

توسعه روش ریز استخراج فاز جامد برای تعیین تتراکلرید کربن و کلروفرم در هوا به روش گاز کروماتوگراف-طیف‌بین جرمی

محمد جواد زارع سخویدی^۱، عبدالرحمان بهرامی^{۲*}، علیرضا غیاثوند^۳

^۱ استادیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد، ایران

^۲ استاد، گروه مهندسی، بهداشت حرفه‌ای، قطب علمی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات

علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی، همدان، ایران

^۳ استاد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

* نویسنده مسئول: عبدالرحمان بهرامی، استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، قطب

علمی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم

پزشکی، همدان، ایران. ایمیل: bahrami@umsha.ac.ir

DOI: 10.21859/johe-03013

چکیده

مقدمه: در این پژوهش روش ریز استخراج فاز برای نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن و کلروفرم هوا توسعه و تأثیر پارامترهای محیطی بر روی عملکرد آن مطالعه گردیده است.

روش کار: به این منظور اطاقک استاندارد در آزمایشگاه ساخته شده و نمونه‌برداری از غلظت آنالیت‌ها در اطاقک با روش ریز استخراج فاز جامد انجام گرفت سپس شرایط بهینه استخراج و نمونه‌برداری تعیین و با روش نمونه‌برداری استاندارد (NIOSH-1003) مقایسه گردید نمونه‌ها با دستگاه گاز کروماتوگرافی-طیف‌بین جرمی تجزیه گردید.

یافته‌ها: بررسی‌های مربوط به انتخاب فیبر نشان داد که فیبر CAR/PDMS خاصیت جذب بالاتری نسبت به سایر فیبرهای مورد مطالعه بوده و نتایج نشان داد که تفاوت معنی‌داری در نرخ نمونه‌برداری با دماهای مختلف (۲۰°C تا ۳۰°C) و سرعت‌های ۲ تا ۵۰ سانتیمتر بر ثانیه وجود ندارد اما رطوبت نسبی بر نرخ نمونه‌برداری تأثیر می‌گذارد همچنین نمونه‌های تهیه شده را به مدت ۳ روز در یخچال می‌توان نگهداری نمود. ضریب همبستگی بین اندازه‌گیری با زغال فعال و روش ریز استخراج فاز جامد برای کلروفرم و تتراکلرید کربن به ترتیب برابر با ۰/۹۹ و ۰/۹۸ بوده و انحراف معیار نسبی تکرارپذیری بین فیبرها به صورت هفتگی جهت کلروفرم و تتراکلرید کربن به ترتیب برابر با ۱۳/۶ و ۱۲/۸ تعیین گردید.

نتیجه‌گیری: این پژوهش نشان داد که نمونه‌برداری به روش ریز استخراج فاز جامد دارای حساسیت بالاتر در مقایسه با روش (NIOSH-1003) بوده و با استفاده از فیبر CAR/PDMS می‌توان مقدار میانگین مواجهه ۸ ساعته را جهت کلروفرم و تتراکلرید کربن به روش غیرفعال تعیین نمود.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۶/۰۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۰۶/۰۵

واژگان کلیدی:

ریز استخراج فاز جامد

هوا

روش غیرفعال

تتراکلرید کربن

کلروفرم

گاز کروماتوگراف-طیف‌بین جرمی

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

مقدمه

و تجزیه تتراکلرید کربن و کلروفرم شماره ۱۰۰۳، ایستیتوی ملی ایمنی و بهداشت حرفه‌ای آمریکا (NIOSH) می‌باشد که بر اساس نمونه‌برداری با زغال فعال و تجزیه به روش گاز کروماتوگرافی می‌باشد این روش بر اساس استفاده دی سولفید کربن جهت بازیافت آلاینده شده و باعث تماس فرد آزمایشگر با ترکیبات شیمیایی در آزمایشگاه شده علاوه بر این مقادیر اندک از محلول بازیافت (در حدود میکرو لیتر) تجزیه شده که باعث کاهش حساسیت روش تجزیه می‌گردد [۵].

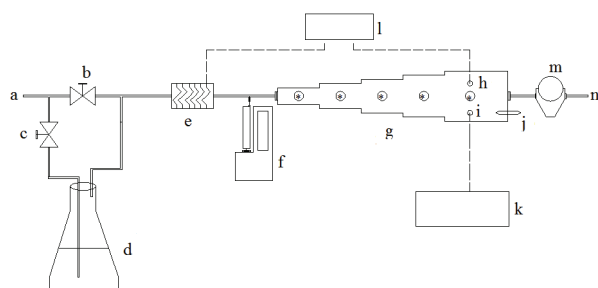
روش میکرو استخراج فاز جامد اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط پاولیزسین ارائه گردید این روش به دلیل حساسیت بالا در همه علوم مرتبط با اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی کاربرد فراوانی پیدا نموده است مطالعات انجام شده بیشتر در خصوص استخراج ترکیبات فرار از ترکیبات مایعی است [۶].

تتراکلرید کربن و کلروفرم از هیدروکربن‌های هالوژنه فرار بوده که کاربرد گسترده صنعت دارند تتراکلرید کربن در صنایع شیمیایی به عنوان یک ماده حد واسط در تولید هالوژن کربن‌ها تولید نایلون و پلاستیک تهیه حشره‌کش‌ها و چربی زدایی از فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد. از زمان پی بردن به تأثیرات سوء این ماده بر لایه ازن تلاش‌های در جهت کاهش استفاده از این ماده و مواد جایگزین مطرح شده است با این وجود بر اساس قوانین موجود مجوزهای مبنی بر تولید و استفاده از این ترکیب در کشورهای در حال توسعه وجود دارد [۱، ۲].

