با سایر مطالعات موجود متفاوت می‌باشد. در این پژوهش هدف دستیابی به روشی بود تا بر اساس آن بتوان SPME را در دامنه زمانی طولانی‌تری به عنوان یک روش قابل اطمینان جهت ارزیابی تماس تنفسی به کار گرفت. بر این اساس فیبر انتخابی باید سه ویژگی الف) قابلیت نگهداری میزان بالایی از آنالیت مورد نظر بر روی فیبر (ظرفیت فیبر) و ب) بیشترین حساسیت در مقایسه با سایر فیبرها و ج) بیشترین زمان تعادل (دامنه خطی بودن ایزوترم جذبی) را دارا باشد. نتایج این پژوهش نشان میدهد فیبرهای با قابلیت جذب سطحی (CAR/PDMS و PDMS/DVB)، از ظرفیت و حساسیت بالاتری نسبت به فیبر با قابلیت جذب عمقی (PDMS) برخوردار بودند. در بین دو فیبر مورد بررسی با قابلیت جذب سطحی (فیبرهای PDMS/DVB و CAR/PDMS) در همه موارد مشاهده می‌گردد که فیبر CAR/PDMS از ظرفیت بالاتر نسبت به فیبر PDMS/DVB برخوردار است. علت ظرفیت بسیار بالای فیبرهای کربوکسنی را می‌توان در نوع ساختار آنها بیان کرد. CAR/PDMS اصولاً جاذبی است که برای نمونه‌برداری از گازها و عموماً ترکیبات با وزن مکلولی در دامنه ۳۰ تا ۲۲۵ طراحی گردیده است. این جاذب دارای اندازه حفرات از ۶ تا ۵۰ آنگستروم بوده و استخراج آنالیت در آن از طریق جذب سطحی صورت می‌پذیرد [۲۰]. این فیبر فوق‌العاده با قابلیت جذب سطحی بر اساس کربوکسن ۱۰۰۶ می‌باشد که ساختار آن متشکل از کربن متخلخل با سطح مقطع بسیار بالا (۱۲۰۰ متر مربع بر گرم) بوده و اولین‌بار در سال ۱۹۹۷ برای استخراج ملکول‌های بسیار فرار با وزن ملکولی بسیار پایین از محلول‌های مائی طراحی و ارائه گردید. ساختار این فیبر تلفیقی از ماکروپور، مزوپور و میکروپور می‌باشد [۲۱].

در کالیبراسیون SPME در حالت خارج از غلاف محافظ عموماً تنها از دو ناحیه این نمودار می‌توان برای تعیین مقدار استفاده نمود. به عبارتی تاکنون روشی برای کالیبراسیون SPME و تعیین مقدار ترکیبات با استفاده از بخش انحنا مانند منحنی‌های تعادلی ارائه نشده است [۲۲]؛ بنابراین استفاده از روش خارج از غلاف محافظ برای اهداف نمونه‌برداری طولانی مدت از ترکیبات فرار مناسب نیست. هر چند که مشکلات

