



کاربرد روش تله‌سوزنی (Needle Trap) در تعیین مقدار ترکیبات ارگانوهالوژن در هوا

محمود حیدری^۱، عبدالرحمن بهرامی^۲، علیرضا غیاثوند^۳، فرشید قربانی شهنا^۴، علیرضا سلطانیان^۵، مریم رفیعی امام^۶

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۳/۱۲

تاریخ ویرایش: ۹۲/۰۹/۰۱

تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۲/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: ارزیابی صحیح مواجهه با ترکیبات آلی فرار، مهم‌ترین گام اجرای اقدامات کنترلی برای این دسته از ترکیبات است. روش نوین نمونه‌برداری تله‌سوزنی، روشی ارزان و سریع، دارای مزیت‌های روش‌های ریزاستخراج در نمونه‌برداری از آلاینده‌های منتشره در هوا است. در این مطالعه سعی شده عملکرد این روش در نمونه‌برداری از ترکیبات ارگانوهالوژن مورد بررسی قرار گیرد.

روش بررسی: در این مطالعه، عملکرد نمونه‌بردار تله‌سوزنی (NTD) حاوی جاذب PDMS، جهت نمونه‌برداری از چند ترکیب شاخص ارگانوهالوژن مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف عملکردی در مراحل نمونه‌برداری (حجم گذر شکست، دما و رطوبت)، نگهداری نمونه‌ها (زمان نگهداری) و تجزیه (دما و زمان واجذب) سنجیده شد، سپس با روش پیشنهادی NIOSH و تکنیک SPME با جاذب مشابه مقایسه گردید.

یافته‌ها: نمونه‌بردار NTD دارای عملکرد بهتری در سطوح پایین دما و رطوبت بود. توانایی نگهداری آنالیت‌ها بعد از گذشت ۳ روز از نمونه‌برداری، بالای ۹۵ درصد ارزیابی گردید. دما و زمان بهینه واجذب به ترتیب 290°C و ۴ دقیقه اندازه‌گیری شد. انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) جهت بررسی تکرارپذیری روش، برای ۵ تله‌سوزنی تهیه شده با ساختار مشابه و میزان جاذب یکسان $1/7\%$ ، $3/4\%$ به دست آمد. در مطالعه مقایسه‌ای عملکرد NTD بهتر از روش پیشنهادی NIOSH و مشابه روش SPME ارزیابی گردید.

نتیجه‌گیری: تکنیک تله‌سوزنی با جاذب PDMS، عملکرد خوبی در نمونه‌برداری از ترکیبات ارگانوهالوژن در هوا دارد و به‌عنوان روشی جدید جهت پایش آلاینده‌های هوای محیط‌های زیستی و شغلی توصیه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: روش تله‌سوزنی، ترکیبات ارگانوهالوژن، نمونه‌برداری

مقدمه

ترکیبات آلی فرار (VOCs) (Organic Compounds)، ترکیبات آلی فرار هالوژن‌دار (Halogenated Volatile Organic Compounds) (HVOCs) یا ترکیبات ارگانوهالوژن استفاده وسیعی در صنعت به‌عنوان حلال دیگر ترکیبات، به‌عنوان مواد شوینده، چربی‌زدا، کف‌زا و همچنین عوامل پلیمرساز در فرآیندهای شیمیایی دارند. از بین ترکیبات ارگانوهالوژن، چهار ترکیب کربن تتراکلراید (CTC)، تری کلرو اتیلن (TCE)، بیس کلرو متیل اتر (BCME) و کلرو متیل متیل اتر (CMME) که در ساختار خود یک تا چهار اتم کربن دارند، استفاده گسترده‌ای در صنعت داشته و مواجهه‌ی شغلی و زیست

ترکیبات شیمیایی منتشره در هوای محیط کار منشأ بیماری‌های مختلف از جمله بیماری‌های تنفسی، سرطان‌های شغلی، بیماری‌های پوستی در افراد جامعه به علت مواجهه زیست محیطی و نیروهای شاغل در صنایع به دلیل مواجهه شغلی می‌باشد [۱]. از بین ترکیبات مختلف آلاینده، ترکیبات آلی فرار به‌دلیل هوابرد بودن آسان، به‌واسطه خص و صیات فیزیکی و شیمیایی خود، موجب مواجهه شغلی و زیست محیطی در سطح وسیع شده و اثرات زیان‌آوری بر سلامت افراد جامعه دارند [۲ و ۳]. از بین ترکیبات آلی فرار (Volatile

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

۲- استاد گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۳- استاد گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

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

۵- دانشیار گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۶- کارشناس ارشد مدیریت HSE، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

به صورت پیوسته با سیستم‌های تجزیه‌ای برخوردار باشد و در نهایت نیازی به تغلیظ و کاهش حجم فاز استخراجی نداشته باشد [۹-۱۲]. تکنیک تله سوزنی^۱ (NTD) که اولین بار توسط پاولیشین در سال ۲۰۰۱ معرفی گردید [۱۳]، دارای ویژگی‌هایی است که مورد توجه محققان در سالهای اخیر قرار گرفته است. به دلیل اینکه بیشترین مواجهات افراد جامعه و نیروهای کار با عوامل زیان‌آور شیمیایی از طریق تنفس هوای آلوده ایجاد می‌شود، این روش با عملکرد اختصاصی در نمونه‌برداری از هوا می‌تواند در پایش ترکیبات آلاینده مفید باشد. تکنیک NTD قادر به نمونه‌برداری از آلاینده‌ها به روش‌های فعال و غیرفعال بوده و مراحل نمونه‌برداری، استخراج، آماده‌سازی و تعیین مقدار آلاینده‌های هوای محیط‌کار، می‌تواند در قالب یک مرحله انجام پذیرفته که این از خصوصیات بارز این روش است. کلیه مراحل ذکر شده بدون نیاز به حلال قابل انجام است. برخلاف روش‌هایی چون ریزاستخراج فاز جامد^۲ (SPME) که برای اولین بار توسط پاولیشین و همکاران در سال ۱۹۹۰ معرفی گردید [۱۴] و استخراج ترکیب در آن مبتنی بر انتشار از ماتریس نمونه به فاز استخراجی بوده و تعیین مقدار آنالیت در آن به شکل پیچیده و به روش تعادلی انجام می‌گیرد، در روش NTD نمونه‌برداری از آلاینده‌ها هم به روش غیرتعادلی و هم بر پایه اصل انتشار قابل انجام بوده و تعیین مقدار آنالیت‌های هدف به صورت ساده‌تری امکان پذیر است. در روش NTD از یک سوزن با قطر داخلی به‌طور معمول در حدود $700\ \mu\text{m}$ که طول مشخصی از آن با جاذب بارگذاری شده و با توجه به نوع جاذب مورد استفاده برای نمونه‌برداری از آلاینده‌های موجود در هوا و نمونه برداری از فضای فوقانی محلول‌های مائی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵-۱۸]. بعد از مرحله نمونه‌برداری، بدون استفاده از حلال، با قرار دادن سوزن در بخش تزریق دستگاه GC، مقدار آنالیت نمونه‌برداری شده به‌طور مستقیم قابل اندازه‌گیری است [۱۹ و ۲۰].

