

## کاربرد نمونه بردار تله سوزنی حاوی جاذب پلی دی متیل سیلوکسان جهت تعیین مقدار تترا کلرید کربن و تری کلرو اتیلن موجود در هوا

دکتر محمود حیدری\*، دکتر عبدالرحمن بهرامی\*\*، دکتر علیرضا غیاثوند\*\*\*، دکتر فرشید قربانی شهنا\*\*\*\*  
دکتر علیرضا سلطانیان\*\*\*\*\*، مریم رفیعی امام\*\*\*\*\*

دریافت: ۹۲/۶/۲، پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۵

### چکیده:

**مقدمه و هدف:** امروزه ارزیابی دقیق ترکیبات آلاینده هوا با استفاده از روش های جدید ریز استخراج ها، از اهمیت فراوانی برخوردار است. روش نوین ریز استخراج تله سوزنی (Needle Trap) جهت نمونه برداری از آلاینده های منتشره در هوای محیط کار و محیط زیست نسبت به دیگر تکنیک های ریز استخراج مزیت هایی دارد. در این مطالعه کاربرد نمونه بردار تله سوزنی حاوی جاذب پلی دی متیل سیلوکسان جهت تعیین مقدار دو ترکیب شاخص ارگانوهالوژن (تترا کلرید کربن و تری کلرو اتیلن) مورد بررسی قرار گرفت.

**روش کار:** در این مطالعه تجربی نمونه بردارهای تله سوزنی با طول یکسان از جاذب پیشنهادی آماده و پس از کالیبراسیون پمپ نمونه برداری مورد استفاده قرار گرفت. شرایط مؤثر بر عملکرد نمونه بردار و جاذب پیشنهادی شامل دما و رطوبت نسبی در داخل اتاقک استاندارد در سطوح مورد مطالعه تنظیم و از غلظت های ثابتی از ترکیبات مورد مطالعه نمونه برداری بعمل آمد. علاوه بر تأثیر دما و رطوبت نسبی، توانایی نمونه بردار و جاذب در نگهداری ترکیب نمونه برداری شده و حجم گذر شکست نیز بررسی گردید. در بررسی عملکرد تجزیه دستگاهی تله سوزنی، پارامترهای دما و زمان بهینه واجذب و پس ماند (Carryover) ترکیبات مورد مطالعه بر بستر جاذب بررسی شد. در نهایت نتایج عملکرد نمونه بردار تله سوزنی با تکنیک پیشنهادی NIOSH برای ترکیبات ارگانوهالوژن (NIOSH 1003) مورد مقایسه قرار گرفت.

**نتایج:** یافته ها نشان داد افزایش دما و رطوبت نسبی موجب کاهش عملکرد نمونه بردار و جاذب پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) گردید. تله سوزنی حاوی جاذب PDMS در گستره دما و رطوبت مورد بررسی، دارای عملکرد بهتری در سطوح پایینتر بود. عملکرد نمونه بردار و جاذب در نگهداری ترکیبات نمونه برداری شده بررسی و بعد از گذشت ۴ روز از زمان نمونه برداری میزان بازیافت بیشتر از ۹۵ درصد اندازه گیری شد. در مطالعه عملکرد تجزیه ای نمونه بردار و جاذب، دما و زمان بهینه واجذب بترتیب C ۲۹۰° و ۴ دقیقه بدست آمد. درصد پس ماند آنالیت پس از واجذب در شرایط بهینه، پس از گذشت ۴ دقیقه به پایین تر از حد تشخیص دستگاه رسیده و زمان آماده سازی بین چرخه ای نمونه بردار برابر ۴ دقیقه بدست آمد. حجم گذر شکست برای تله سوزنی حاوی جاذب PDMS برابر ۵۰۰ میلی لیتر محاسبه گردید و انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) جهت بررسی تکرار پذیری روش برای تله سوزنی در ۵ سطح غلظت ( $1-250 \mu\text{g/L}^{-1}$ ) در گستره ۵/۱-۱/۵٪ بدست آمد. **نتیجه نهایی:** تکنیک ریز استخراج تله سوزنی با نمونه برداری به روش فعال و با فاکتور تغلیظ بالا عملکرد مطلوبی جهت تعیین مقدار دقیق ترکیبات ارگانوهالوژن موجود در هوا دارد و بدلیل هزینه کمتر و سرعت بالاتر در رسیدن به پاسخ، جهت نمونه برداری از ترکیبات آلی فرار در هوا توصیه می گردد.

**کلید واژه ها:** تتراکلرید کربن / تری کلرو اتیلن / تکنیک تله سوزنی / دی متیل پلی سیلوکسان

\* استادیار گروه بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان (heidari@gums.ac.ir)

\*\* استاد گروه بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

\*\*\* استاد گروه شیمی تجزیه دانشکده علوم دانشگاه لرستان

\*\*\*\* دانشیار گروه بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

\*\*\*\*\* استادیار گروه آمار و اپیدمیولوژی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

\*\*\*\*\* کارشناس ارشد مدیریت بهداشت، ایمنی و محیط زیست دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران

**مقدمه :**

ترکیبات آلی فرار به ترکیباتی اطلاق می شود که فشار بخار بیشتر از ۱۰ Pa در دمای ۲۰°C دارند (۱). افزایش فشار بخار و بموجب آن افزایش فراریت ترکیبات مختلف موجب هوابرد شدن آسان آنها شده و ممکن است مواجهات را در سطح بالایی برای نیروی کار شاغل در محیط های کاری ایجاد نمایند. نمونه برداری از آلاینده های مختلف، مهمترین گام ارزیابی و کنترل مواجهات با ترکیبات مضر می باشد. روش های نمونه برداری مورد استفاده در بهداشت حرفه ای جهت پایش ترکیبات آلی فرار منتشر در هوا، عموماً شامل روش هایی می باشد که توسط سازمانهای معتبری چون OSHA و NIOSH توصیه میشود. در اغلب این روشها نمونه برداری توسط جاذب سطحی انجام پذیرفته و مرحله استخراج و آماده سازی نمونه ها متکی بر استفاده از حلال می باشد. در روشهایی که واجد آنالیت متکی بر حلال است، بازیافت ترکیب از بستر جاذب کامل نبوده و استفاده از حلال نیز مشکلاتی را ایجاد می نماید. اغلب ترکیبات مورد استفاده سمی و سرطانزا بوده و علاوه بر مخاطره آمیز بودن از جنبه بهداشتی، پس از استفاده و دفع، مشکلات زیست محیطی را ایجاد مینمایند که از معایب مهم این تکنیک ها بشمار می آید (۲). روش های نوین ریز استخراج عموماً مصرف حلال را به حداقل امکان کاهش داده (روش های ریز استخراج فاز مایع) و یا به صفر می رسانند (روش های ریز استخراج تله سوزنی و ریز استخراج فاز جامد). در این روش های نوین مراحل پیش تغلیظ، استخراج و آماده سازی نمونه ها و تعیین مقدار آن ها در یک گام قابل انجام بوده و علاوه بر صرفه جویی در وقت و هزینه، با فاکتور تغلیظ مطلوب، پاسخی با دقت و صحت بالا در اختیار قرار می دهند (۳-۸).

در تاریخچه پیدایش تکنیک ریز استخراج تله سوزنی، پس از مطالعات مورفی در سال ۱۹۹۶ که توانست پوشش را بر روی دیواره داخلی سوزن قرار داده و از آن به عنوان فاز استخراج کننده استفاده نماید (۹) در سال ۱۹۹۷ تکنیک تله اندازی به روش جذب سطحی درون سوزن (Inside needle capillary adsorption trap; INCAT) توسط مک کامب و همکاران ارائه شد (۱۰). روش ریز استخراج تله سوزنی نیز در نهایت اولین بار توسط پاولیشین در سال ۲۰۰۱ معرفی گردید (۱۱). این نمونه بردار که از

بارگذاری جاذب در داخل سوزن تهیه می شود دارای ویژگی هایی می باشد که مورد توجه محققان در سالهای اخیر قرار گرفته است. نمونه بردار تله سوزنی (Needle Trap Device; NTD) دارای عملکرد عالی در نمونه برداری و تغلیظ ترکیبات منتشره در ماتریس گازی بوده و مراحل نمونه برداری، استخراج، آماده سازی و تعیین مقدار آلاینده های هوای محیط کار می تواند در قالب یک مرحله و بدون نیاز به حلال انجام پذیرد. برخلاف روش ریز استخراج فاز جامد (Solid phase microextraction; SPME) که بر پایه اصل انتشار استوار بوده و جذب آنالیت به روش تعادلی انجام می گیرد، در روش NTD نمونه برداری از آلاینده ها هم به روش غیرتعادلی و فعال و هم بر پایه اصل انتشار قابل انجام می باشد (۱۸). در روش NTD از یک سوزن با قطر داخلی بطور معمول در حدود ۷۰۰ μm که طول مشخصی از بخش داخلی سوزن با جاذب پوشش بارگذاری شده و با توجه به نوع جاذب مورد استفاده برای نمونه برداری از آلاینده های موجود در هوا و نمونه برداری از فضای فوقانی ماتریسهای مایع مورد استفاده قرار می گیرد (۱۷-۱۴). بعد از نمونه برداری بدون استفاده از حلال و با قرار دادن سوزن در بخش تزریق دستگاه GC مقدار آنالیت نمونه برداری شده مستقیماً قابل اندازه گیری می باشد (۱۹-۱۵).

در این مطالعه با هدف معرفی یک تکنیک جدید در زمینه پایش آلاینده های زیست محیطی و شغلی، نمونه بردار تله سوزنی بارگذاری شده با جاذب پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) جهت نمونه برداری از دو ترکیب شاخص از دسته ترکیبات ارگانوهالوژن مورد استفاده قرار گرفت.

**روش کار:**

در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی جهت آماده سازی نمونه بردار تله سوزنی از یک سوزن G-۲۱ با قطر داخلی ۷۰۰ میکرومتر و طول ۱۱ سانتی متر استفاده شد. جاذب پلی دی متیل سیلوکسان بطول ۱/۵ سانتیمتر از طول سوزن تا فاصله ۰/۸ سانتیمتر از قسمت انتهایی بارگذاری شد، سپس برای ثابت نگه داشتن جاذب و جلوگیری از ریزش آن از طرفین با استفاده از پشم شیشه بطول ۳ میلیمتر مهار گردید.

ارزیابی عملکرد تله سوزنی و جاذب پیشنهادی در این مطالعه، در سه مرحله نمونه برداری، نگهداری آنالیت

