

Comparison of $Zn_3(BTC)_2$ and XAD-2/PANI Adsorbents for Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Needle Trap Sampling Method in Air

Abdollah Bahrami^{1*} , Shiva Sori¹, Zahra Ghalichi Zave¹, Farshid Ghorbani Shahna¹

¹. Center of Excellence for Occupational Health, Occupational Health and Safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Abstract

Article history:
Received: 09 July 2024
Revised: 10 October 2024
Accepted: 14 October 2024
ePublished: 20 October 2024

***Corresponding author:** Abdollah Bahrami, Center of Excellence for Occupational Health, Occupational Health and Safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

E-mail: Bahrami@umsha.ac.ir

Background and Objective: In the present study, two different and novel adsorbents were synthesized and investigated for their efficiency in needle trap sampling of PAH compounds in the air.

Materials and Methods: The needle trap samplers filled with each of the adsorbents were tested separately and under the same conditions to sample the air containing the analyte. The effect of parameters such as temperature and desorption time, volume of breakdown passage, and the retention time of analyte in the substrate of each adsorbent were determined, and the performance parameters of the method, such as limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ), were evaluated.

Results: The results of investigating the performance of the proposed needle trap samplers demonstrated that the lowest temperature and desorption time are related to the needle trap containing XAD-2/PANI. Furthermore, the comparison of the three types of needle trap samplers in terms of the ability to store the sample in the environment with a temperature of 25°C illustrated that the needle trap containing Zn-MOF adsorbent is better than the needle trap containing XAD-2/PANI.

Conclusion: Based on the results of investigating the performance of needle trap samplers studied in the laboratory phase and the field, both adsorbents used, due to their favorable characteristics, are able to improve the performance of the needle trap samplers for sampling polycyclic aromatic compounds and can achieve high sensitivity for sampling and analyzing these compounds.

Keywords: Adsorbent synthesis, Air, Needle trap device (NTD), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

Please cite this article as follows: Bahrami A, Sori Sh, Ghalichi Zave Z, Ghorbani Shahna F. Comparison of $Zn_3(BTC)_2$ and XAD-2/PANI Adsorbents for Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Needle Trap Sampling Method in Air. J Occup Hyg Eng. 2024; 11(2): 133-143. DOI: 10.32592/joohe.11.2.133



Extended Abstract

Background and Objective

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the air have adverse effects on human health, so their concentrations should be determined even at low levels. For this reason, high-sensitivity methods are used for their sampling and analysis. New methods, such as the needle trap device (NTD), offer unique advantages like no need for solvents, high speed, precision, and accuracy compared to common methods such as NIOSH-5518.

In this study, two different and novel types of adsorbents were synthesized and evaluated for their efficiency in sampling PAHs in the air. The first adsorbent, Zn-MOF, belongs to the group of metal-organic frameworks (MOFs: Metal-Organic Frameworks). The second adsorbent, XAD-2/PANI, was produced through a chemical reaction that functionalizes the XAD-2 adsorbent with a polyaniline composite. Thus, this study was conducted to measure and compare the performance of each adsorbent in needle trap sampling.

Materials and Methods

First, Zn-MOF adsorbent and XAD-2/PANI adsorbent were synthesized in the laboratory and compared for sampling and microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The synthesized adsorbents were qualitatively examined using a scanning electron microscope (SEM). NTD samplers filled with each of the adsorbents were then tested separately under the same conditions to sample air containing the analyte, and their performance was evaluated using a gas chromatography device equipped with a flame ionization detector (GC-FID).

The desorption parameters, including time, temperature, breakthrough volume, and storage time in the laboratory, were investigated, optimized, and compared for both adsorbents. Additionally, variables such as breakthrough volume (BtV), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linear dynamic range (LDR), and other validation parameters were examined. Given the acceptable performance of the studied NTDs, their performance in real environments was also investigated.