^۱. Needle Trap Device

^۲. Solid Phase Microextraction

محیطی با این ترکیبات زیاد است. انجمن بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Association for Research on Cancer) (IARC)، ترکیبات BCME، CMME و TCE را در گروه ۱، یعنی سرطانزایی قطعی برای انسان و CTC را در گروه ۲B به معنی سرطانزای احتمالی برای انسان و سرطانزای حتمی برای حیوانات طبقه‌بندی نموده است [۴].

فرآیند نمونه‌برداری و استخراج از ماتریس نمونه، مهمترین مرحله تعیین مقدار ترکیب هدف بوده و طی سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در جهت ابداع روش‌های نوین برای اندازه‌گیری مقادیر اندک آلاینده‌های محیط‌های شغلی انجام پذیرفته و در این زمینه پیشرفت‌هایی نیز حاصل شده است [۵-۸]. روش‌های معمول استخراج به‌طور کلی شامل مراحل متعددی بوده و انجام آن مستلزم مصرف مقادیر زیاد و در بعضی موارد انواع متفاوتی از حلال‌های آلی با درجه خلوص بالا است که اکثراً سرطانزا، سمی و گران قیمت هستند و اثرات سویی بر سلامت و محیط پیرامون دارند. بدین لحاظ محققان بیشتر در زمینه ابداع و توسعه روش‌هایی که ضمن برخوردارگی از حساسیت بالا، بی‌نیاز از حلال بوده و یا با حجم کمی از حلال انجام گیرند گام برمی‌دارند که موجب تکوین و توسعه روش‌های ریزاستخراج، شده است [۱۴].

اساسی‌ترین مرحله آماده‌سازی نمونه، فرآیند استخراج است که به منظور جدا کردن و پیش تغلیظ مقادیر کم‌ترکیب از بافت نمونه‌ی جامد، مایع و یا گاز به کار می‌رود. در برخی مواقع کم بودن غلظت آلاینده‌های منتشره و نیز پیچیده بودن بافت نمونه، انجام روش‌های استخراج و آماده‌سازی را پیش از اندازه‌گیری ضروری می‌سازد. روش استخراج ایده‌آل، روشی است که سریع، ساده، تکرارپذیر و ارزان باشد، بازیابی کمی آنالیت‌های مورد نظر را بدون از دست دادن یا تخریب آنها ممکن سازد، با حجم کم نمونه انجام‌پذیر باشد. همچنین باید از انتخاب‌گری بالایی برخوردار باشد، استفاده از حلال در آن به حداقل برسد و از قابلیت اتوماسیون و استفاده

متصل به یک ترموستات استفاده شد. هوا قبل از ورود به اتاقک، از یک اتاقک حاوی یک عدد لامپ التهابی متصل به ترموستات عبور داده شد که ترکیب حسگر، پایش، ترموستات و لامپ التهابی امکان تنظیم دمای داخل اتاقک تراکم معین را با دقت $\pm 0.2^\circ\text{C}$ فراهم می‌آورد. رطوبت داخل اتاقک نیز توسط یک هیگرومتر دیجیتالی (مدل Testoterm ساخت کشور آلمان) به صورت قرایت مستقیم پایش شد. به وسیله یک هات پلیت و ارلن محتوی آب دی‌یونیزه بخار آب تولید شد و توسط شیرهای تنظیم جریان عبوری، نسبت هوای با رطوبت نسبی ۲۰ درصد و هوای با بخار آب اشباع به صورت دستی به نحوی تنظیم گردید که داخل اتاقک تراکم معین دینامیک رطوبت در سطوح مورد نیاز ثابت گردد. جهت تنظیم تراکم ترکیبات ارگانوهالوژن در داخل اتاقک استاندارد دینامیک از یک پمپ تزریق سرنگ (مدل GSM SP-510 ساخت کشور ژاپن) که دارای قابلیت تزریق ترکیب مورد مطالعه با نرخ 1 mLh^{-1} تا 0.1 mLh^{-1} است، استفاده گردید. با ثابت نگه داشتن دبی هوای عبوری در سطح ثابت 1 Litmin^{-1} و در نظر داشتن جرم مولکولی ترکیب، درجه خلوص و دانسیته آنالیت مورد مطالعه می‌توان نرخ تزریق را جهت دستیابی به تراکم مورد نیاز در داخل اتاقک به دقت از طریق فرمول زیر محاسبه نمود.

(۱)

$$C = (\rho \times V_m \times IR \times 10^6) / (MW \times Q \times 60)$$

در این معادله C غلظت آنالیت در داخل اتاقک تراکم معین (ppm)، ρ دانسیته آنالیت (gmL^{-1})، V_m حجم مولی (مقدار ۲۴/۴۵ در شرایط آزمایشگاهی)، IR نرخ تزریق (mLh^{-1})، MW جرم مولی آنالیت و Q برابر دبی پمپ محیطی (Litmin^{-1}) است. جهت حذف تأثیر جذب دیواره، آغاز نمونه‌گیری نیم‌ساعت بعد از شروع تزریق آنالیت به داخل اتاقک تعیین گردید.