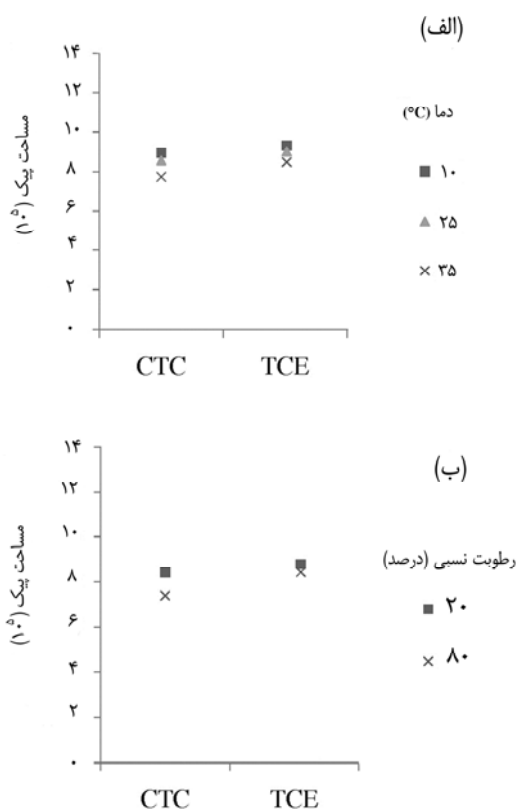
تعیین مقدار آنالیت نمونه برداری شده با تکنیک تله سوزنی توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Varian CP-3800 مجهز به طیف بین جرمی مدل Saturn 2200 انجام شد. دمای آغازین ستون  $40^{\circ}\text{C}$  بوده و با نرخ  $6$  درجه بر دقیقه تا  $180^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت که با این برنامه دمایی، مدت زمان تجزیه دستگاهی برابر با  $24$  دقیقه گردید.

تکنیک تله سوزنی روش فعال و غیر تعادلی جهت نمونه برداری ترکیبات شیمیایی منتشر در هوا می باشد. این بدان معناست که جاذب مورد استفاده در این روش تا قبل از اشباع شدن قادر به جذب آنالیت های هدف می باشد. لازم است ظرفیت جذب جاذب مشخص شده تا اطمینان حاصل شود فرار آلاینده در حین نمونه برداری رخ ندهد که از حجم گذر شکست استفاده گردد. برای این موضوع از دو تله سوزنی با طول یکسان از جاذب بصورت سری استفاده شد و نمونه برداری در غلظت ثابت  $1\ \mu\text{g/L}$  از ترکیبات هدف در داخل اتاقک استاندارد نمونه برداری با هوا گذر ثابت  $3\ \text{Litmin}^{-1}$  انجام پذیرفت. پس از هر  $100\ \text{mL}$  نمونه برداری، تله سوزنی ها از هم جدا و تله سوزنی دوم به دستگاه تزریق گردید. این فرآیند آنقدر ادامه یافت تا پاسخی از دستگاه بالاتر از غلظت معادل حد تشخیص کمی (LOQ) مشاهده شود. حجم نمونه برداری که در آن جرمی از آنالیت (بزرگتر از حد تشخیص کمی) از تله سوزنی اول فرار کرده و در تله سوزنی دوم بدام افتاد بعنوان حجم گذر شکست محاسبه شد. حجم نمونه برداری جهت مطالعه پارامترهای اصلی مطالعه به نحوی برنامه ریزی شد تا کمتر از حجم گذر شکست باشد.

ترکیبات فرار بعد از نمونه برداری ممکن است بواسطه فشار بخار بالا و فراریتشان از بستر جاذب جدا شوند، سنجش عملکرد جاذب و تکنیک تله سوزنی در نگهداشت آنالیت تا زمان تجزیه اهمیت بالایی دارد. زمان ماندگاری در نمونه برداری میدانی و در زمانی که وسایل و دستگاه های لازم جهت تجزیه و تعیین مقدار آنالیت نمونه برداری شده در اختیار نمی باشد دارای اهمیت فراوان است. در این حالت حمل نمونه اجتناب ناپذیر بوده و مدت زمانی که نمونه بردار و جاذب مورد استفاده قادر به نگهداری ترکیب آلاینده می باشد می باید مشخص گردد. جهت ارزیابی راندمان ماندگاری آنالیت بر بستر جاذب در تله سوزنی، بعد از نمونه برداری زیر حجم نقطه شکست، تعیین مقدار تله سوزنی نمونه برداری شده در زمانهای بلافاصله بعد از

نمونه برداری شده و تجزیه آن انجام شد. در مرحله نمونه برداری با طراحی و ساخت اتاقک استاندارد، تراکم های مورد نیاز از آنالیت های مورد مطالعه تهیه و پارامترهای مورد مطالعه مرحله نمونه برداری شامل دما و رطوبت نسبی تنظیم گردید. برای این منظور یک اتاقک از جنس شیشه و با ابعاد  $10 \times 5 \times 5$  سانتیمتر ساخته شد و در بدنه این اتاقک محل هایی برای قرارگیری نمونه بردار NIOSH، لوله های جاذب سطحی پیشنهادی روش NIOSH و حسگرهای پایش شرایط محیطی داخل اتاقک تعبیه شد. جهت تنظیم تراکم معین از آنالیت مورد مطالعه، از یک پمپ سرنگ (مدل GSM SP-510 ساخت کشور ژاپن) با حداقل دبی تزریق  $0.1\ \text{mLh}^{-1}$  استفاده شد. با قرار گیری سرنگ در بالادست اتاقک تراکم استاندارد و محاسبه حجم تزریقی، تراکم معین و ثابتی از ترکیب هدف در داخل اتاقک تهیه گردید. تأثیر دما بر عملکرد نمونه بردار و جاذب PDMS در سه سطح  $10, 25, 35^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم دما در سطوح مورد مطالعه، از یک اتاقک حاوی لامپ التهای متصل به ترموستات در بالادست اتاقک تراکم استاندارد و قبل از محل تزریق آنالیت به جریان هوا استفاده شد. اطلاعات دمایی داخل اتاقک توسط یک حسگر حرارتی به ترموستات منتقل شده و با توجه به اختلاف دمای داخل اتاقک با شرایط تنظیم شده، مدت زمان روشن و خاموش بودن لامپ جهت تنظیم دمای داخل اتاقک مشخص گردید. با این سیستم در صورتی که دمای واقعی حداقل به میزان  $5^{\circ}\text{C}$  پایین تر از دمای تنظیمی باشد، با دقت  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  دمای اتاقک استاندارد قابل تنظیم می باشد. جهت تنظیم سطوح مختلف رطوبت نسبی، هوا ابتدا از دو مسیر وارد سیستم نمونه برداری شد. در یک مسیر هوای خشک با رطوبت  $20\%$  و در یک مسیر با اضافه نمودن بخار آب هوا مرطوب وارد اتاقک گردید. هوا گذر هر کدام از مسیرهای خشک و مرطوب توسط شیر کنترل جریان قابل کنترل بود. با استفاده از یک ترموهیدرومتر دیجیتالی (مدل Testoterm ساخت کشور آلمان) رطوبت نسبی داخلاتاقک استاندارد بشکل قرائت مستقیم قابل اندازه گیری بوده و شیرهای تنظیم مسیرهای هوای خشک و مرطوب بطور تجربی به نحوی کنترل گردید تا رطوبت نسبی داخل اتاقک در سطح دلخواه تنظیم گردد.