Results

After the synthesis and qualitative investigation of the adsorbents, it was found that both adsorbents exhibit high absorption capacity and thermal and chemical stability. The optimal desorption temperature and time for Zn-MOF adsorbent were determined to be 379°C and 9 minutes, respectively. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were found to be in the ranges of 0.021-0.011 µg/L and 0.07-0.03 µg/L, respectively. The standard deviation (RSD%) for reproducibility was

between 1.4-1.12, indicating the method's accuracy.

The XAD-2/PANI adsorbent performed best at a desorption temperature of 350°C and a desorption time of 8 minutes. Method validation results showed that the average percentage of relative standard deviation for this adsorbent ranged from 1.7-1.5%, indicating appropriate accuracy for the sampling and analysis method using this adsorbent. The limit of detection was 0.02-0.09 µg/L, and the limit of quantification was 0.01-0.23 µg/L. The Zn₃(BTC)₂ adsorbent could store PAHs for 60 days. The storage time for XAD-2/PANI adsorbent ranged from 10 to 20 days, depending on the type of composition.

Discussion


In this study, two different and novel types of adsorbents were synthesized. Their efficiency in sampling polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air using the NTDs method was investigated and compared. Metal-organic frameworks (MOFs) have a hybrid organic-mineral nature, combining properties of both organic and inorganic elements, which is considered an advantage. Perfectly regular and uniform pores are another benefit of these frameworks, significantly enhancing the selectivity of these adsorbents.

Amberlite (XAD-2) is a non-polar resin adsorbent used for the preconcentration of many non-polar compounds such as phenols and aromatic compounds. Due to its suitable physical-chemical characteristics, this resin is widely used in the preconcentration and sampling of various compounds. The results of reproducibility in this research showed that both of the proposed NTDs samplers have suitable reproducibility for commercialization. Additionally, using automatic and mechanized methods for filling the traps, instead of manual filling, can increase accuracy and reduce errors in the sampling device.

Conclusion

In this study, two new types of surface adsorbents, synthesized and introduced to the scientific community for the first time, demonstrated a high capability for sampling and microextraction of polycyclic aromatic compounds. Compared to conventional methods, these adsorbents offer higher sensitivity and reliability. Based on the performance evaluation of the NTDs in both laboratory and field phases, both adsorbents, due to their favorable characteristics, are capable of enhancing the performance of the NTDs sampler. This improvement is significant for sampling polycyclic aromatic compounds, providing high sensitivity for their sampling and analysis. Therefore, both methods have the potential to replace the currently recommended common methods in the future.

مقایسه جاذب چارچوب آلی فلزی برپایه روی با جاذب پلی آنیلین / *XAD-2* جهت نمونه‌برداری و تجزیه هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با استفاده از روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی در هوا

عبدالرحمن بهرامی^{۱*} , شیوا سوری^۱، زهرا قلیچی زاوه^۱، فرشید قربانی شهنا^۱

۱. قطب بهداشت حرفه ای کشور، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

چکیده

سابقه و هدف: در این مطالعه دو نوع جاذب چارچوب آلی فلزی برپایه روی و جاذب پلی آنیلین / *XAD-2*، سنتز و به‌لحاظ کارایی در نمونه‌برداری از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا با روش تله‌سوزنی بررسی و مقایسه شدند.

مواد و روش‌ها: نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی انباشته با جاذب‌ها در شرایط یکسان جهت نمونه‌برداری از هوای حاوی آنالیت انجام شدند و تأثیر پارامترهای دما، زمان واجذب، حجم گذر شکست و زمان ماندگاری آنالیت در بستر هر جاذب، تعیین و مقایسه گردید و پارامترهای عملکردی روش، مانند حد تشخیص (*LOD*) و حد کمی سازی (*LOQ*) جهت هر جاذب ارزیابی شدند