تتراکلرید کربن بر روی کلیه و کبد اثر گذاشته و تماس حاد باعث تأثیر بر سیستم اعصاب مرکزی و عوارض گوارشی می‌گردد [۳، ۴]. مهم‌ترین روش ارائه شده جهت نمونه‌برداری

محل‌های نمونه‌برداری جهت نمونه‌برداری با زغال فعال و مقایسه با روش ریز استخراج فاز جامد در همان قسمت بالای اطاقک تعبیه‌شده و سپس شرایط بهینه استخراج و نمونه‌برداری بر روی نوع فیبر، روش نمونه‌برداری، دمای بازیافت در بخش تزریق، زمان بازیافت مدت و سرعت جریان هوا انجام پذیرفت.

تأثیر پارامترهای محیطی همچون دما، رطوبت و سرعت هوا بر نرخ نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن و کلروفرم در غلظت ۱۰ قسمت در میلیون در داخل اطاقک استاندارد مورد بررسی قرار گرفت دما در دامنه ۱۰ درجه سانتی‌گراد (از ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد در سه سطح)، رطوبت نسبی در سه سطح (۳۰، ۵۰ و ۸۰ درصد) و سرعت در شرایط استاتیک از ۰ تا ۵٪ متر بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از دامنه دمایی ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد به این دلیل بوده که دمای اکثر محیط‌های کاری در این دامنه قرار دارد (تصویر ۱).



تصویر ۱: سیستم تست دینامیکی بر اساس روش تزریق با سرنگ پمپ: a: ورودی هوا b: شیرتنظیم ورود هوا بدون عبور از سیستم رطوبت زنی c: شیربای پاس عبور هوا از سیستم رطوبت زنی d: سیستم تولید رطوبت e: سیستم کوپل گرمایشی f: پمپ تزریق سرنگ g: محفظه تولید اتمسفر و نمونه‌برداری h: پورت قرارگیری سنسور دما i: پورت قرارگیری سنسور رطوبت j: محل قرارگیری زغال فعال k: رطوبت سنج l: سیستم کنترل دما m: گازمترخشک n: به سمت هود.

جهت انتخاب نوع فیبر از سه نوع فیبر PDM (Poly Dimethyl siloxane carboxen)، CAR/PDMS 7 SL و PDMS /DVB 6SM ساخت شرکت سلیکو (SUPELCO) استفاده گردید.

از دستگاه گاز کروماتوگراف طیف‌بین جرمی مدل 3800-CP شرکت واریان جهت تجزیه ترکیب در روش ریز استخراج فاز جامد استفاده شد. جهت جداسازی ترکیبات از ستون ۶۰ متری VOCOL با قطری داخلی ۰/۲۵ میلی متر استفاده گردید (Supelco, Bellefonte, USA) و تعیین سطح پیک در کروماتوگرام با نرم‌افزار Varian Workstation انجام پذیرفت.

۷] مطالعاتی نیز بر روی قابلیت کاربرد آن در نمونه‌برداری و تجزیه ترکیبات بی‌هوشی آور، هیدرو کربن‌های فرار، سموم ارگانوفسفات و ۲ کلروفل در هوا ارائه‌شده است ارائه روش‌های جدید با روش میکرو استخراج فاز جامد باعث می‌گردد که ضمن افزایش حساسیت روش‌های جدید، مقادیر اندک ترکیبات فراز نیز تعیین گردد تا در صورت کاهش حد مجاز مواجهه شغلی بتوان روش‌های جدید را جایگزین نمود [۸-۱۵]. بر اساس مطالعات انجام‌شده با استفاده از روش میکرو استخراج فاز جامد می‌توان به مدت ۸ ساعت از هوای محیط کار جهت تعیین غلظت آلاینده‌ها نمونه تهیه نموده [۸-۱۵] و میانگین مواجهه ۸ ساعت مواجهه را جهت فرد شاغل تعیین نمود مزایای این روش در مقایسه با روش فعال نمونه‌برداری، عدم مزاحمت جهت کارگر در زمان نمونه‌برداری و نیز عدم استفاده از پمپ نمونه‌برداری است که استفاده از آن علاوه بر پرداخت هزینه بالا و نیاز به شارژ و کالیبراسیون مداوم، باعث عدم تمرکز وی در کارهایی است که نیاز به دقت داشته و برای کارگر مزاحمت ایجاد می‌نماید. کاربرد روش‌های میکرو استخراج در بهداشت حرفه‌ای باعث می‌گردد که در محیط‌های کاری که مقدار غلظت بسیار ناچیز بوده و حتی در هوای محیط زندگی بتوان مقدار و نوع آلاینده را در هوا تعیین نمود.