در دو سطح ۲۰ و ۸۰ درصد) نتایج بدست آمده عملکرد بهتری را در رطوبت پایین نشان داد و برای رطوبت نسبی ۲۰٪ در غلظت ثابت  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  و حجم نمونه برداری ۳۰ mL پاسخ بیشتری بشکل مساحت پیک کروماتوگرام برای هر دو ترکیب مورد مطالعه بدست آمد. با بررسی نتایج بدست آمده در مرحله نمونه برداری مشخص گردید برای تله سوزنی حاوی جاذب PDMS در سطوح مختلف دما و رطوبت نسبی مورد مطالعه، عملکرد بهتر در دمای پایین تر و شرایط هوای خشک تر می باشد. مطالعه دیگر متغیرها در مراحل نگهداری نمونه ها و بررسی عملکرد تجزیه ای نیز در شرایط نمونه برداری بهینه در گستره مورد بررسی، انجام گردید (شکل ۱).



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

برای مطالعه قابلیت نمونه بردار تله سوزنی و جاذب مورد استفاده در نگهداری ترکیب نمونه برداری شده، در شرایط بهینه از غلظت ثابت  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  نمونه برداری بعمل آمد. سپس نمونه ها در زمانهای ۷-۱ روز پس از نمونه برداری تجزیه و درصد آنالیت کاهش یافته در مقایسه با نتیجه تجزیه تله سوزنی بلافاصله بعد از نمونه برداری

نمونه برداری و ۷-۱ روز بعد از نمونه برداری، صورت گرفت تا توانایی جاذب و در نگهداری آنالیت بعد از نمونه برداری مشخص گردد.

جهت تعیین متغیرهای عملکرد تجزیه ای، دمای بهینه و جذب در بخش تزریق دستگاه GC/MS در پنج سطح از ۲۸۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. زمان بهینه و جذب نیز در گستره ۶-۱ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. چون مدت زمان قرار گیری جاذب و میزان دمای مورد استفاده در بخش تزریق دستگاه بر عمر جاذب و میزان استفاده از جاذب تأثیر دارد، پایین ترین زمان و دمای و جذب که در آن بیشترین مساحت پیک مشاهده شد بعنوان دما و زمان بهینه و جذب مورد استفاده قرار گرفت.

### نتایج:

نتایج مطالعه حجم گذر شکست نشان داد در نمونه برداری از غلظت ثابت  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  برای ترکیب تترا کلرید کربن (CTC) کمترین حجم گذر شکست در دمای  $35^\circ\text{C}$  و به میزان ۱۲۰۰ mL اندازه گیری گردید. در این حالت جرم جذب شده از تترا کلرید کربن توسط طول ۱/۵ cm از جاذب PDMS برابر  $1/2 \mu\text{g}$  می باشد. برای ترکیب تری کلرو اتیلن (TCE) حجم گذر شکست برابر ۱۳۰۰ mL و جرم جذب شده آنالیت بر بستر جاذب تا زمان اشباع برابر  $1/3 \mu\text{g}$  می باشد (جدول ۱).

جدول ۱: حجم گذر شکست برای تله سوزنی با جاذب PDMS به تفکیک ترکیبات مورد مطالعه در سطوح مختلف دما

دما (سانتیگراد)	حجم گذر شکست (mL)	
	تتراکلرید کربن	تری کلرو اتیلن
۱۰	۱۴۰۰	۱۵۰۰
۲۵	۱۳۰۰	۱۵۰۰
۳۵	۱۲۰۰	۱۳۰۰

بدلیل اینکه برای مطالعه دیگر متغیرها حجم هوای نمونه برداری ۳۰ mL مورد استفاده قرار گرفت، در شرایط نمونه برداری از تراکم ثابت  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  نمونه برداری همواره در زیر نقطه شکست بوده و فرار آنالیت مورد مطالعه رخ نداده است.

پس از مشخص شدن حجم گذر شکست متغیرهای اصلی مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه تأثیر دما (در سه سطح  $10^\circ\text{C}$ ،  $25^\circ\text{C}$  و  $35^\circ\text{C}$ ) بر عملکرد نمونه بردار ریز استخراج تله سوزنی و جاذب پیشنهادی، نتایج بدست آمده نشان داد بهترین عملکرد و بیشترین مساحت پیک در دمای  $10^\circ\text{C}$  بوده است. در مطالعه تأثیر رطوبت نسبی

چرخه های نمونه برداری انتخاب گردید (جدول ۲).