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

دیگری از قبیل نیاز به فاکتور توزیع فیبر آنالیت در حالت تعادلی، احتمال رقابت ملکولی و پدیده رسوخ نیز در هنگام کاربرد روش Exposed در نمونه‌برداری به منظور تعیین تماس تنفسی وجود دارد. بر این اساس به نظر می‌رسد شیوه در سوزن گزینه مناسبی با توجه به اهداف ارزیابی تماس باشد. هرچند در این شیوه به جهت کاهش سطح انتشار، افزایش مسیر انتشار و کاهش نرخ انتشار، حد تشخیص افزایش یافته و از حساسیت نیز کاسته می‌گردد. با این وجود مطالعات متعدد دیگری از این روش برای اندازه‌گیری و آنالیز ترکیبات دیگری در هوا استفاده کرده‌اند و مناسبت آن را برای نمونه‌برداری از هوا اعلام نموده‌اند. به‌طور مثال Tsai در پژوهش‌های جداگانه‌ای بر روی والرآلدهید، فورفورال و اتیلن اکساید با استفاده از حالت در سوزن SPME به این نتیجه رسید که از این روش میتوان به عنوان جایگزین روش‌های معمول مبتنی بر حلال استفاده کرد [۲۳-۲۵]. در این پژوهش نیز بررسی SPME در حالت در سوزن و در دامنه زمانی ۰ تا ۳۶۰ دقیقه و با غلظت ۵ برابر حد آستانه مجاز برای ترکیبات مختلف، نشان داد که می‌توان به رابطه‌ای خطی با ضریب رگرسیونی ۰/۹۹ برای ۲-کلروفنول در ۳۶۰ دقیقه نمونه‌برداری دست یافت. هر چند نتایج این پژوهش و سایر مطالعات دیگر نیز نشان داده‌اند که نرخ نمونه‌برداری تجربی به دست آمده در حالت درسوزن با نرخ نمونه‌برداری به دست آمده در حالت تئوری تفاوت دارد. بر این اساس همواره در مطالعات مربوط به SPME در سوزن توصیه می‌گردد تا از نرخ نمونه‌برداری تجربی استفاده گردد. یکی از دلایل عدم انطباق نرخ‌های نمونه‌برداری واقعی و تئوری را می‌توان تفاوت‌های موجود در میزان محاسبات فاکتور انتشار فاز گازی دانست. مطالعات مختلف شیوه‌های متفاوتی را برای محاسبات D_g انتخاب نموده‌اند. هر چند در بیشتر مقالات مرتبط از شیوه ارائه شده توسط Fuller، Schetler و Gedding برای این کار استفاده شده است [18].

مطالعه بر روی پارامترهای محیطی نشان داد که SPME درسوزن نسبت به شرایط محیطی تا حدودی مقاوم بوده و نرخ نمونه‌برداری به دست آمده در شرایط مختلف آن تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند. هر چند مطالعات مختلف نتایج متفاوتی را در این زمینه گزارش نموده‌اند. به طور مثال در مطالعه‌ای تاثیر دما در شرایط رطوبتی مختلف بر روی میزان استخراج آمین‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در تمام موارد مشاهده گردید که با افزایش دما، میزان جذب و نمونه‌برداری آمین‌ها با استفاده از SPME کاهش معنی‌داری می‌یابد. میزان کاهش نرخ نمونه‌برداری فیبر CAR/PDMS در درصدهای مختلف رطوبت، متفاوت بود. هر چند در شرایط با رطوبت بالاتر، میزان کاهش شدیدتر گزارش گردیده است [26]. با توجه به تاثیر دما در روش FSG برای محاسبه فاکتور انتشار، محاسبات نشان می‌دهد که برای تغییر ۱۰ درجه سانتی‌گرادی دما، این تاثیر در حدود ۴ درصد خواهد بود که نسبتاً ناچیزی می‌باشد. از آنجا که در محیط‌های واقعی همواره سرعت بالاتر از صفر است، این شیوه نسبت به سرعت در شرایط واقعی دارای پاسخ یکسانی می‌باشد. بر این اساس تنها فاکتور محیطی که در هنگام کالیبراسیون SPME باید مورد توجه قرار گیرد، رطوبت می‌باشد. زمان پاسخ به دست آمده برای شرایط مورد مطالعه نیز بیانگر کارآیی این روش در نمونه‌برداری از شرایط شدیداً متغییر می‌باشد. هر چند در شرایط بیش از ۲ سانتی‌متر در غلاف، این زمان افزایش شدیدی می‌یابد. بر این اساس توصیه می‌گردد که به کارگیری SPME در حالت در سوزن بیش از ۲ سانتی‌متر صورت نپذیرد.

نتایج این پژوهش در زمینه مقایسه عملکرد SPME درسوزن با ذغال فعال نشان داد که همبستگی خوبی بین نتایج دو روش وجود دارد و شیب خط رگرسیون نیز نزدیک به ۱ می‌باشد. مطالعات دیگری نیز به طور موردی به بررسی و مقایسه روش SPME با روش‌های متداول بر پایه جاذب و حلال پر داخته‌اند. از آن جمله می‌توان به مطالعات زارع سخویدی و همکاران اشاره کرد [۲۹-۲۷]. در این مطالعات کارآیی روش‌های پیشنهاد شده با متد های موجود سازمان NIOSH یا OSHA مقایسه

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

گردیده است. در تمام این مطالعات نیز SPME به عنوان جایگزین مناسبی جهت روش‌های مبتنی بر حلال کنونی پیشنهاد شده است.