یافته‌ها: نتایج حاصل از بررسی عملکرد نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی پیشنهادی نشان داد که کمترین دما و زمان واجذب به ترتیب مربوط به تله‌سوزنی‌های حاوی جاذب *XAD-2/PANI* و جاذب چارچوب آلی فلزی برپایه روی است. مقایسه دو نوع تله‌سوزنی از نظر قابلیت نگهداری نمونه در محیطی با دمای $25^{\circ}C$ نشان داد که تله‌سوزنی حاوی جاذب چارچوب آلی فلزی برپایه روی بهتر از تله‌سوزنی‌های حاوی جاذب‌های *XAD-2/PANI* است.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج حاصل از بررسی عملکرد تله‌سوزنی‌های مورد مطالعه در فاز آزمایشگاهی و نیز در عرصه، هر دو جاذب مورد استفاده به دلیل ویژگی‌های مطلوبی که دارند، قادر به بهبود عملکرد نمونه‌بردار تله‌سوزنی برای نمونه‌برداری ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای هستند و می‌توانند حساسیت بالایی برای نمونه‌برداری و آنالیز این ترکیبات ارائه دهند.

واژگان کلیدی: ابزار تله‌سوزنی (*NTD*)، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (*PAHs*)، سنتز جاذب، هوا

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۱۹

تاریخ ویرایش مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۱۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۳

تاریخ انتشار مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۹

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

۱. نویسنده مسئول: عبدالرحمن

بهرامی، قطب بهداشت حرفه ای

کشور، مرکز تحقیقات بهداشت و

ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت،

دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان،

ایران

ایمیل: Bahrani@umsha.ac.ir

استناد: بهرامی، عبدالرحمن؛ سوری، شیوا؛ قلیچی زاوه، زهرا؛ قربانی شهنا، فرشید. مقایسه جاذب چارچوب آلی فلزی برپایه روی با جاذب پلی آنیلین / *XAD-2* جهت نمونه‌برداری و تجزیه هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با استفاده از روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی در هوا. مجله مهندسی بهداشت حرفه‌ای، تابستان ۱۴۰۳، ۱۱(۲): ۱۳۳-۱۴۳.

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (*PAHs*) گروهی از آلاینده‌های هوا هستند که دارای چند حلقه آروماتیک بوده و تعدادی از آن‌ها به عنوان مواد سرطان‌زا، جهش‌زا و تراتوژنیک برای انسان شناخته شده‌اند [۱]. این ترکیبات حاصل پیرولیز ناقص مواد آلی بوده و از طریق فرایندهای مختلف احتراق وارد محیط‌زیست

می‌شوند [۲].

تشخیص و تعیین غلظت‌های بسیار کم هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا به‌علت اثرات نامطلوبی که بر سلامت انسان دارند، اهمیت بسیار زیادی دارد. به‌همین دلیل لازم است از روش‌هایی با حساسیت بالا برای نمونه‌برداری و تجزیه آن‌ها استفاده

از جاذب‌های مذکور در نمونه‌برداری تله‌سوزنی انجام شده است. در ابتدا، جاذب‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) بررسی کیفی شدند. سپس، نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی پر شده با هریک از جاذب‌ها به طور جداگانه و در شرایط یکسان، جهت نمونه‌برداری از *PAHs* در هوا بررسی گردیدند و عملکرد آن‌ها از طریق دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی (*GC-FID*) بررسی شد. همچنین، اثر پارامترهای دما و زمان واجذب، حجم گذر شکست و زمان ماندگاری آنالیت در بستر جاذب تعیین گردید و پارامترهای عملکردی روش، مانند حد تشخیص (*LOD*) و حد کمی‌سازی (*LOQ*) ارزیابی و مقایسه شدند. در نهایت نیز عملکرد تله‌سوزنی‌های پر شده با جاذب‌های مختلف، در محیط واقعی بررسی شد.