جدول ۲: مقادیر پس ماند ترکیبات مورد مطالعه پس از واجذب در شرایط بهینه

زمان واجذب (دقیقه)		آنالیت بازیافت شده (%)	
تتراکلرید کربن	تری کلرو اتیلن	تتراکلرید کربن	تری کلرو اتیلن
۰/۷۹	۰/۹۱	۰/۷۹	۰/۹۱
۰/۴۲	۰/۵۶	۰/۴۲	۰/۵۶
۰/۱۳	۰/۱۷	۰/۱۳	۰/۱۷
ND*	ND	ND*	ND

\* Not detected

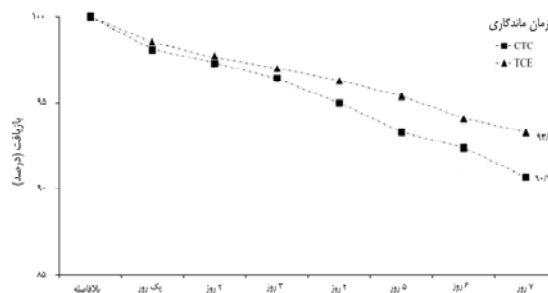
مطالعه تکرار پذیری از طریق مقایسه نتایج یک تله سوزنی در شرایط دما و رطوبت نسبی بهینه، از ۵ سطح غلظت ( $1-250 \mu\text{g/L}^{-1}$ ) آنالیت‌های مورد بررسی، انجام گردید. انحراف استاندارد نسبی (RSD) نتایج بدست آمده ملاکی برای قضاوت تکرار پذیری روش، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد انحراف استاندارد نسبی برای دو ترکیب مورد مطالعه در سطوح مختلف غلظت در گستره  $4/1-7/5\%$  می باشد (جدول ۳).

جدول ۳: مقادیر انحراف استاندارد نسبی ترکیبات مورد نظر در پنج غلظت مورد مطالعه

انحراف استاندارد نسبی (%)				
$250 \mu\text{g/L}^{-1}$	$100 \mu\text{g/L}^{-1}$	$50 \mu\text{g/L}^{-1}$	$10 \mu\text{g/L}^{-1}$	$1 \mu\text{g/L}^{-1}$
۵/۷	۵/۵	۵/۷	۶/۹	۷/۵
۶/۳	۶/۷	۵/۱	۶/۲	۴/۱

جهت تعیین مقدار ترکیبات ارگانوهالوژن در هوا نتایج مطالعه مقایسه ای برای دو تکنیک برتری معنی داری برای تکنیک تله سوزنی نشان نداد و عملکرد تجزیه این نمونه بردار تله سوزنی حاوی جاذب PDMS تقریباً مشابه تکنیک پیشنهادی NIOSH ارزیابی گردید. نتایج مطالعه مقایسه ای در جدول ۴ نشان داده شده است.

مشخص گردید. شکل ۲ درصد آنالیت جدا شده از بستر جاذب و میزان کاهش در بازیافت را در فواصل زمانی ۱-۷ روز مشخص می نماید. با توجه به نتایج بدست آمده، پس از ۴ روز از نگهداری تله سوزنی، راندمان بازیافت همچنان بالاتر از  $95\%$  می باشد.



شکل ۲: تأثیر زمان نگهداشت آنالیت نمونه برداری شده بر راندمان بازیافت پس از گذشت ۱-۷ روز پس از نمونه برداری و مقایسه آن با نتیجه تعیین مقدار آنالیت بلافاصله بعد از نمونه برداری

نتایج بدست آمده برای تله سوزنی حاوی جاذب پلی دی متیل سیلوکسان نشان داد دمای بهینه واجذب (کمترین دمای واجذب با بیشترین مساحت پیک) برای هر دو ترکیب مورد بررسی برابر با  $290^\circ\text{C}$  می باشد. در مطالعه زمان بهینه واجذب نیز حداقل زمان قرار گیری تله سوزنی حاوی جاذب که باعث حداکثر مساحت پیک گردد برای هر دو ترکیب برابر با ۴ دقیقه بدست آمد.

پس از مطالعه خصوصیات واجذبی و مشخص نمودن دما و زمان بهینه واجذب، میزان پس ماند آنالیت، پس از واجذب در شرایط بهینه، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد پس از گذشت ۴ دقیقه از واجذب ثانویه، مقدار پس ماند ترکیبات مورد مطالعه به کمتر از حد تشخیص دستگاه رسیده و بهمین دلیل زمان ۴ دقیقه بعنوان زمان بهینه برای آماده سازی حرارتی بین

جدول ۴: مقایسه عملکرد تکنیک تله سوزنی حاوی جاذب PDMS و روش NIOSH 1003 برای نمونه برداری از ترکیبات ارگانوهالوژن

تکنیک نمونه برداری	گستره غلظت ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ )	حد تشخیص کمی ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ )	حد تشخیص دستگاهی ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ )	گستره پاسخ خطی ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ )	انحراف استاندارد (%)	$R^2$
تتراکلرید کربن						
NTD-PDMS	۰/۱-۱۰۰	۰/۷۵	۰/۲۵	۰/۱-۳۰	۵/۴	۰/۹۶۶۵
NIOSH 1003	۰/۱-۱۰۰	۲/۱۲	۱/۰۳	۱۰-۱۰۰	۱۴/۳	۰/۹۶۴۲
تری کلرو اتیلن						
NTD-PDMS	۰/۱-۱۰۰	۰/۹۷	۰/۴۲	۱-۴۰	۶/۱	۰/۹۷۰۸
NIOSH 1003	۰/۱-۱۰۰	۱/۳۱	۰/۵۵	۱۰-۸۰	۱۱/۷	۰/۹۵۶۷