با به کار گیری این روش تهیه تراکم دینامیک، پارامترهای مورد مطالعه غلظت، دما و رطوبت با دقت بالایی تنظیم شد. جهت نمونه‌برداری فعال از یک پمپ

این تحقیق عملکرد تکنیک تله‌سوزنی حاوی جاذب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) در نمونه‌برداری و تجزیه ترکیبات ارگانوهالوژن با دیدگاه معرفی این روش در زمینه پایش آلاینده‌های زیست محیطی و محیط کار مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

در این تحقیق اثر عوامل تأثیرگذار بر عملکرد روش NTD با جاذب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، در سه مرحله مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول تأثیر عوامل محیطی چون دما و رطوبت نسبی بر عملکرد NTD و جاذب PDMS مورد ارزیابی قرار گرفت. در مرحله دوم توانایی NTD و جاذب مورد استفاده در نگهداری ترکیبات نمونه‌برداری ارزیابی شد. در نهایت در گام سوم تحقیق، شرایط بهینه متغیرهای مؤثر بر واجذب ترکیب از بستر جاذب، دما و زمان واجذب مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه از یک سوزن با اندازه استاندارد ۲۱، با قطر داخلی ۷۰۰ میکرومتر و طول ۱۱ سانتی‌متر (ساخت شرکت Kozan ژاپن) استفاده شد. جهت آماده‌سازی تله‌سوزنی، در فاصله ۳ سانتیمتری از قسمت انتهایی سوزن سوراخ جانبی به قطر ۰/۴ میلی‌متر جهت هدایت گاز حامل بخش تزریق دستگاه GC بداخل سوزن، تعبیه شد. سپس جاذب PDMS در داخل تله NTD به طول ۱/۵ سانتیمتر و به فاصله ۰/۸ سانتیمتر از قسمت انتهایی بارگذری شد. برای ثابت نگه‌داشتن و عدم ریزش، جاذب از دو طرف توسط پشم شیشه خالص با درجه تجزیه‌ای به طول ۳ میلی‌متر مهار گردید. جاذب پلی‌دی‌متیل-سیلوکسان از جمله جاذب‌های تجاری است که در برخی از تکنیک‌های ریزاستخراج از جمله روش SPME به صورت رایج مورد استفاده قرار گرفته و برای نمونه‌برداری از ترکیبات فرار نیز کاربرد دارد [۲۱]. جهت ارزیابی عملکرد تکنیک تله‌سوزنی و جاذب مورد استفاده در نمونه‌برداری از چهار ترکیب ارگانوهالوژن CTC، TCE، BCME و CMME، از یک اتاقک شیشه‌ای تراکم معین به ابعاد $10 \times 10 \times 50$ سانتیمتر استفاده شد. در داخل این اتاقک از یک حسگر حرارتی

جدول ۱- حجم گذر شکست (mL) تله‌سوزنی با جاذب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تفکیک ترکیبات مورد مطالعه در دماهای مختلف نمونه برداری

حجم گذر شکست (mL)				
دما (°C)	تراکلریدکربن (CTC)	تری‌کلرواتیلن (TCE)	بیس‌کلرومتیل‌اتر (BCME)	کلرومتیل‌متیل‌اتر (CMME)
۱۰	۱۴۰۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۱۳۰۰
۲۵	۱۳۰۰	۱۵۰۰	۱۴۰۰	۱۲۰۰
۳۵	۱۲۰۰	۱۳۰۰	۱۴۰۰	۱۱۰۰

قابلیت نمونه‌برداری و جاذب آن در نگهداری آنالیت نمونه‌برداری شده، اهمیت دارد. برای این منظور در شرایط بهینه دما و رطوبت (۱۰ °C و ۲۰ درصد) از مقادیر یکسانی از ترکیبات مورد بررسی، نمونه‌برداری شده پس از نمونه‌برداری سوراخ جانبی و دو طرف NTD توسط سپتوم مسدود شده و در دمای آزمایشگاه (۲۵ °C) بمدت ۷-۱ روز نگهداری و سپس تجزیه گردید. مساحت سطح زیر پیک نمونه‌های تجزیه شده در زمان‌های مختلف با نمونه‌هایی که بلافاصله بعد از نمونه‌برداری تجزیه گردید مورد مقایسه قرار گرفت. با این روش می‌توان با دقت بالایی تأثیر گذشت زمان بر نگهداشت آنالیت روی بستر جاذب را ارزیابی نمود. تعیین مقدار آنالیت‌های نمونه‌برداری شده با تکنیک تله‌سوزنی به‌وسیله دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل Varian CP-3800 مجهز به دستگاه طیف بین جرمی مدل Saturn 2200 انجام گردید. بخش تزریق با جریان گاز حامل ۱ mLmin⁻¹ به‌صورت Splitless به-کار گرفته شد. ستون مورد استفاده از نوع VOCOL با طول ۶۰m و قطر داخلی ۰/۲۵ mm و ضخامت فیلم ۰/۲۵ μm با دمای آغازین ۴۰ °C و با نرخ افزایش ۶ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۸۰ °C بوده و با این برنامه‌ریزی دمایی زمان تجزیه‌ای برابر با ۲۴ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

نتایج نشان داد، برای تله‌سوزنی حاوی ۱/۵ cm از جاذب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در نمونه‌برداری از ترکیبات ارگانوهایلوژن با تراکم ثابت ۱ μg L⁻¹، حداقل حجم گذر شکست برابر ۱۱۰۰ mL است. کمترین

نمونه‌برداری فردی با هواگذر پایین (مدل SKC ساخت کشور انگلستان) استفاده شد که بعد از کالیبره نمودن، هواگذر ثابت ۳ mLmin⁻¹ جهت نمونه‌برداری با استفاده از تله‌سوزنی به کار گرفته شد. در مرحله نمونه‌برداری سپتوم انتهایی برداشته، تله سوزنی به پمپ نمونه‌برداری فردی متصل و سپس توسط یک سپتوم سوراخ جانبی به‌طور کامل مسدود گردید تا در حین نمونه‌برداری جریان هوای حاوی آنالیت تنها از داخل سوزن و از بستر جاذب عبور نماید. در مرحله واجذب، تله‌سوزنی از پمپ نمونه برداری فردی جدا و قسمت انتهایی آن توسط یک سپتوم مسدود و سپتومی که در حین نمونه‌برداری در قسمت سوراخ جانبی قرار داده شد، برداشته تا در داخل بخش تزریق دستگاه GC/MS جریان گاز حامل از داخل سوراخ جانبی وارد سوزن گردد و با عبور از بستر جاذب، آنالیت را با خود به‌داخل ستون دستگاه حمل نماید. مهم‌ترین پارامتر عملکرد تله‌سوزنی به‌عنوان نمونه‌بردار فعال و جاذب مورد استفاده، حجم گذر شکست^۳ (BTV) و ظرفیت جذب جاذب است. حجم گذر شکست در دماهای مختلف که نزدیک به دمای محیط است (۱۰، ۲۵ و ۳۵ °C) مورد بررسی قرار گرفت. بعد از اندازه‌گیری این دو پارامتر، نمونه‌برداری برای مطالعه دیگر پارامترها در زیر نقطه شکست انجام پذیرفت. جهت اطمینان از دقت و صحت، نمونه‌برداری‌ها برای سطوح مختلف متغیرها ۳ تا ۵ بار تکرار شده و در صورت مشاهده نتایج غیرواقعی با صحت پایین کلیه مراحل نمونه‌برداری تکرار گردید. در استفاده از نمونه‌بردار تله‌سوزنی جهت نمونه‌برداری‌های میدانی از آلاینده‌های زیست محیطی و محیط‌های شغلی، ارزیابی