روش کار

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی موردنیاز برای سنتز هریک از جاذب‌ها در این مطالعه به ترتیب شامل جاذب $Zn_3(BTC)_2$: تری‌مسیک‌اسید (*Zn*, *H3btc*, *Merck*, 95%)، هگزاهیدرات‌نیترات روی (*Zn*, *NO3*), 2. (*6H2O*, *Sigma-Aldrich*, 98%)، نیترات پتاسیم (*KNO3*, *Sigma-Aldrich*, 99%)، هیدروکلریک‌اسید (*HCl*, *Merck*, 37%)، اتانول (*C2H5OH*, *Merck*, 99%) و نیترات پتاسیم (*KNO3*, *Sigma-Aldrich*, 99%)، جاذب *XAD-2/PANI*: آتیلین ($\geq 99.5\%$)، سولفوریک‌اسید (*H2SO4*, *Merk*, 98%)، نیتریک‌اسید (*HNO3*, *Merk*, 70%) و جاذب *CS/GOA*: سولفوریک‌اسید (*H2SO4*, *Merk*, 98%)، استیک‌اسید (*C8N3H17.HCL*, *EDC*, 98%)، CH_3COOH (*Merck*, 98%)، *Sigma-Aldrich*، $C4H5NO3$ (*Sigma-Aldrich*, 98%)، *NHS* کیتوسان (*C6H11NO4*, *Sigma-Aldrich*, 98%)، پراکسید هیدروژن (*H2O2*, *Merk*, 30%)، پرمنگنات پتاسیم (*KMnO4*, *Merk*, 99%) و گرافیت طبیعی (*C*, *Merck*, 99%) بودند که با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفتند.

تجهیزات

در این مطالعه از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (مدل *MIRA3* ساخت شرکت *TESCAN*) دستگاه تعیین پراش اشعه ایکس (مدل *PW1730* ساخت شرکت *Philips*)، دستگاه آنالیز توزین حرارتی (مدل *Q600-TA*)، دستگاه طیف‌سنج *FT-IR* (مدل *Perkin Elmer GX*) جهت بررسی کیفی جاذب‌ها استفاده شد. دستگاه‌های گاز کروماتوگرافی در دو مدل *Agilent 7890B* و *Shimadzu GC-2010* مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی جهت تجزیه آنالیت‌ها به کار گرفته شد. سوزن‌های نخ‌ای اندازه ۲۰ و ۲۲ برای ساخت تله‌سوزنی‌ها، لوله‌های رابط، محفظه شیشه‌ای برای ساخت غلظت‌های مشخص از آنالیت‌ها، هات‌پلیت مغناطیسی

شود. امروزه، روش‌های متداول نمونه‌برداری جهت پایش هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا عموماً توسط سازمان‌های معتبری چون مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی (*NIOSH*)، اداره ایمنی و بهداشت شغلی (*OSHA*) و آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (*EPA*) توصیه شده است [۷-۳].

باین‌حال، در بسیاری از روش‌های نمونه‌برداری مرسوم، محدودیت‌هایی همچون نیاز به حلال‌های سمی در مرحله آماده‌سازی، حساسیت کم، پیچیدگی و وقت‌گیر بودن مراحل آماده‌سازی وجود دارد. به‌علاوه، با توجه به روند کاهشی حدود مجاز مواجهه با آلاینده‌های هوا در سال‌های اخیر، معرفی روش‌هایی که به کمک آن‌ها بتوان بر محدودیت‌های روش‌های مرسوم غلبه کرد، بسیار ضروری به نظر می‌رسد. در این راستا، امروزه استفاده از روش‌های میکرواستخراج فاز جامد، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این میان، روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی، روشی نسبتاً جدید بوده که هم‌زمان از مزایای روش‌های متداول نیز برخوردار است [۸]. نمونه‌بردار تله‌سوزنی (*Needle Trap NTD Device*) مانند نسخه کوچکی از لوله‌های جاذب است که در آن هوای حاوی آنالیت با سرعت ثابت به‌طور فعال (با استفاده از یک پمپ) یا به‌صورت غیرفعال (با انتشار) از بستر جاذب عبور می‌کند [۹]. جاذب‌های به‌کاربرده شده در روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی معمولاً از نوع جاذب‌های تجاری هستند. اما این جاذب‌ها معایبی همچون سطح پایین، ظرفیت کم، تورم و آماس در مواجهه با رطوبت دارند و قابلیت نمونه‌برداری از آنالیت‌های مختلف را ندارند. بنابراین، امروزه تمایل بالایی در محافل علمی به‌منظور اصلاح این مشکلات از طریق سنتز جاذب‌های نوین وجود دارد. بنابراین در این مطالعه، دو نوع جاذب جدید اصلاح و به‌لحاظ کارایی در نمونه‌برداری از ترکیبات چندحلقه‌ای آروماتیک در هوا، بررسی و مقایسه شدند.