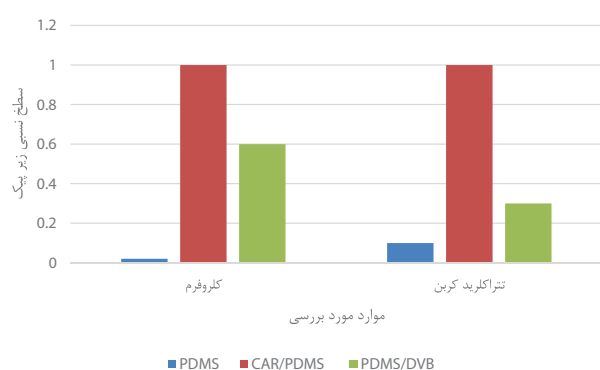
بر اساس اطلاعات به دست آمده تاکنون تحقیقات مستقلی در خصوص بررسی اندازه‌گیری تتراکلرید کربن و کلروفرم به روش ریز استخراج فاز جامد انجام نشده است لذا در مطالعه حاضر با استفاده از روش میکرو استخراج فاز جامد روش نمونه‌برداری از کلروفرم و تترا کلرید کربن و تجزیه با دستگاه گاز کروماتوگرافی - طیف‌بین جرمی ارائه گردیده است.

روش کار

در این مطالعه جهت تهیه غلظت‌های تتراکلرید کربن و کلروفرم اطاقک اتمسفر استاندارد طراحی و ساخته شد (تصویر شماره ۱) در این اطاقک آنالیز مورد نظر با استفاده از یک سرنگ پمپ به داخل هوای عبوری به داخل محفظه تزریق‌شده سطح مقطع عبور جریان در طی ۴ مرحله ترتیب کوچک‌تر شده بنابراین با عبور دبی ثابت سرعت عبوری جریان افزایش یافته و در سیستم مذکور از یک بطری گازشوی جهت تولید و کنترل رطوبت استفاده گردید و با استفاده از یک لامپ و تولید حرارت دمای داخل اطاقک تغییر و تنظیم گردید. در قسمت بالای اطاقک سپتومهای وجود داشته که با روش SPME عمل نمونه‌برداری انجام گرفت همچنین

یافته‌ها

فیبرهای مورد استفاده در این مطالعه بر طبق توصیه‌های سازنده، در شرایط مناسب دمایی و زمانی درون بخش تزریق دستگاه گاز کروماتوگرافی قرار داده تا هر گونه آلاینده جذب شده بر روی آن‌ها در طی فرایند حمل‌ونقل و نگهداری حذف گردد. نتایج مربوطه به نمونه‌برداری با تغییر نوع فیبر در روش استخراج ریز استخراج فاز جامد در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داده که فیبر CAR/PDMS دارای مساحت بالاتر از سایر فیبرها می‌باشد. بنابراین فیبر مورد نظر جهت نمونه‌برداری انتخاب گردید. شرایط دمایی و جذب در بخش تزریق دستگاه آنالیز و در سه حالت دمایی ۲۰۰ تا ۲۸۰ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان داد که تفاوت معنی‌داری در استخراج آلاینده‌ها در دماهای فوق وجود ندارد (تصویر ۲).



تصویر ۲: حساسیت فیبرهای مورد مطالعه در جذب تتراکلرید کربن و کلروفرم با نمونه‌برداری از روش ریز استخراج فاز جامد

نمونه‌های تهیه‌شده از لحاظ میزان باقی‌مانده مواد روی فیبر (carry over) بعد از تزریق نیز مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که در شرایط واجذب ۲ دقیقه و دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، هیچ ترکیبی بر روی فیبر باقی نمی‌ماند. در نمونه‌برداری با روش ریز استخراج فاز جامد از دو حالت در شرایطی که سوزن ریز استخراج فاز جامد خارج از سرپوش بوده (Exposed) و در شرایطی که داخل سرپوش یا غلاف (Retracted) عمل نمونه‌برداری انجام گرفت در شرایطی که ریز استخراج فاز جامد خارج از سرپوش بود زمان رسیدن به تعادل به ۳۰ دقیقه می‌رسید و تهیه نمونه‌های طولانی مدت با آن امکان‌پذیر نبود اما شرایطی که ریز استخراج فاز جامد داخل سرپوش قرار داشت نمونه‌برداری در زمانه‌ای طولانی (بیش از ۴۰۰ دقیقه) امکان‌پذیر بوده و محاسبه میانگین مواجهه وزنی ۸ ساعته (TWA) در محیط کار با آن وجود دارد (تصویر ۳).

نمونه‌برداری همزمان برای مقایسه کارایی روش مبتنی بر ریز استخراج فاز جامد و روش استاندارد موجود NIOSH-1003 برای اندازه‌گیری و تعیین مقدار ترکیبات مورد مطالعه در اتاقک اتمسفر استاندارد صورت پذیرفت.

روش NIOSH-1003 مبتنی بر نمونه‌برداری از آلاینده با استفاده از لوله زغال فعال آنگاه استخراج با حلال دی سولفید کربن و آنالیز با کروماتوگرافی گازی می‌باشد [۵] که از دستگاه گاز کروماتوگرافی (4600 Unicam) مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی (FID) استفاده و جهت جداسازی ترکیبات از ستون انباشته با ابعاد (۱ × ۱ × ۱/۵ mm i.d) انباشته‌شده با ۱۰٪ PEG Chromosorb W-AW با مش ۱۰۰-۱۲۰ استفاده گردید. عمل جداسازی آلاینده‌ها و ایجاد شرایط بهینه به صورت جداگانه برای هر کدام از ترکیبات تتراکلریدکربن و کلروفرم انجام پذیرفت جهت جداسازی تتراکلریدکربن برنامه‌ریزی دمای اولیه °C ۱۲۰ به مدت ۱ دقیقه سپس افزایش با نرخ °C/min ۱۰ تا دمای نهایی °C ۱۶۰ و جهت جداسازی کلروفرم برنامه‌ریزی دمای اولیه °C ۶۵ به مدت ۱ دقیقه سپس افزایش با نرخ °C/min ۱۰ تا دمای نهایی °C ۱۵۵ در دستگاه تنظیم گردید. نمونه‌های استاندارد کاربردی جهت تجزیه به روش ریز استخراج فاز جامد از حدود ۰/۵ تا ۱۰۰ µg/ml در ۱- بوتانول تهیه گردید و نمونه‌های استاندارد کاربردی جهت تجزیه به روش NIOSH-1003 با دی سولفید کربن و در همین محدوده تهیه گردید. برای محاسبه غلظت آلاینده در هوا با روش ریز استخراج فاز جامد از قانون اول فیکس استفاده گردید.