**بحث:**

در این مطالعه عملکرد روش تله سوزنی حاوی جاذب پلی دیمتیل سیلوکسان جهت نمونه برداری و تعیین مقدار تترا کلرید کربن و تری کلرو اتیلن از دسته ترکیبات ارگانوهالوژن که مواجهات زیادی با این ترکیبات در محیط های صنعتی و زیستی وجود داشته و جزء ترکیبات سرطانزا می باشند (۲) مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر عوامل محیطی و پارامترهای تجزیه دستگاهی بر تعیین مقدار این ترکیبات مورد آزمون قرار گرفت. نتایج نیز با روش پیشنهادی NIOSH برای ترکیبات ارگانوهالوژن مورد مقایسه قرار گرفت. در مرحله نمونه برداری نقش دما و رطوبت نسبی بر راندمان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دما موجب کاهش راندمان استخراج در تکنیک مورد بررسی شده که این میزان کاهش در جذب، برای ترکیبی که دارای جرم مولی کمتر و فشار بخار بالاتر می باشد، بیشتر بوده است. این موضوع نشان می دهد فراریت ترکیبات در راندمان جذب آنها مؤثر می باشد. فشار بخار ترکیبات تحت تأثیر دما نیز می باشد و افزایش دما موجب افزایش فشار بخار و بموجب آن افزایش فراریت ترکیبات مختلف بوجود می آید. با این موضوع می توان دلیل کاهش راندمان عملکردی جاذب و نمونه بردار تله سوزنی در سطوح دمایی بالاتر را استدلال نمود. نتایج بدست آمده در این بخش از مطالعه منطبق با نتایجی است که گونگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ ارائه دادند (۱۶).

در نتایج بدست آمده مشخص شد افزایش رطوبت نسبی تأثیری جزئی در راندمان جذب آنالیت بر بستر جاذب داشته است، بواسطه اینکه ترکیبات مورد بررسی بشکل بخار بودند، دلیل کاهش در جذب آنالیت در رطوبت های بالاتر را برخی محققان رقابت با بخار آب در جذب بر بستر جاذب دانسته اند. جاذب PDMS قابلیت جذب گسترده وسیعی از ترکیبات آلی با قطبیت های مختلف را دارد. چون ترکیبات مورد مطالعه از دسته ترکیبات آلی قطبی بشمار می آیند نقش رقابتی بخار آب را می توان پذیرفت. دلیل دیگری که با تأثیر کاهشی رطوبت نسبی بر راندمان عملکردی جاذب و نمونه بردار تله سوزنی مرتبط می باشد، نقش رطوبت هوا در بهم چسبیدن ذرات جاذب و کاهش مساحت ویژه جذبی جاذب می باشد. این تأثیر برای درصدهای بالاتر رطوبت نسبی بیشتر بوده و موجب می شود

با بهم چسبیدن ذرات جاذب در داخل تله سوزنی، افت فشار نمونه بردار نیز افزایش یافته و در واحد زمان حجم هوای نمونه برداری و در نتیجه جرم جذب شده آنالیت کاهش یابد. این مسأله یکی از مشکل های تکنیک ریز استخراج تله سوزنی در رطوبت های نسبی بالاتر و نزدیک به اشباع می باشد. در بکارگیری نمونه بردار تله سوزنی جهت استخراج آنالیت هدف از فضای فوقانی ماتریس های مائی بخصوص زمانی که برای افزایش ضریب تفکیک از ماتریس مایع به فضای فوقانی به محلول حرارت داده می شود، کاهش مساحت جذبی جاذب و بالا رفتن افت فشار بحدی می باشد که ممکن است موجب انسداد مسیر و توقف نمونه برداری گردد. ولی در رطوبتهای زیر حد اشباع این مکانیسم می تواند اثر خود را در کاهش نسبی راندمان عملکرد نشان دهد که میزان کاهش نیز با افزایش درصد رطوبت نسبی افزایش می یابد. نتایج بدست آمده مطابق با نتایج گونگ می باشد (۱۶).

توانایی جاذب در نگهداری آنالیت های نمونه برداری شده یک مزیت مهم می باشد. این قابلیت زمانیکه مابین مراحل نمونه برداری و تعیین مقدار آنالیت فاصله زمانی وجود دارد حائز اهمیت بالایی می باشد. قابلیت نگهداری آنالیت های نمونه برداری شده به میزان ۹۵ درصد بعد از گذشت چهار روز نشان می دهد تله سوزنی حاوی جاذب PDMS توانایی نسبتاً خوبی در نگهداری آنالیت های مورد نظر داشته و این در حالی است که برخی از ترکیبات مورد مطالعه دارای فشار بخار بالایی بوده و فراریت نسبتاً بالایی داشته اند. نتایج نشان داد با افزایش فراریت ترکیب، از توانایی جاذب در نگهداشت ترکیبات آلاینده کاسته شده که در این شرایط تعیین مقدار آنالیت ها می باید در مدت زمان کمتری انجام پذیرد.