استفاده از SPME به صورت درسوزن می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای بررسی تماس با عوامل زیان‌آور شیمیایی در جامعه و محیط‌های کاری باشد. با استفاده از این ابزار و قابلیت مجتمع کردن کل تماس‌ها در بازه زمانی طولانی می‌توان درک بهتری از مواجهه تماسی افراد به‌دست آورد. استفاده از فرم در سوزن SPME با طول مسیر انتشار متفاوت می‌تواند قابلیت کاربرد این تکنیک در ارزیابی تماس را تا زمان‌های طولانی ادامه دهد. با این حال این تکنیک از معایبی نیز بر خوردار بوده و بر این اساس امروزه تلاش‌هایی در جهت برطرف کردن آنها در حال انجام است. مطالعات آینده باید درجهت رفع این نواقص و محدودیت‌ها از جمله زمان نگهداری، تأثیر پذیری از رطوبت و تعیین دقیق‌تر نرخ نمونه‌برداری متمرکز گردند.

منابع

1. Voice, T.C. and B. Kolb, Comparison of European and American techniques for the analysis of volatile organic compounds in environmental matrices. Journal of chromatographic science, 1994. 32(8): pp306-311.
2. Jakubowska, N. B. Zygmunt, Z. Polkowska, B. Zabiegala and J. Namiesnik, Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples. Journal of Chromatography A, 2009. 1216(3): pp422-441.
3. Demeestere, K. J. Dewulf, B. De Witte and H. Van Langenhove, Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. Journal of Chromatography A, 2007. 1153(1-2): pp130-144.
4. Dewulf, J. H. Van Langenhove and T. Huybrechts, Developments in the analysis of volatile halogenated compounds. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006. 25(4): pp300-309.
5. Vamvakas, S. T. Brüning, B. Thomasson, M. Lammert, A. Baumüller, H. Bolt, et al. Renal cell cancer correlated with occupational exposure to trichloroethene. Journal of cancer research and clinical oncology, 1998. 124(7): pp374-382.
6. Lynge, E. A. Anttila and K. Hemminki, Organic solvents and cancer. Cancer Causes and Control, 1997. 8(3): pp406-419.
7. Hajimiragha, H. U. Ewers, R. Jansen-Rosseck and A. Brockhaus, Human exposure to volatile halogenated hydrocarbons from the general environment. International archives of occupational and environmental health, 1986. 58(2): pp141-150.
8. Ouyang, G. and J. Pawliszyn, Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006. 25(7): pp692-703.
9. Li, K. A. Santilli, M. Goldthorp, S. Whiticar, P. Lambert and M. Fingas, Solvent vapour monitoring in work space by solid phase micro extraction. Journal of hazardous materials, 2001. 83(1): pp83-91.
10. Li, K.C. and D. Shooter, Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004. 84(10): pp749-760.
11. Pan, L. J.M. Chong and J. Pawliszyn, Determination of amines in air and water using derivatization combined with solid-phase microextraction. Journal of Chromatography A, 1997. 773(1-2): pp249-260.
12. Ouyang, G. and J. Pawliszyn, SPME in environmental analysis. Analytical and bioanalytical chemistry, 2006. 386(4): pp1059-1073.
13. Pacolay, B.D. J.E. Ham and J. Wells, Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments. Journal of Chromatography A, 2006. 1131(1-2): pp275-280.
14. Koziel, J.A. and I. Novak, Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002. 21(12): pp840-850.
15. Bagheri, H. A. Aghakhani and A. Es-haghi, Sol-Gel-based SPME and GC–MS for Trace Determination of Geosmin in Water and Apple Juice Samples. Chromatographia, 2007. 66(9): pp779-783.
16. Farajzadeh, M.A. and A.A. Matin, Determination of BTEX in water samples with an SPME hollow fiber coated copper wire. Chromatographia, 2008. 68(5): pp443-446.
17. Matin, A.A. R. Maleki, M.A. Farajzadeh, K.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

Farhadi, R. Hosseinzadeh and A. Jouyban, Headspace SPME–GC method for acetone analysis and its biomedical application. Chromatographia, 2007. 66(5): pp383-387.

18. Fuller, E.N. P.D. Schettler and J.C. Giddings, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Industrial & Engineering Chemistry, 1966. 58(5): pp18-27.