$$C = \frac{nL}{Dg \cdot A \cdot t} \text{ یا } n = \frac{Dg \cdot A}{L} \cdot C \cdot t$$

C: غلظت آلاینده در هوا بر حسب نانوگرم در سانتیمترمکعب

n: مقدار غلظت آلاینده در فیبر بر حسب نانوگرم

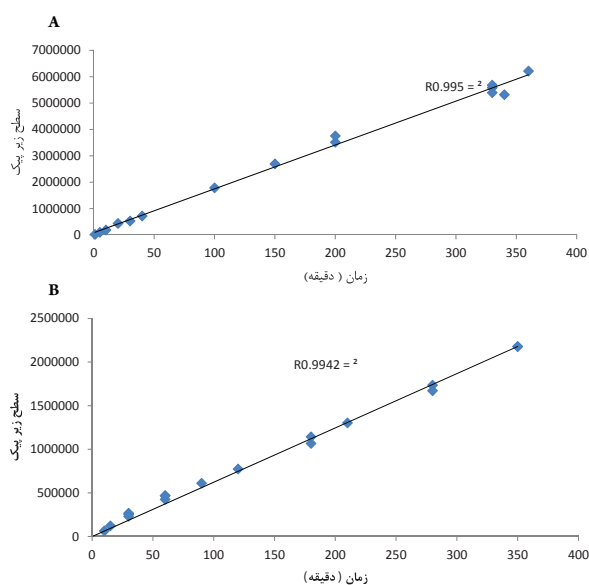
L: طول فیبر بر حسب سانتیمتر

A: سطح مقطع فیبر بر حسب سانتیمترمربع

t: زمان نمونه‌برداری بر حسب دقیقه

Dg: ضریب انتشار آلاینده در هوا بر حسب سانتیمترمربع در دقیقه که ضریب انتشار تتراکلریدکربن و کلروفرم به ترتیب برابر با ۰/۰۶۷۲ و ۰/۰۸۸ سانتیمترمربع در دقیقه تعیین گردید. دقت اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دو معیار تکرارپذیری بین فیبر و تکرارپذیری تک فیبر انجام گرفت و برای بیان دقت از شاخص انحراف معیار نسبی استفاده گردید. برای تعیین تکرارپذیری تک فیبر و تکرارپذیری بین فیبر از ۶ اندازه‌گیری در شرایط کاملاً یکسان استفاده گردید. آنالیزهای آماری با استفاده از نرم‌افزار 16-SPSS انجام پذیرفت

که دما تأثیر چندانی بر روی نرخ نمونه‌برداری ترکیبات مورد بررسی ندارد (جدول ۱) همچنین با افزایش رطوبت نرخ نمونه‌برداری کاهش یافته و مقادیر اندازه‌گیری شده در سه سطح رطوبت (۳۰، ۵۰ و ۸۰ درصد) باهم تفاوت معنی‌داری داشتند. (جدول شماره ۲) اندازه‌گیری و نرخ نمونه‌برداری در سرعت‌های مختلف نشان داد که در دامنه صفر تا ۰/۵ سانتی متر بر ثانیه، جریان هوا تأثیری بر نرخ نمونه‌برداری ندارد. تأثیر زمان نگهداری بر روی میزان بازیافت آنالیت‌های مورد مطالعه در شرایط مختلف نگهداری مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیر زمان ماندگاری، سه حالت مختلف شامل: الف) نگهداری در دمای معمولی (آزمایشگاه در دامنه ۱۸ تا ۲۱ درجه سانتی‌گراد) و بدون سیتوم، ب) نگهداری در دمای یخچال با سیتوم (۴ درجه سانتی‌گراد) ج) نگهداری در یخچال بدون سیتوم مورد بررسی قرار گرفت. (تصویر شماره ۴) نتایج مربوط به نگهداری نمونه در مقایسه با روش جاذب سطح نشان داد که نمونه‌های تهیه‌شده از تتراکلرید کربن و کلروفرم را به مدت ۴ روز در یخچال و در ظرف سرپوش دار می‌توان نگهداری نمود در حالیکه نمونه‌های تهیه‌شده با روش جاذب سطحی بر اساس روش شماره ۱۰۰۳، NIOSH تا مدت ۳۰ روز در دمای اتاق قابل نگهداری هستند (جدول ۱ و ۲).