³. Breakthrough Volume

جدول ۲- مقادیر انحراف معیار نسبی (RSD%) ترکیبات مورد نظر در پنج غلظت مورد مطالعه

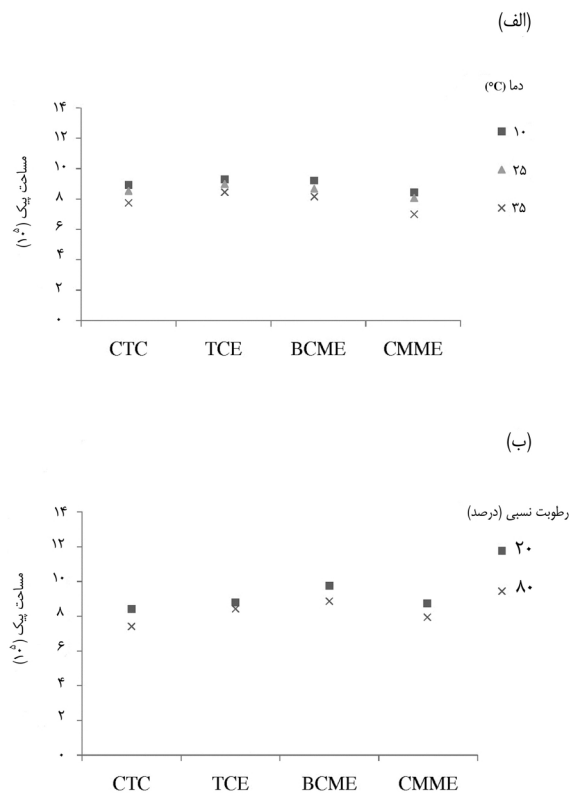
انحراف معیار نسبی (RSD%)					ترکیبات مورد مطالعه
$\mu\text{gL}^{-1} 250$	$\mu\text{gL}^{-1} 100$	$\mu\text{gL}^{-1} 50$	$\mu\text{gL}^{-1} 10$	$\mu\text{gL}^{-1} 1$	
۵/۷	۵/۵	۵/۷	۶/۹	۷/۵	تتراکلرید کربن
۶/۳	۶/۷	۵/۱	۶/۲	۴/۱	تری کلرواتیلن
۴/۷	۳/۴	۴/۱	۴/۴	۴/۵	بیس کلرومتیل اتر
۶/۵	۵/۶	۷/۱	۷/۳	۸/۷	کلرومتیل متیل اتر

جدول ۳- مطالعه مقایسه‌ای جهت مقایسه عملکرد تکنیک تله‌سوزنی حاوی جاذب PDMS، تکنیک SPME با جاذب PDMS و روش NIOSH 1003 برای نمونه‌برداری از ترکیبات ارگانوهالوژن

آنالیت مورد مطالعه	تکنیک نمونه‌برداری	گستره غلظت مورد بررسی (μgL^{-1})	LOQ (μgL^{-1})	LOD (μgL^{-1})	گستره پاسخ خطی دینامیکی	r^2	RSD (%)
تتراکلرید کربن (CTC)	NIOSH 1003	۰/۰۱-۱۰۰	۲/۱۲	۱/۰۳	۱۰-۱۰۰	۰/۹۶۴۲	۱۴/۳
	NTD-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۷۵	۰/۲۵	۰/۱-۳۰	۰/۹۶۶۵	۵/۴
	SPME-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۳۸	۰/۱۱	۰/۱-۴۰	۰/۹۸۴۵	۴/۴
تری کلرو اتیلن (TCE)	NIOSH 1003	۰/۰۱-۱۰۰	۱/۳۱	۰/۵۵	۱۰-۸۰	۰/۹۵۶۷	۱۱/۷
	NTD-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۹۷	۰/۴۲	۱-۴۰	۰/۹۷۰۸	۶/۱
	SPME-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۲۴	۰/۰۷۱	۱-۶۰	۰/۹۸۱۳	۵/۳
بیس کلرو متیل اتر (BCME)	NIOSH 1003	۰/۰۱-۱۰۰	۱/۷۱	۰/۶۷	۱۰-۱۰۰	۰/۹۵۹۳	۱۲/۶
	NTD-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۹۱	۰/۳۱	۱-۶۰	۰/۹۶۵۵	۷/۲
	SPME-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۴۳	۰/۲۱	۰/۱-۶۰	۰/۹۷۴۶	۶/۳
کلرومتیل متیل اتر (CMME)	NIOSH 1003	۰/۰۱-۱۰۰	۳/۳۴	۱/۱۶	۱۰-۸۰	۰/۹۶۳۸	۱۴/۸
	NTD-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۱/۴۲	۰/۴۶	۱-۶۰	۰/۹۶۳۶	۸/۳
	SPME-PDMS	۰/۰۱-۱۰۰	۰/۸۲	۰/۲۸	۰/۱-۷۰	۰/۹۸۵۶	۷/۶