$Zn_3(BTC)_2$ جاذبی از گروه چارچوب‌های فلزی-آلی (*MOFs*: *Metal-Organic Frameworks*) است. این گروه از مواد هیبریدی (معدنی-آلی) خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی و از لحاظ ساختاری، قابلیت طراحی و تنظیم دارند. بر همین اساس، جاذب *MOF* سنتز شده در این مطالعه از اتصال کووالانسی یون فلز روی (*II*) با لیگاند ۱،۳،۵-بزنز تری کربوکسیلیک‌اسید (*Zn-BTC*) حاصل شده و ساختار خوشه‌مانند آن، حفره‌های ریزمتخلخل را ایجاد می‌کند که برای نمونه‌برداری از *PAHs* بسیار مناسب است [۱۰].

XAD-2/PANI دومین جاذب سنتز شده در این مطالعه است که به‌دنبال یک واکنش شیمیایی و از طریق عامل‌دار شدن جاذب *XAD-2* با کامپوزیت پلی‌آتیلین حاصل می‌شود. جاذب *XAD-2* به‌تنهایی با وجود ویژگی‌های منحصر به فردی که برای جذب *PAHs* دارد، در حالت اولیه و قبل از عامل‌دار شدن توسط آنیلین، مساحت سطح جذب پایین دارد و به‌سرعت اشباع می‌شود. اما بعد از اصلاح، ساختار بسیار متخلخلی در سطح آن ایجاد می‌گردد و آن را به جاذب بهتری مبدل می‌کند [۱۱].

بدین ترتیب، این مطالعه به‌منظور سنجش و مقایسه عملکرد هریک

به منظور تهیه جاذب *XAD-2/PANI* ابتدا 100 mg از جاذب *XAD-2* با ترازوی دیجیتال وزن شد و با 10 mL آنیلین مخلوط گردید و با 2 mL اسیدنیتریک غلیظ و اسیدسولفوریک (به نسبت ۳:۱) ترکیب و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای 50°C درجه گذاشته شد. مخلوط نهایی جهت خشک شدن به مدت ۲ ساعت در دمای 120°C درجه در داخل آن قرار گرفت. در نهایت، رسوب سیاه رنگی حاصل شد و در مرحله آخر جاذب به شکل پودر درآمد و با استفاده از الک‌های استاندارد *ASTM* در اندازه‌های مش $60-40$ دانه‌بندی شد [۱۳].