تصویر ۳: پروفایل جذبی کلروفرم (A) و تتراکلرید کربن (B) بر روی فیبر CAR/PDMS

تأثیر پارامترهای محیطی همچون دما، رطوبت و سرعت هوا بر نرخ نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن و کلروفرم در داخل اتاقک استاندارد مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داده

جدول ۱: تأثیر دمای واجذب در بخش تزریق بر روی بازیافت کلروفرم و تتراکلرید کربن (بر حسب سطح زیر پیک) از نمونه‌های اخذ شده در شرایط استاتیک توسط فیبر ۷۵μm CAR/PDMS در حالت نمونه‌برداری Exposed					
ماده	کلروفرم		تتراکلرید کربن		
دما (C°)	۲۰۰	۲۴۰	۲۸۰	۲۰۰	۲۴۰
میانگین	۵۱۴۷۵	۵۳۴۱۶	۵۱۸۵۸	۳۳۶۸۹	۳۴۱۸۲
انحراف معیار	۱۴۰۳	۱۸۳۲	۲۶۵۸	۸۵۲	۵۲۱
ضریب تغییرات	۲/۷۳	۳/۴۳	۵/۱۳	۲/۵۳	۱/۵۳
P-Value	۰/۲۶		۰/۲۲		

جدول ۲: تأثیر رطوبت نسبی (درصد) بر روی مقادیر نرخ نمونه‌برداری در نمونه‌برداری با استفاده از فیبر CAR/PDMS (مقادیر مرتبط با نرخ نمونه‌برداری در ۱۰۰۰ ضرب شده است)					
ماده	رطوبت	میانگین	انحراف معیار	حداکثر	حداقل
کلروفرم	۳۰	۶/۷۲	۰/۳۲۰	۷/۰۲	۶/۴۳
	۵۰	۵/۹۱	۰/۱۳۳	۶/۰۱	۵/۷۶
	۸۰	۴/۱۰	۰/۳۳۱	۴/۴۸	۳/۸۸
تتراکلرید کربن	۳۰	۶/۷۵	۰/۲۶۰	۷/۰۲	۶/۵۰
	۵۰	۶/۲۱	۰/۴۱۵	۶/۶۷	۵/۸۸
	۸۰	۵/۷۱	۰/۴۰۲	۶/۱۷	۵/۴۵

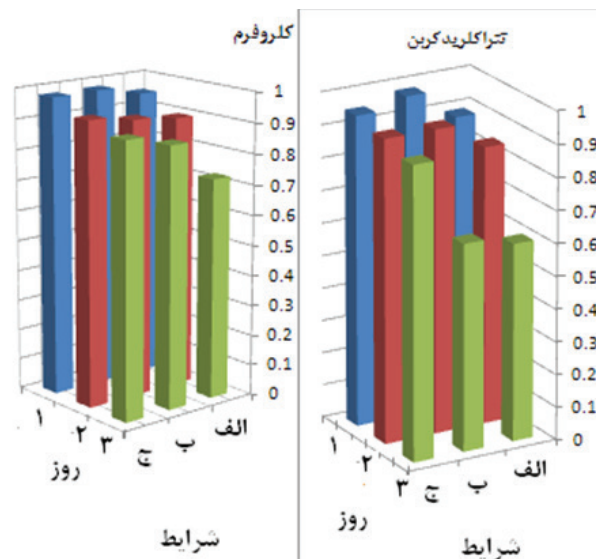
جدول ۳: مقادیر تکرارپذیری، حد تشخیص کمی، تکرارپذیری بین فیبر و زمان پاسخ نمونه‌برداری ریز استخراج فاز جامد با فیبر CAR/PDMS در حالت ۰/۵ سانتیمتر درسوزن برای ترکیبات هالوژنه مورد مطالعه (۲-کلروفتول، کلروبنزن، تتراکلرید کربن و کلروفرم)						
ماده	نرخ انتشار	طول انتشار (سانتیمتر)	زمان پاسخ (ثانیه)	حد تشخیص (ppbv)	تکرارپذیری (درصد)	تکرار بین فیبر (درصد)
کلروفرم	۰/۰۸۸	۰/۵	۱/۴	۴/۱	۴/۲	۱۳/۶
تتراکلرید کربن	۰/۰۶۷۲	۰/۵	۱/۸۶	۵	۴/۸	۱۲/۸

۰/۹۹ و ۰/۹۸ و خطای استاندارد نیز به ترتیب برابر با ۱/۳۴ و ۰/۹۴ محاسبه گردید (جدول ۳).

بحث

مطالعه حاضر نشان داد که با استفاده از فیبر CAR/PDMS می‌توان جهت نمونه‌برداری از تتراکلرید کربن و کلروفرم استفاده نمود. نمونه‌برداری بایستی در شرایطی انجام پذیرد که فیبر داخل غلاف بوده در زمان طولانی به تعادل برسد و با آن بتوان مقدار میانگین مواجهه ۸ ساعته را تعیین نمود. فیبر CAR/PDMS دارای حساسیت بالایی نسبت به سایر فیبرها می‌باشد و قابلیت جذب بالاتر آلاینده می‌باشد نتایج مطالعه فوق با سایر مطالعات پژوهشگران در خصوص نمونه‌برداری از آلاینده‌های هوا یکسان می‌باشد (۱۳-۱۱، ۸). علت ظرفیت بسیار بالای فیبرهای کربوکسن را می‌توان در نوع ساختار آن‌ها بیان کرد. CAR/PDMS اصولاً جاذبی است که برای نمونه‌برداری از گازها و عموماً ترکیبات با وزن مولکولی 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 [۱۶]. 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 مترمربع بر گرم) بوده و اولین بار در سال ۱۹۹۷ برای استخراج مولکول‌های بسیار فرار با وزن مولکول بسیار پایین از محلول‌های مائی طراحی و ارائه گردید [۱۷].