19. Baldwin, P.E.J. and A.D. Maynard, A survey of wind speeds in indoor workplaces. Annals of Occupational Hygiene, 1998. 42(5): pp303-313.

20. Alonso, A. M. Fernández-Torroba, M. Tena and B. Pons, Development and validation of a solid-phase microextraction method for the analysis of volatile organic compounds in groundwater samples. Chromatographia, 2003. 57(5): pp369-378.

21. Mills, G.A. and V. Walker, Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials. Journal of Chromatography A, 2000. 902(1): pp267-287.

22. Augusto, F. J. Koziel and J. Pawliszyn, Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion-based calibration. Analytical chemistry, 2001. 73(3): pp481-486.

23. Tsai, S.W. S.T. Tsai, V.S. Wang and J.S. Lai, Laboratory and field validations of a solid-phase microextraction device for the determination of ethylene oxide. Journal of Chromatography A, 2004. 1026(1): pp25-30.

24. Tsai, S.W. and K.Y. Kao, Diffusive sampling of airborne furfural by solid-phase microextraction device with on-fiber derivatization. Journal of Chromatography A, 2006. 1129(1): pp29-33.

25. Tsai, S.W. and T.A. Chang, Time-weighted average sampling of airborne valeraldehyde by a solid-phase microextration device. Journal of Chromatography A, 2002. 954(1): pp191-198.

26. Namieśnik, J. A. Jastrzebska and B. Zygmunt, Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. Journal of Chromatography A, 2003. 1016(1): pp1-9.

27. Zare Sakhvidi, M.J. A.R. Bahrami, A. Ghiasvand, H. Mahjub and L. Tuduri, Determination of Inhalational Anesthetics in Field and Laboratory by SPME GC/MS. Analytical Letters, 2012. 45(4): pp375-385.

28. Zare Sakhvidi, M.J. A.R. Bahrami, A. Ghiasvand, H. Mahjub and L. Tuduri, Field application of SPME as a novel tool for occupational exposure assessment with inhalational anesthetics. Environmental Monitoring and Assessment, 2011. 184 (11): 6483-6490

29. Zare Sakhvidi, M.J. A.R. Bahrami, A. Afkhami and A. Rafiei, Development of diffusive solid phase microextraction method for sampling of epichlorohydrin in air. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2012. 92(12): 1365-1377.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]

Application of SPME as a passive air sampler for inhalation exposure assessment: a case study on 2-Chlorophenol

M.J Zare Sakhvidi[1], A.R Bahrami[2], A. Ghiasvand[3], H. Mahjub[4], L. Tuduri[5]

Received: 2012/06/10 Revised: 2012/11/22 Accepted: 2012/11/28

Abstract

Background and aims: Halogeneated hydrocarbons are among the most important classes of toxic chemicals considering environmental and occupational health which can be quantified by several methods. This study examined the applicability of solid phase microextraction for sampling and quantifying of 2-Chlorophenol in the air.

Methods: A dynamic standard atmosphere generation system was constructed and effects of sampling parameters such as fiber type, calibration mode and retraction length on sampler performance were studied. Actual sampling rate calculated according to side-by-side sampling was used for quantifications. The effects of environmental parameters including temperature, humidity, and air velocity, were studied.

Results: There was no significant difference among sampling rates at different temperatures and velocities (in dynamic conditions) but relative humidity had a significant negative effect on the sampling rate. Storage ability of the SPME samples were seriously depends on the time and temperature of storage. The SPME samples had a poor storage capacity in comparison with the charcoal samples. However, sample recovery increased with decreasing the storage temperature.

Conclusion: CAR/PDMS SPME in retracted mode is a good alternative for sampling and analysis of this class of compounds in the air. Its sampling rate is stable in wide range of temperatures and velocities. Therefore, it can be used readily in environmental and occupational exposure assessments.

Keywords: Air sampling, Passive sampler, SPME, 2-Chlorophenol, Exposure assessment.

1. Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran.
2. (**Corresponding author**) Professor, Department of Occupational Health, Research Centre for Health Sciences, School of Public Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran. bahrami@umsha.ac.ir
3. Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, Khoramabad, Iran.
4. Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, Research Centre for Health Sciences, School of Public Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran.
5. Professor Institut des Sciences Moléculaires, LPTC-Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255 CNRS-Université Bordeaux 1, Site universitaire, 24019 Périgueux Cedex, Franc.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2026-11-14]