است (شکل ۱ الف و ب). پارامتر بعدی مورد بررسی در این تحقیق بررسی توانایی نمونه‌برداری در نگهداری آنالیت نمونه‌برداری شده روی بستر جاذب است. نتایج نشان داد باز یافت آنالیت‌ها از بستر جاذب پلی دی‌متیل سیلوکسان بعد گذشت ۳ روز، بیشتر از ۹۵ درصد می‌باشد (شکل ۲). از پارامترهای تجزیه دستگاهی که با عملکرد جاذب ارتباط دارد، دما و زمان واجذب در بخش تزریق دستگاه GC است که بر میزان عملکرد و عمر جاذب تأثیرگذار است. ماندن بیش از حد جاذب در دماهای بالای بخش تزریق موجب تخریب ساختار جاذب و کاهش عمر آن می‌شود و از طرفی دما و زمان واجذب پایین موجب Carryover و اثر حافظه-ای خواهد شد. نتایج به‌دست آمده برای تله‌سوزنی حاوی جاذب پلی‌دی‌متیل سیلوکسان نشان می‌دهد حداقل دمایی که باعث حداکثر مساحت پیک برای آنالیت‌های مختلف برابر با 290°C بوده که دمای بهینه واجذب برای آنالیت‌های مورد بررسی است. حداقل زمان قرارگیری تله‌سوزنی حاوی جاذب که

حجم گذر شکست، در دمای 35°C و برای ترکیب کلرومتیل متیل اتر به‌دست آمد. در این شرایط جاذب قادر به جذب $1/1 \mu\text{g}$ از آنالیت تا قبل از رسیدن به نقطه شکست بوده است. بیشترین حجم گذر شکست در دمای 10°C و برای ترکیب بیس کلرومتیل اتر و برابر با 1600 mL حاصل شد (جدول ۱). نتایج مطالعه نشان داد افزایش دما موجب کاهش حجم گذر شکست و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب جاذب شده است. در مطالعه تأثیر پارامترهای محیطی بر عملکرد تله‌سوزنی، دما در سه سطح (10°C ، 25°C و 35°C) و رطوبت نسبی در دو سطح (۲۰٪ و ۸۰٪) در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تقریباً برای تمامی آنالیت‌های مورد بررسی، با افزایش دما، مساحت سطح زیر پیک در کروماتوگرام ترکیبات مورد بررسی کاهش می‌یابد. در مطالعه تأثیر رطوبت نسبی بر عملکرد تله‌سوزنی و جاذب PDMS نتایج نشان داد افزایش رطوبت نسبی در جذب آنالیت‌ها روی بستر جاذب مؤثر بوده و افزایش رطوبت موجب کاهش مساحت پیک در کروماتوگرام گردیده

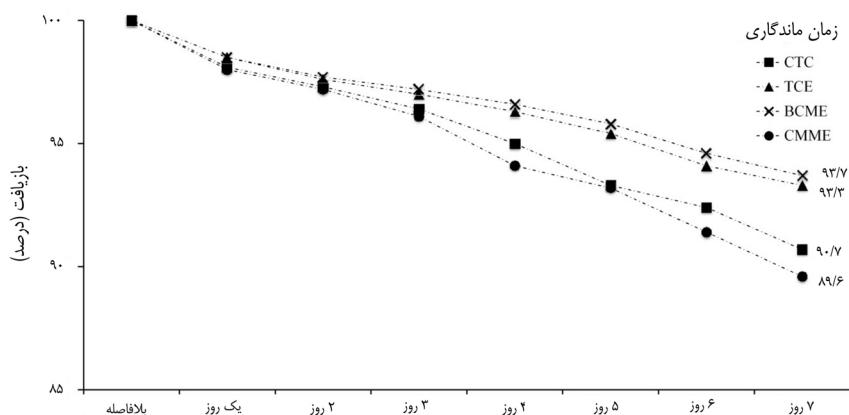


شکل ۱ - نقش دما و رطوبت هوای نمونه برداری شده بر کیفیت عملکرد جاذب PDMS

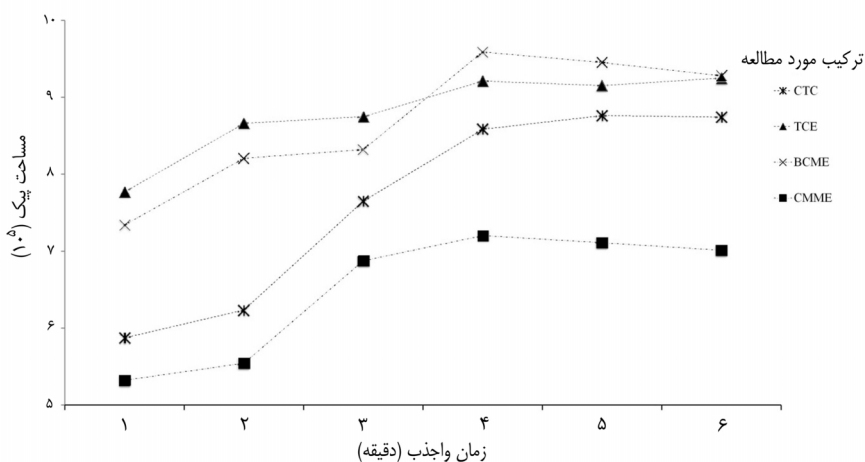
نمونه برداری از ترکیبات ارگانوهالوژن با روش پیشنهادی NIOSH (NIOSH 1003) برای ترکیبات آلی فرار هالوژن دار مورد مقایسه قرار گرفت. از آنجا که روش تله سوزنی جزء روش های ریزاستخراج طبقه بندی می شود مقایسه عملکرد این تکنیک با روش ریز- استخراج فاز جامد (SPME) با پوشش جاذب پلی دی- متیل سیلوکسان نیز انجام پذیرفت. نتایج مقایسه ای نشان داد نسبت به روش پیشنهادی NIOSH، تکنیک تله سوزنی دارای فاکتور بازیافت بالاتر، حد تشخیص دستگاهی (LOD) و حد تشخیص کمی (LOQ) پایین تر و گستره پاسخ خطی وسیع تر بود و نسبت به روش SPME عملکرد مشابهی در استخراج و تعیین مقدار ترکیبات از خود نشان داد (جدول ۳).