از پارامترهای تجزیه دستگاهی که مستقیماً بر عملکرد و عمر جاذب تأثیر دارد دما و زمان واجذب می باشد. 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 آنالیت های مورد مطالعه با خطای بیشتری همراه خواهد بود. هرچقدر مقدار این پارامترها بیشتر باشند، از طرفی واجذب آنالیت سریعتر و کاملتر بوده و از طرف دیگر عمر جاذب در اثر مواجهه با دماهای بالاتر در محفظه تزریق دستگاه GC کاسته شده و ساختار آن تخریب می گردد. بنابراین،

شرایط کاملاً مشابه انجام گرفت. دلیل بازیافت کمتر آنالیت در روش NIOSH نسبت به تکنیک تله سوزنی را می باید در مزیت های روش های ریز استخراج جستجو نمود. روش های ریز استخراج مبتنی بر جاذب جامد با حذف حلال، امکانی را فراهم می آورد تا بتوان بلافاصله بعد از مرحله نمونه برداری استخراج را بدون از دست دادن آنالیت انجام داد. ولی در روش پیشنهادی NIOSH بعد از نمونه برداری با جاذب جامد، آنالیت توسط حلال استخراج شده و سپس تجزیه و تعیین مقدار صورت می پذیرد. روش هایی که مبتنی بر استفاده از حلال هستند موجب از دست رفتن مقداری از آنالیت در مراحل استخراج می شوند چون هیچگاه استخراج با استفاده از حلال از بستر جاذب جامد بصورت کامل انجام نمی شود علاوه بر آن اینگونه روش ها در مراحل مختلف نمونه برداری و تعیین مقدار دارای مشکلات جانبی نیز می باشند. برای جلوگیری از تأثیر عوامل مداخله گر در نتیجه آزمایشات، حلال های مورد استفاده می باید با درصد خلوص بالا بوده که هزینه بالایی را برای تعیین مقدار ترکیبات مختلف ایجاد می نماید. اغلب حلال های مورد استفاده برای این منظور سمی بوده و پتانسیل آسیب زایی را در مواجهات کنترل نشده ایجاد می نمایند علاوه بر این مشکلات زیست محیطی برای دفع حلالها نیز از دیگر مشکلات این روشها می باشد. به همین دلیل، روش فعال و ریز استخراج تله سوزنی بر روش پیشنهادی NIOSH برتری داشته و توصیه می شود. نتایج این بخش از مطالعه با مطالعات کای و همکاران، یونگ و همکاران و لو و همکاران مطابقت دارد (۲۰-۱۷).

### نتیجه نهایی:

با توجه به نتایج بدست آمده از عملکرد روش نوین و رو به رشد تله سوزنی در نمونه برداری از هوا و بواسطه غیر تعادلی و فعال بودن این تکنیک و انطباق کامل با روش های تجزیه دستگاهی، می توان نتیجه گیری نمود که تکنیک تله سوزنی جهت پایش آلاینده های زیست محیطی و شغلی، روش مناسبی می باشد. این روش هزینه های اندازه گیری را تا حد زیادی کاهش داده، ضعف تکنیک های دیگر و بعضاً جدید را برطرف نموده و برای پایش های محیطی و شغلی پیشنهاد می گردد. نویسندگان این مقاله، کاربرد تکنیک تله سوزنی را به همراه جاذب تجاری پلی دی متیل سیلوکسان مورد بررسی قرار

می بایستی در جستجوی زمان و دمای بهینه ای بر آمد که از یک طرف مساحت مطلوب و عاری از خطایی را برای اندازه گیری دقیق فراهم نموده و از طرفی کمتر به جاذب آسیب برسد. نتایج بدست آمده در این بخش نشان داد جاذب دارای عملکرد تجزیه ای مطلوبی بوده و در دمای مناسبی واجذب کامل انجام می پذیرد. زمان بهینه برای رسیدن به واجذب کامل نیز زیاد نبوده و در مدت زمان کمی واجذب کامل در بخش تزریق دستگاه GC حاصل می شود.

در مطالعه مقایسه ای بشکل درون نمونه گیر، انحراف استاندارد نسبی نمونه برداری از ۵ سطح غلظت توسط نمونه بردار تله سوزنی نشاندهنده تکرارپذیر بودن روش می باشد. یکی از دلایل تکرار پذیر بودن تکنیک تله سوزنی و جاذب پیشنهادی در این مطالعه، نوع روش بارگذاری جاذب در داخل سوزن می باشد. یکی از روش های بارگذاری جاذب در تکنیک ریز استخراج تله سوزنی، مهار جاذب توسط چسب اپوکسی تأخیری است که توسط پاولیشین بکار گرفته شد (۱۴) در این روش بارگذاری به نسبت مساوی جاذب با چسب آمیخته شده و در داخل تله سوزنی بارگذاری می شود. از معایب این روش بارگذاری می توان به کاهش مساحت ویژه جذبی جاذب توسط چسب و ترکیبات زیاد مداخله کننده در ترکیب چسب اشاره نمود. تکرار پذیری این روش نیز پایین بوده و بعد از تهیه تله سوزنی به این روش و آماده سازی آن حتی پس از چند بار نمونه برداری و تجزیه همچنان کروماتوگرام بدست آمده دارای تعداد زیادی پیک حاصل از ترکیبات ناخواسته و مداخله گر بوده و بعضاً با ترکیب هدف همپوشانی داشته و مشکلات زیادی را فراهم می آورند اما در روش بکار گرفته در این مطالعه، جاذب بشکل خالص و بدون استفاده از ترکیبات و مواد دیگر توسط دو لایه پشم شیشه خالص با درجه تجزیه ای، مهار شده و مشکل وجود ترکیبات مداخله گر و کاهش مساحت ویژه جذبی برطرف می گردد. نتایج بدست آمده قابلیت تکرار پذیری بالاتری داشته و خصوصیات پیک بدست آمده از ترکیب هدف نیز مطلوب می باشد.