با بررسی دما و زمان مناسب برای واجذب در بخش تزریق هیچ‌گونه آلاینده‌ای پس از تزریق مشاهده نشده و در واقع شرایط واجذب کامل انجام گرفته است. دامنه دمایی ۲۰۰ تا ۲۸۰ درجه سانتی گراد (در سه سطح) و دامنه زمانی ۱ تا دو دقیقه (بر اساس موارد موجود در سایر متون مشابه در سه سطح) برای بررسی انتخاب گردید. نتایج بررسی نشان داد که در هیچ‌کدام از این



تصویر ۴: میزان نسبی بازیافت تتراکلرید کربن و کلروفرم از روی فیبر CAR/PDMS در زمان‌ها و شرایط مختلف نگهداری (محور عمودی بیانگر میزان درصد بازیافت می‌باشد). الف) دمای محیط بدون سیتوم. ب) دمای محیط با سیتوم. ج) یخچال با سیتوم

برای بررسی تکرارپذیری بین فیبر در موارد مختلف از ۵ فیبر CAR/PDMS مختلف استفاده گردید. نمونه‌برداری از ترکیبات مورد نظر با استفاده از این فیبرها در شرایط کاملاً یکسان صورت پذیرفت. نتایج مربوط به تکرارپذیری بین فیبر به صورت درصد انحراف معیار نسبی در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. مقدار انحراف معیار نسبی (RSD) تکرارپذیری بین فیبرها به صورت هفتگی جهت کلروفرم و تتراکلرید کربن به ترتیب برابر با ۱۳/۶ و ۱۲/۸ درصد تعیین گردید (تصویر ۴).

برای تعیین صحت نتایج به دست آمده توسط روش ریز استخراج فاز جامد، نمونه‌برداری همزمان با استفاده از ریز استخراج فاز جامد و زغال فعال بر اساس روش NIOSH ۱۰۰۳ برای هر ترکیب در اتاقک اتمسفر استاندارد در دامنه ۰/۵ تا ۱۰۰ قسمت در میلیون انجام پذیرفت. هر سری از نمونه‌ها در شرایط غلظت یکسان تهیه شده. و پس از تجزیه، ضریب همبستگی بین اندازه‌گیری با زغال فعال و روش ریز استخراج فاز جامد برای کلروفرم و تتراکلرید کربن به ترتیب برابر با

زمان‌ها و دماها تفاوت معنی‌داری میان نتایج مشاهده نگردید و در واقع می‌توان از لحاظ آماری مقادیر استخراج آنالیت از فیبرها را یکسان قلمداد کرد. مطالعه بر روی واجذب ترکیبات سولفور از روی فیبر ریز استخراج فاز جامد نشان داده است که در صورتی که دما به حد کافی بالا باشد، زمان ماند فیبر در بخش تزریق (در بازه ۶۰ ثانیه تا ۱۲۰ ثانیه) اهمیت چندانی ندارد. مطالعه‌ای دیگر در بررسی کاربرد این روش برای اندازه‌گیری آمین‌ها در هوا بیان کرده است که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بخش تزریق و تغییر زمان، تأثیر چندانی بر روی میزان بازیافت نداشته و زمان در حدود ۱۲۰ ثانیه برای تمام ترکیبات مناسب می‌باشد [۱۸].

در نمونه‌برداری با روش ریز استخراج فاز جامد در شرایطی که سوزن غلاف بیرون باشد شرایط تعادلی سریعاً انجام‌شده و امکان نمونه‌برداری طولانی مدت جهت کارگران که هشت ساعت در محیط کار اشتغال دارند وجود نخواهد داشت لذا از شرایط نمونه‌برداری با فیبر در غلاف (Retracted condition) استفاده می‌گردد که زمان رسیدن به تعادل طولانی بوده نتیجه فوق در مطالعات از آلاینده‌های دیگر نیز توصیه شده است. شیوه در سوزن جهت نمونه‌برداری باعث کاهش سطح انتشار، افزایش مسیر انتشار و کاهش نرخ انتشار می‌گردد در مطالعه تای و همچنین تحقیق زارع و همکاران شیوه در سوزن جهت نمونه‌برداری از والرال‌دئید، فورفورال و اتیلن اکساید ترکیبات بی‌هوشی آور پیشنهاد شده است [۱۲، ۱۳، ۱۹، ۲۰]. استفاده از این روش باعث می‌گردد که تغییرات محیطی دما و سرعت جریان هوا با اثرات مستمری بر نرخ نمونه‌برداری نداشته باشد ولی تأثیر رطوبت غیرقابل اجتناب بوده و افزایش رطوبت باعث کاهش نرخ نمونه‌برداری می‌گردد.

ریز استخراج فاز جامد در هر دو حالت در تماس (سوزن غلاف بیرون باشد) و در شرایط فیبر در غلاف به عنوان یک نمونه‌برداری غیرفعال (پسیو) عمل می‌نماید. اما آنچه در شرایط فیبر در غلاف می‌توان به قابلیت‌های دیگر ریز استخراج فاز جامد افزود این است که با افزایش مسیر انتشار و همچنین کاهش سطح موجود برای پدیده انتشار و بر اساس قانون اول انتشار فیک می‌توان نرخ انتشار آنالیت را کاهش داد و بنابراین زمان رسیدن فیبر به حالت اشباع را کاهش داد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که تغییر دما در دامنه ۱۰ درجه سانتی‌گراد تنها تأثیر معنی‌داری بر روی نرخ

نمونه‌برداری کلروفرم دارد. بررسی دقیق‌تر نتایج مربوط به نرخ نمونه‌برداری کلروفرم نشان می‌دهد که این تفاوت مربوط به نرخ نمونه‌برداری در دماهای ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و به عبارتی تفاوت دمایی ± 5 درجه سانتی‌گراد (بین ۲۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد و بین ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد) تأثیر معنی‌داری بر روی نرخ نمونه‌برداری این ترکیبات نیز ندارد.