باعث حداکثر مساحت پیک ممکن گردید، برابر با ۴ دقیقه به دست آمد (شکل ۳ و ۴). مطالعه تکرارپذیری روش نیز از طریق مقایسه نتایج ۵ تله سوزنی که همگی با مقادیر یکسانی از جاذب مورد نظر آماده سازی شده اند و در شرایط بهینه، جهت نمونه برداری از سطوح مختلف غلظت ($1-250 \mu\text{g/L}$) چهار ترکیب ارگانوهالوژن مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) نتایج بدست آمده ملاکی برای قضاوت تکرارپذیر بودن تکنیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد گستره انحراف معیار استاندارد نسبی نتایج اندازه گیری ها $3/4-8/7$ درصد است (جدول ۲). در ادامه تحقیق، مطالعه مقایسه ای با روش های متداول انجام گرفت. برای این منظور عملکرد تکنیک تله سوزنی حاوی جاذب پلی دی-متیل سیلوکسان در

4. Relative Standard Division



شکل ۲- تأثیر زمان نگهداشت آنالیت نمونه برداری شده بر راندمان بازیافت پس از گذشت یک تا هفت روز پس از نمونه برداری و مقایسه آن با نتیجه تعیین مقدار آنالیت بلافاصله بعد از نمونه برداری



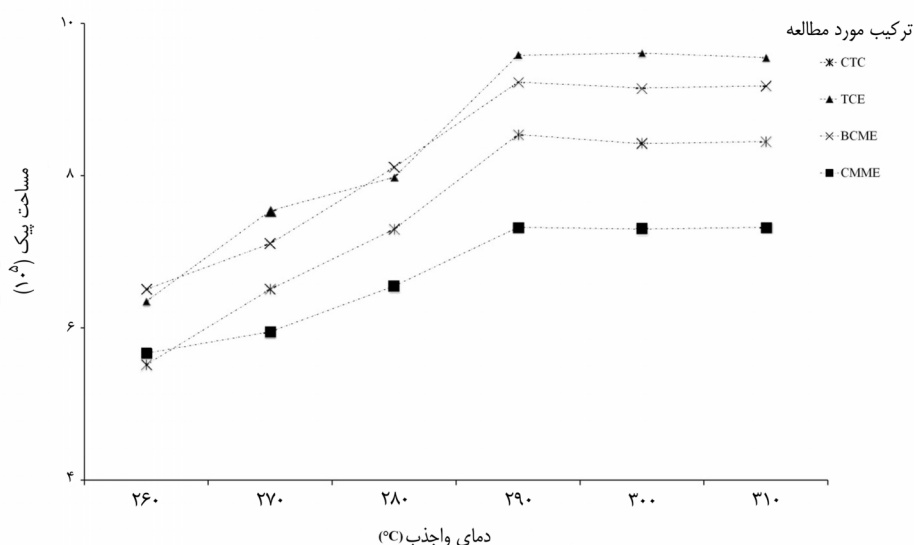
شکل ۳- نقش زمان واجذب در بخش تزریق دستگاه GC/MS بر کیفیت بازیافت آنالیت از بستر جاذب

سیلوکسان با روش پیشنهادی NIOSH برای ترکیبات ارگانوهالوژن و روش SPME با جاذب پوششی مشابه مورد مقایسه قرار گرفت. در مرحله نمونه‌برداری نقش دما و رطوبت نسبی بر راندمان عملکرد تله‌سوزنی مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دما موجب کاهش راندمان استخراج در تکنیک مورد بررسی شده است. این میزان کاهش در جذب، برای آنالیت‌هایی با فراریت بیشتر که دارای مشخصه‌هایی چون جرم مولی کمتر، دمای ذوب و جوش پایین تر و در نهایت فشار بخار بالاتر هستند،

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق عملکرد روش تله‌سوزنی حاوی جاذب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان جهت نمونه‌برداری و تعیین مقدار چند ترکیب دسته ارگانوهالوژن مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر عوامل محیطی و پارامترهای دستگاهی بر تجزیه و تعیین مقدار این ترکیبات مورد آزمون قرار گرفت. عملکرد تجزیه‌ای^۵ تله‌سوزنی حاوی جاذب پلی‌دی‌متیل-

⁵ Analytical Performance



شکل ۴- نقش دمای واجذب در بخش تزریق دستگاه GC/MS بر کیفیت بازیافت آنالیت از بستر جاذب

۲۰۰۸ است [۲۰].

توانایی جاذب در نگهداری آنالیت‌های نمونه‌برداری شده یک مزیت مهم است. این قابلیت زمانی که مابین مراحل نمونه‌برداری و تعیین مقدار آنالیت فاصله زمانی به دلیل حمل نمونه وجود دارد، حائز اهمیت فراوانی است. قابلیت نگهداری آنالیت‌های نمونه‌برداری شده به میزان ۹۵ درصد بعد از گذشت سه روز، نشان می‌دهد تله‌سوزنی حاوی جاذب PDMS توانایی نسبتاً خوبی در نگهداری آنالیت‌های مورد نظر داشته و این در حالی است که برخی از ترکیبات مورد مطالعه دارای فشار بخار بالایی بوده و فراریت نسبتاً بالایی داشته‌اند. نتایج نشان داد با افزایش فراریت ترکیب، از توانایی جاذب در نگهداشت ترکیبات آلاینده کاسته شده است که در این شرایط تعیین مقدار آنالیت‌ها می‌باید در مدت زمان کمتر از سه روز انجام پذیرد. از پارامترهای تجزیه دستگاهی که مستقیماً بر عملکرد و عمر جاذب تأثیرگذار است دما و زمان واجذب است. هرچقدر دما و زمان واجذب در بخش تزریق دستگاه GC کمتر باشد آنالیت کمتری با مکانیسم واجذب حرارتی از بستر جاذب جدا شده و تعیین مقدر آنالیت‌های مورد مطالعه با خطای بیشتری همراه خواهد بود. از طرفی هرچقدر مقدار این پارامترها

بیشتر بوده است. افزایش دما در مراحل نمونه‌برداری موجب می‌شود ترکیبات فرارتر کمتر جذب جاذب شده و نگهداری آنها نیز مشکل‌تر باشد. نتایج به‌دست آمده در این بخش از مطالعه منطبق با نتایجی است که گونگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ ارائه دادند [۲۰]. در نتایج به‌دست آمده مشخص شد افزایش رطوبت نسبی تأثیری جزئی در راندمان جذب آنالیت بر بستر جاذب داشته است. انتشار ترکیبات مورد بررسی در هوا به شکل بخار بوده و یکی از دلایل کاهش در جذب آنالیت در رطوبت‌های نسبی بالاتر، رقابت با بخار آب در جذب بر بستر جاذب است. به دلیل اینکه جاذب PDMS قابلیت جذب گستره وسیعی از ترکیبات آلی با قطبیت‌های مختلف را دارد، نقش رقابتی بخار آب را می‌توان پذیرفت. به نظر می‌رسد نقش مولکول‌های آب محتوای نم هوایی که از سطح جاذب می‌گذرد، در کاستن میزان برخورد آنالیت‌های مورد نظر با سطح جاذب و کاهش مساحت جذبی، عامل تأثیرگذار دیگری است که بر راندمان جذب آنالیت‌های مختلف نقش دارد. این تأثیر برای مواقعی که محتوای نم هوا بالاتر است، بیشتر بوده و تأثیر بیشتری بر کاهش جذب آنالیت‌ها توسط جاذب دارد. نتایج به‌دست آمده مطابق با نتایج گونگ در سال