اعتبار سنجی تکنیک تله سوزنی حاوی جاذب PDMS از طریق مقایسه عملکرد آن با روش پیشنهادی NIOSH برای نمونه برداری از ترکیبات فرار ارگانوهالوژن انجام پذیرفت. نمونه برداری و تجزیه برای هر دو روش در

- the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta* 1997; 44: 2137-2143.
11. Koziel JA, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices. *Anal Chem* 2001;73:47-54.
  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. Harper M. Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Ann Occup Hyg* 1993; 37: 65-88.
  14. Wang A, Fang F, Pawliszyn J. Sampling and determination of volatile organic compounds with needle trap devices. *J Chromatogr A* 2005; 1072: 127-135.
  15. Lovkvist P, Jonsson JA. Capacity of sampling and preconcentration columns with a low number of theoretical plates. *Anal Chem* 1987; 59: 818-821.
  16. Gong Y, Eom IY, Lou DW. Development and application of needle trap device for time-weighted average diffusive sampling. *Anal Chem* 2008; 80: 7275-7282.
  17. 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.
  18. Eom IY, Tugulea AM, Pawliszyn J. Development and application of needle trap devices. *J Chromatogr A* 2008; 1196-1197: 3-9.
  19. Eom IY, Niri VH, Pawliszyn J. Development of a syringe pump assisted dynamic headspace sampling technique for needle trap device. *J Chromatogr A* 2008;1196-1197: 10-14.
  20. Lou DW, 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.
- دادند و برای مطالعات تکمیلی عملکرد جاذب های نوین نانوساختار را در کاربرد با این تکنیک توصیه می نمایند.
- منابع :**
1. Dewulf J, Langenhove HV, Wittmann G. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends Anal Chem* 2002; 21: 637.
  2. Agents classified by the IARC monographs. 2013;Vol 1: 106. Available from:[http://monographs.iarc.fr/-ENG/ Classification/Classifications-AlphaOrder.pdf](http://monographs.iarc.fr/-ENG/Classification/Classifications-AlphaOrder.pdf)
  3. NIOSH manual of analytical methods. Issue3. Method hydrocarbons, halogenated (method 1003). 4th ed. Washington DC: DHHS (NIOSH) 2003.
  4. Gorecki T, Pawliszyn J. Effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction, part 1. theoretical consideration. *Analyst* 1997; 122: 1079-1086.
  5. Lord HL, Zhan W, Pawliszyn J. Fundamentals and applications of needle trap devices: a critical review. *Anal Chem Acta* 2010; 677: 3-18.
  6. Prikry P, Kubinec R, Jurdakova H. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in aqueous samples. *Chromatographia* 2006; 64: 65-70.
  7. Brown MA, Miller S, Emmert GL. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Anal Chim Acta* 2007; 592: 154-161.
  8. Valcarcel M, Cardenas S, Simonet BM. Carbon nanostructures as sorbent material in analytical processes. *Trends Anal Chem* 2008; 27: 34-43.
  9. Murphy GE. Reduced solvent solid phase extraction. United States Patent 1996; 5:565,622.
  10. McComb ME, Oleschuk RD, Giller HD. Microextraction of volatile organic compounds using



*Original Article***Application of Needle Trap Device Packed with Polydimethylsiloxane for Determination of Carbon Tetrachloride and Trichloroethylene in Air**

M. Heidari, Ph.D.<sup>\*</sup>; A. Bahrami, Ph.D.<sup>\*\*</sup>; A. Ghiasvand, Ph.D.<sup>\*\*\*</sup>  
F. Ghorbani Shahna, Ph.D.<sup>\*\*\*\*</sup>; A.R. Soltanian, Ph.D.<sup>\*\*\*\*\*</sup>; M. Rafieiemam, M.Sc.<sup>\*\*\*\*\*</sup>

Received: 24.8.2013

Accepted: 4.2.2014

**Abstract**

**Introduction & Objective:** The use of modern microextraction techniques for determination and evaluation of pollutants is progressively increasing nowadays. Needle trap microextraction (NTME) technique has privileges compared to the other techniques for sampling occupational and environmental pollutants from air. In this study the application of NTD technique packed with polydimethylsiloxane as sorbent for determination of two organohalogen compounds (carbon tetrachloride and trichloroethylene) was investigated.

**Material & Methods:** In this experimental study NTDs were prepared with the same length of proposed sorbent and used after calibration of sampling pump. The parameters related to performance of NTD and proposed sorbent including temperature and relative humidity, sampling storage time and breakthrough volume were investigated. In analytical performances, the capability of NTD on time and temperature of desorption also carryover of analytes were assessed. Finally, the results for NTD microextraction were compared to the NIOSH 1003 method.

**Results:** Results have shown that, temperature and relative humidity had effects on the performance of NTD and its sorbent, and NTD contained PDMS showed better performance in the lower temperature and relative humidity at the range of assessment. The performance of NTD and its sorbent for storage of sampled analytes was more than 95% of analytes mass after 4 days of sampling. The proposed technique also showed a good performance for desorption parameters and desorption temperature and time was 290°C and 4 minutes, respectively. After desorption, the carryover was also investigated and measured as 4 min. Relative standard deviation (RSD) for repeatability of method for NTD from different concentration levels of 1-250 µg/L were 4.1-7.5%.

**Conclusions:** The NTD technique as an active sampling method with high enrichment factor showed a good performance for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. The low cost and rapid determination of compounds makes NTD a proper technique for indoor and outdoor monitoring of air pollution.

(*Sci J Hamadan Univ Med Sci 2014; 21 (1): 32-40*)

**Keywords:** Carbon Tetrachloride / Dimethyl polysiloxanes / Needle Trap Technique  
Trichloroethylene

\* Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Health  
Guilan University of Medical Sciences & Health Services, Rasht, Iran. (heidari@gums.ac.ir)

\*\* Professor, Department of Occupational Health, School of Health  
Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

\*\*\* Professor, Department of Chemistry, School of Science  
Lorestan University, Khoramabad, Iran.

\*\*\*\* Associate Professor, Department of Occupational Health, School of Health  
Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

\*\*\*\*\* Assistant Professor, Department of Biostatistics & Epidemiology, School of Health  
Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

\*\*\*\*\* M.Sc. in HSE, Sciences & Research Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.