در این مطالعه مشخص گردید که افزایش رطوبت نسبی هوا می‌تواند به طور معنی‌داری باعث کاهش نرخ نمونه‌برداری نمونه بردار ریز استخراج فاز جامد و در نتیجه کاهش جرم آنالیت نمونه‌برداری شده گردد. هر چند جاذب CAR/PDMS به طور معمول یک جاذب آب گریز مطرح شده است اما مطالعات متعددی نشان داده است که مولکول‌های آب با کاهش سطوح جذبی در این جاذب می‌توانند باعث کاهش قابلیت جذب سطحی آن گردند. همچنین مولکول‌های آب با ایجاد رقابت در سطوح فعال همچنین باعث کاهش نمونه‌برداری ترکیبات مورد نظر می‌گردند [۲۱].

نتایج پژوهش حاضر در زمینه نگهداری نمونه‌های ریز استخراج فاز جامد برای ترکیبات مورد مطالعه در شرایط مختلف نشان داد که این شیوه نمونه‌برداری در مقایسه با روش‌های مبتنی بر لوله‌های جاذب (به طور نمونه روش NIOSH) دارای نقاط ضعف می‌باشد. نمونه‌های تهیه‌شده با لوله زغال فعال را می‌توان به مدت چهار هفته در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری نمود [۵] در حالیکه در روش ریز استخراج و مطالعه فوق مشخص شد که پوشاندن نوک فیبر باستوم باعث کاهش از دست رفتن آنالیت می‌گردد و نمونه‌ها را به مدت سه روز در یخچال و دمای $(+4)$ می‌توان نگهداری نمود. به نظر می‌رسد که پوشاندن از دو شیوه می‌تواند بر روی کاهش میزان از دست رفتن آنالیت تأثیر بگذارد.

۱- پوشاندن می‌تواند با جلوگیری از آلوده شدن فیبر باعث کاهش یا رد عوامل مزاحم و گاهی رقابت‌پذیر بر روی فیبر گردد.

۲- پوشان می‌تواند با ایجاد شرایط در محیط کوچک‌شده درون سرنگ باعث نگهداری بهتر آنالیت گردد.

مقایسه میزان حساسیت روش فوق با نمونه‌برداری با زغال فعال نشان می‌دهد که روش ریز استخراج فاز جامد دارای حساسیت بالاتر می‌باشد حد تشخیص در این روش جهت تراکلریدکربن و کلروفرم به ترتیب برابر با ۵ و ۴/۱ قسمت در بیلیون در حالیکه حد تشخیص

نتیجه‌گیری

در این پژوهش مشخص گردید که با ریز استخراج فاز جامد و استفاده از فیبر CAR/PDMS در شرایطی که داخل غلاف است می‌توان آلاینده‌های هوا شامل بر تتراکلریدکربن و کلروفرم را نمونه‌برداری نمود و با این روش غیرفعال انتشاری مقدار میانگین مواجهه ۸ ساعته را تعیین نمود. تغییر دما در محدوده ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین سرعت جریان هوا از حدود صفر تا ۰/۵ سانتیمتر بر ثانیه تأثیری در نمونه‌برداری نداشته ولی رطوبت باعث تأثیر منفی در میزان مواد جذب شده به وسیله روش ریز استخراج می‌گردد. حساسیت این روش بالاتر از روش ۱۰۰۳-NIOSH بوده ولی نمونه‌ها را به مدت سه روز می‌توان در دمای ۴ در یخچال نگهداری نمود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت محترم تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی همدان که منابع مالی طرح را تأمین نموده‌اند ابراز می‌نمایند.