حلال‌های مورد استفاده باید با درصد خلوص بالا بوده که هزینه بالایی را برای تعیین مقدار ترکیبات مختلف ایجاد می‌نماید. اغلب حلال‌های مورد استفاده برای این منظور سمی بوده و پتانسیل آسیب‌زایی را در مواجهه‌های کنترل نشده ایجاد می‌نمایند. علاوه بر این مشکلات زیست محیطی برای دفع حلال‌ها نیز از دیگر معایب این روش‌ها است. به همین دلیل روش فعال و ریزاستخراج تله‌سوزنی بر روش پیشنهادی NIOSH مزیت داشته و توصیه می‌شود. مقایسه تکنیک تله‌سوزنی حاوی جاذب پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با تکنیک SPME دارای پوششی از جاذب مشابه نیز، نشان داد هر دو روش تقریباً دارای عملکرد یکسانی در نمونه‌برداری و تعیین مقدار ترکیبات آلی فرار هستند. تکنیک SPME از جمله روش‌های مرسوم و رو به پیشرفت در زمان حاضر است. ولی این روش که عملکرد نسبتاً خوبی برای نمونه‌برداری از ماتریس‌های مایع دارد، برای نمونه‌برداری از ترکیبات مختلف در هوا دارای مشکلاتی است. از جمله مهم‌ترین این مشکلات تعادلی بودن تکنیک است که نمونه‌برداری بر اساس اصل انتشار انجام پذیرفته و برای نمونه‌های هوا موجب طولانی شدن زمان رسیدن به تعادل می‌شود. مشکلات در مشخص نمودن ضریب انتشار بر بستر جاذب و کالیبراسیون تکنیک SPME از دیگر موارد مهم روش است که هیچ کدام از این مشکلات در تکنیک تله‌سوزنی به دلیل غیرتعادلی و فعال بودن روش نمونه‌برداری دیده نمی‌شود. با نتایج حاصل شده از تحقیق که عملکرد تجزیه‌ای مشابهی را نسبت به تکنیک SPME نشان می‌دهد و با توجه به مشکلات کمتر تکنیک تله‌سوزنی در نمونه‌برداری فعال و غیرتعادلی می‌توان با قوت اظهار نمود که این روش بر تکنیک SPME در نمونه‌برداری از هوا مزیت دارد. نتایج این بخش از مطالعه با مطالعات یانگ اوم و همکاران، کای و همکاران و پاولیشین و همکاران در سال ۲۰۰۸، مطابقت دارد [۲۴-۲۱]. با توجه به نتایج به‌دست آمده از عملکرد روش نوین و رو به رشد NTD در نمونه‌برداری از هوا و به‌علت غیرتعادلی و فعال بودن

بیشتر باشند و اجذب آنالیت سریع‌تر و کامل‌تر خواهد بود و از طرف دیگر عمر جاذب در اثر مواجهه با دماهای بالاتر در محفظه تزریق دستگاه GC کاسته شده و ساختار آن تخریب می‌گردد. بنابراین باید در جستجوی زمان و دمای بهینه‌ای بود که از یک طرف پاسخ دستگاه به شکل کروماتوگرام با پیک‌هایی مطلوب برای اندازه‌گیری دقیق بوده و از طرفی به جاذب آسیب نرسیده و عمر مفید جاذب طولانی‌تر گردد. نتایج به‌دست آمده در این بخش نشان داد، جاذب دارای عملکرد تجزیه‌ای مطلوبی بوده و در دمای مناسبی و اجذب کامل انجام می‌پذیرد. زمان بهینه برای رسیدن به اجذب کامل نیز زیاد نبوده و در مدت زمان کمی و اجذب کامل در بخش تزریق دستگاه GC حاصل می‌شود. اعتبارسنجی تکنیک NTD حاوی جاذب PDMS از طریق مقایسه عملکرد آن با روش پیشنهادی NIOSH برای نمونه‌برداری از ترکیبات فرار ارگانوهالوژن و همچنین مقایسه آن با تکنیک SPME با جاذب مشابه با جاذب به کار رفته در تکنیک تله‌سوزنی انجام پذیرفت. نمونه‌برداری و تجزیه برای هر سه روش در شرایط کاملاً مشابه انجام گرفت اما دلیل بازیافت کمتر آنالیت در روش NIOSH نسبت به تکنیک تله‌سوزنی را باید در مفهوم روش‌های ریزاستخراج جستجو نمود. روش‌های ریزاستخراج مبتنی بر جاذب جامد با حذف حلال، مراحل آماده‌سازی نمونه را نیز حذف نموده و امکانی را فراهم می‌آورند تا بتوان بلافاصله بعد از مرحله نمونه‌برداری، استخراج را بدون از دست دادن آنالیت انجام داد. ولی در روش پیشنهادی NIOSH بعد از نمونه‌برداری با جاذب جامد، استخراج توسط حلال انجام پذیرفته و سپس تجزیه و تعیین مقدار انجام می‌گیرد. روش‌های مرسوم که مبتنی بر استفاده از حلال هستند موجب از دست رفتن مقداری از آنالیت در مراحل استخراج می‌شود که دلیل آن عدم بازیافت صددرصد نمونه در این روش‌ها است. علاوه بر آن، این‌گونه روش‌ها در مراحل مختلف نمونه‌برداری و تعیین مقدار، دارای مشکلات جانبی نیز هستند. برای جلوگیری از تأثیر عوامل مداخله‌گر در نتیجه آزمایش‌ها،

Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf

5. McComb M.E., Oleschuk R.D., Giller H.D. Microextraction of volatile organic compounds using the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta* 1997; 44: 2137-2143.

6. Gorecki T, Pawliszyn J. Effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction, part 1. Theoretical consideration. *Analyst* 1997; 122: 1079-1086.

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

8. Lord H.L, Zhan W, Pawliszyn J. Fundamentals and applications of needle trap devices: a critical review. *Anal. Chem. Acta* 2010; 677: 3-18.