REFERENCES

- Watts P. Concise international chemical assessment document (Chloroform). Geneva: World Health Organization; 2004.
- WHO. Environmental Health Criteria (Carbon Tetrachloride). Geneva: WHO publication; 1999. 208 p.
- Bingham E, Cohrssen B, Patty FA. Patty's Toxicology. 6th ed. New York: John Wiley & Sons; 2012.
- Hajimiragha H, Ewers U, Jansen-Rossek R, Brockhaus A. Human exposure to volatile halogenated hydrocarbons from the general environment. Int Arch Occup Environ Health. 1986;58(2):141-50. PMID: 3744568
- Eller PM. NIOSH Manual of Analytical Methods (Hydrocarbons, Halogenated): Diane Publishing Company; 1994 [updated 201626 November 2010]. 4th: [Available from: www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf].
- Li K, Santilli A, Goldthorp M, Whitaric S, Lambert P, Fingas M. Solvent vapour monitoring in work space by solid phase microextraction. J Hazard Mater. 2001;83(1-2):83-91. PMID: 11267747
- Pan L, Chong JM, Pawliszyn J. Determination of amines in air and water using derivatization combined with solid-phase microextraction. J Chromatogr A. 1997;773(1-2):249-60. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00179-9
- Zare Sakhvidi MJ, Bahrami A, Ghasvand A, Mahjub H, Tuduri L. Application of SPME as a passive air sampler for inhalation exposure assessment: a case study on 2-Chlorophenol. Iran Occup Health. 2013;10(2):35-44.
- Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Single-walled carbon nanotube/silica composite as a novel coating for solid-phase microextraction fiber based on sol-gel technology. Journal of Analytical Chemistry. 2015;70(10):1192-8. DOI: 10.1134/S1061934815100032
- Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Solid-phase microextraction fiber development for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. J Environ Health Sci Eng. 2014;12(1):123. DOI: 10.1186/s40201-014-0123-5 PMID: 25279223
- Sakhvidi MJZ, Bahrami A, Ghasvand A, Mahjub H, Tuduri L. Determination of Inhalational Anesthetics in Field and Laboratory by SPME GC/MS. Analytical Letters. 2012;45(4):375-85. DOI: 10.1080/00032719.2011.644736
- Zare Sakhvidi MJ, Bahrami A, Ghasvand A, Mahjub H, Tuduri L. Field application of SPME as a novel tool for occupational exposure assessment with inhalational anesthetics. Environ Monit Assess. 2012;184(11):6483-90. DOI: 10.1007/s10661-011-2434-7 PMID: 22089627
- Zare Sakhvidi MJ, Bahrami A, Afkhami A, Rafiei A. Development of diffusive solid phase microextraction method for sampling of epichlorohydrin in air. Int J Environ Anal Chem. 2012;92(12):1365-77. DOI: 10.1080/03067319.2011.620704
- Bahrami A, Ghorbani F, Baiati H, Zare-Sakhvidi M. Application of Solid Phase Microextraction (SPME) Sampler for Determination of Carbon Disulfide in Air. Int J Occup Hyg. 2015;6(3):149-55.
- Kurd N, Bahrami A, Ghorbani-Shahna F, Heidari M. Application of Solid Phase Microextraction followed by Chromatograph-Flame Ionization Detector for Sampling and Analysis of Acetonitrile in Air. Int J Occup Hyg. 2015;5(4):177-83.
- Alonso A, Fernández-Torres MA, Tena MT, Pons B. Development and validation of a solid-phase microextraction method for the analysis of volatile organic compounds in groundwater samples. Chromatographia. 2003;57(5-6):369-78. DOI: 10.1007/bf02492410
- Mills GA, Walker V. Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials. J Chromatogr A. 2000;902(1):267-87. PMID: 11192159
- Namiesnik J, Jastrzebska A, Zygmunt B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. J Chromatogr A. 2003;1016(1):1-9. PMID: 14601823
- Tsai SW, Kao KY. Diffusive sampling of airborne furfural by solid-phase microextraction device with on-fiber derivatization. J Chromatogr A. 2006;1129(1):29-33. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.06.112 PMID: 16934273
- Tsai SW, Chang TA. Time-weighted average sampling of airborne n-valeraldehyde by a solid-phase microextraction device. J Chromatogr A. 2002;954(1-2):191-8. PMID: 12058903
- Chen Y, Pawliszyn J. Time-weighted average passive sampling with a solid-phase microextraction device. Anal Chem. 2003;75(9):2004-10. DOI: 10.1021/ac026315+ PMID: 12720333

Development of Solid Phase Microextraction for Determination of Carbon Tetrachloride and Chloroform in Air by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Mohammad Javad Zare Sakhvidi ¹, AbdulRahman Bahrami ^{2,*}
Alireza Ghiasvand ³

¹ Assistant Professor, Department of Occupational Health, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

² Professor, Center of Excellence for Occupational Health and Research Center for Health Sciences, School of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, Iran

³ Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, Khoramabad, Iran

* Corresponding author: AbdulRahman Bahrami, Professor, Center of Excellence for Occupational Health and Research Center for Health Sciences, School of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, Iran. E-mail: bahrami@umsha.ac.ir

DOI: 10.21859/johe-03013

Received: 06.04.2016

Accepted: 15.05.2016

Keywords:

SPME

Air

Passive sampling

Carbon tetrachloride

Chloroform

Gas Chromatography-mass Spectrometry

How to Cite this Article:

Zare Sakhvidi MJ, Bahrami AR, Ghiasvand A. Development of Solid Phase Microextraction for Determination of Carbon Tetrachloride and Chloroform in Air by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. J Occup Hyg. 2016;2(4):17-24. DOI: 10.21859/johe-03013

© 2016 Hamedan University of Medical Sciences.

Abstract

Introduction: In this research Solid Phase Micro Extraction (SPME) for sampling and determination of carbon tetrachloride and chloroform in air was developed and the effect of ambient parameters on SPME was assessed.

Methods: For this purpose, a standard chamber was built in the laboratory. The concentrations of compounds in the chamber were measured with SPME. The optimum condition for extraction was determined and compared with 1003 method of national institute occupational safety and health (NIOSH-1003). The samples were analyzed with gas chromatography-mass spectrometry.

Results: Carboxen-Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) has high adsorption compared with other fibers and there was no significant difference between sampling rates at different temperatures (range of 20 to 30 °C) and air velocities (2 to 50 cm/s), yet Relative Humidity (RH) had a significant effect on sampling rate. The results showed that samples can be stored in a refrigerator at 4°C for three days. The correlation coefficient of results between SPME and NIOSH-1003 for carbon tetrachloride and chloroform were 0.99 and 0.98, respectively and relative standard deviation of reproducibility between fibers for carbon tetrachloride and chloroform were 13.6 and 12.8, respectively.

Conclusions: This study showed that SPME was more sensitive than the NIOSH-1003 method, and was successfully applied for determination of time weight average of carbon tetrachloride and chloroform as a passive method.