9. Prikry P, Kubinec R, Jurdakova H, et al. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in aqueous samples. *Chromatographia* 2006; 64: 65-70.

10. Brown M.A, Miller S, Emmert G.L. On-line purgation and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Anal. Chim. Acta* 2007; 592: 154-161.

11. Valcarcel M, Cardenas S, Simonet B.M, et al. Carbon nanostructures as sorbent material in analytical processes, *Trends Anal. Chem.* 2008; 27: 34-43.

12. Abdel-Rehim M. New trend in sample preparation: on-line microextraction in packed syringe for liquid and gas chromatography application. *J. Chromatogr. B* 2004; 801: 317-321.

13. 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.* 2001; 73: 47-54.

14. Arthur C.L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal deposition using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 1990; 62: 2145-2148.

15. Huck C.W, Bonn G.K. Recent Development in Polymer-Based Sorbents for Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr. A* 2000; 885: 51-72.

[16] Harper M. Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Ann. Occup. Hyg.* 1993; 37: 65-88.

[17] Hennion M.C., Pichon V. Solid Phase Extraction of Polar Organic Pollution from Water. *Environ. Sci. Tech.* 1994; 28: 576-583.

18. Senum G.I. Theoretical collection efficiencies of adsorbent samplers. *Environ. Sci. Technol.* 1981; 15: 1073-1075.

این تکنیک و انطباق کامل با روش‌های تجزیه دستگاهی، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تکنیک تله‌سوزنی جهت پایش آلاینده‌های زیست‌محیطی و محیط‌های شغلی روش مناسبی بوده به‌نحوی که هزینه‌های اندازه‌گیری را تا حد زیادی کاهش داده، ضعف تکنیک‌های دیگر و گاهی جدید را برطرف نموده و برای پایش‌های محیطی توصیه می‌گردد. پژوهشگران این تحقیق، کاربرد تکنیک تله‌سوزنی را به‌همراه جاذب تجاری پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان مورد بررسی قرار دادند. برای مطالعات تکمیلی عملکرد جاذب‌های نوین با سهولت در سنتز و با هزینه تهیه پایین‌تر در کاربرد به‌عنوان بستر جذب نمونه با این تکنیک توصیه می‌شود. از مشکلات مهم تکنیک تله‌سوزنی افت فشار بالا و محدودیت در استفاده جهت نمونه‌برداری از ماتریس‌های مایع است. در استفاده از تکنیک NTD، جهت استخراج آنالیت‌ها از ماتریس‌های مایع، تنها از فضای فوقانی می‌توان نمونه‌برداری نمود. این مسئله به‌دلیل 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 NTD، از محدودیت‌های مهم این تکنیک است.

منابع

1. Shojania S, Oleschuk R.D, McComb M.E, et al. The active and passive sampling of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta* 1999; 50: 193-205.

2. Fabian P, Singh ON. Reactive halogen compounds in the atmosphere, in: *The Handbook of Environmental Chemistry* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1999; pp. 155.

3. Saito Y, Ueta I, Ogawa M, et al. Simultaneous derivatization/preconcentration of volatile aldehydes with a miniaturized fiber-packed sample preparation device designed for gas chromatographic analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006; 386: 725-732.

4. Agents classified by the IARC monographs. 2013; vol.1-106, <http://monographs.iarc.fr/> ENG/



19. Lovkvist P, Jonsson J.A. Capacity of sampling and preconcentration columns with a low number of theoretical plates. *Anal. Chem.* 1987; 59: 818-821.

20. Gong Y, Eom I.Y, Lou D.W, et al. Development and application of needle trap device for time-weighted average diffusive sampling. *Anal. Chem.* 2008; 80: 7275-7282.

21. Cai J, Ouyang G, Gong Y, Pawliszyn J. Simultaneous sampling and analysis for vapor mercury in ambient air using needle trap coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2008; 1213: 19–24.

22. Eom I.Y, Tugulea A.M, Pawliszyn J. Development and application of needle trap devices. *J. Chromatogr. A* 2008; 1196-1197: 3-9.

23. Eom I.Y, Niri V.H, Pawliszyn J. Development of a syringe pump assisted dynamic headspace sampling technique for needle trap device. *J. Chromatogr. A* 2008; 1196-1197: 10-14.

24. Lou D.W, Lee X, Pawliszyn J. Extraction of formic and acetic acids from aqueous solution by dynamic headspace-needle trap extraction: temperature and pH optimization. *J. Chromatogr. A* 2008; 1201: 228-234.

Application of needle trap device for determination of volatile organohalogen compounds in the air

M. Heidari¹, A. Bahrami², AR. Ghiasvand³, F. Ghorbani⁴, AR. Soltanian⁵, M. Rafieiemam⁶

Received: 2013/06/02

Revised: 2013/11/22

Accepted: 2014/03/04

Abstract

Background and aims: The correct assessment of volatile organic compounds is a main stage of their control's action plan. Needle trap device (NTD) as a novel technique with all advantages of microextraction methods, is an inexpensive and rapid technique for survey of air pollution agents. In this study the performance of this technique was investigated for sampling and analysis of organohalogen compounds in the air.

Methods: The performance of NTD packed with PDMS for sampling and analysis of some of organohalogen compounds were investigated. The effects of performance parameters in three stages of sampling (BTV, temperature and RH), sampling storage (storage time) and analysis (desorption time and temperature) were investigated and compared with NIOSH proposed method and SPME with same sorbent.

Results: The NTD showed better performances in lower temperature and RH and the ability for storage of sampled analytes was more than 95% after 3 days. The optimum desorption temperature and time was 290°C and 4 min respectively. The relative standard division for investigation of technique's repeatability for 5 NTD with same geometry was obtained 3.4-8.7%. In comparative study, the NTD showed better performances compared to NIOSH proposed method and presented same performances compared to the SPME coated with similar coating fiber.

Conclusion: The NTD-PDMS revealed a good performance for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds (HVOCs) in the air and we propose this method for air pollution monitoring of indoor and outdoor pollutants.

Keywords: NTD Technique, Organohalogen Compounds, Sampling.

1. **(Corresponding author)** Department of Occupational Health, Faculty of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran. Heidari_m@umsha.ac.ir

2. Department of Occupational Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

3. Department of chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

4. Department of Occupational Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

5. Department of Biostatistics and Epidemiology, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

6. Department of HSE, Science & Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.