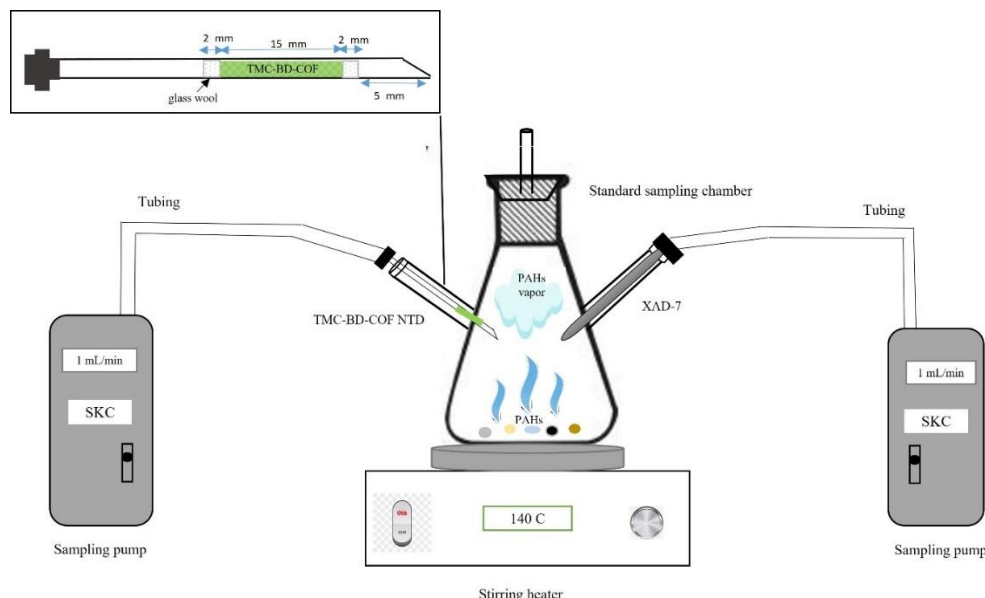
روش آماده سازی تله‌سوزنی

در این مطالعه، برای تهیه نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی، از سوزن‌های نخاعی (*Spinal needle*) در اندازه‌های 20 (طول: 900 میلی‌متر، قطر خارجی: 0.9 میلی‌متر، قطر داخلی: 0.19 میلی‌متر) و 22 (طول: 900 میلی‌متر، قطر خارجی: 0.71 میلی‌متر، قطر داخلی: 0.39 میلی‌متر) استفاده شد. به منظور پُر کردن سوزن‌ها از جاذب، ابتدا 3 میلی‌متر پشم‌شیشه درون سوزن قرار گرفت و سپس 10 الی 15 میلی‌متر از جاذب موردنظر درون سوزن قرار داده شد و در نهایت 3 میلی‌متر دیگر پشم‌شیشه در قسمت سر سوزن قرار گرفت، به طوری که 5 میلی‌متر از فضای ابتدایی سوزن جهت عبور هوا خالی ماند. سامانه نمونه‌برداری که در این مطالعه برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای استفاده شد، در شکل ۱ نشان داده شده است.

مدل *Alpha D500* برای گرم کردن محفظه شیشه‌ای و تبدیل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به حالت گازی و پمپ نمونه‌برداری با دبی پایین مدل *SKC 222-3* ساخت کشور آمریکا برای نمونه‌برداری توسط تله‌سوزنی استفاده شدند و لوله جاذب، پمپ خلأ محیطی (*BioLite High volume sample pump*)، با دبی ثابت 20 لیتر بر دقیقه برای به جریان درآوردن هوا و ایجاد یک جریان ثابت از هوا در داخل اتاقک استاندارد استفاده شد.

سنتز جاذب‌ها

برای سنتز جاذب $Zn_3(BTC)_2$ ابتدا $1/33$ گرم نیترات روی به‌عنوان عامل کاتیونی و 0.174 گرم نیترات سدیم به‌عنوان الکترولیت حامل در 15 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه (محلول *A*، $pH: 2/1$) حل شد. همچنین، 0.525 گرم اسیدتری‌مسیک (*H3btc*) به‌عنوان لیگاند در 15 میلی‌لیتر اتانول (محلول *B*) حل گردید. سپس، در حال هم زدن محلول *A*، محلول *B* به‌صورت قطره‌قطره به آن اضافه شد. بعد از این مرحله، الکتروود کربنی در محلول غوطه‌ور و سنتز فیلم نازک *MOF* آغاز شد [۱۲]. سپس الکتروود از محلول خارج و با آب مقطر شسته گردید. فیلم آماده‌شده به‌منظور تثبیت چارچوب‌ها به مدت یک شب در دمای اتاق قرار گرفت. سپس به‌منظور تبخیر حلال‌ها از جاذب به مدت 24 ساعت در آن با دمای 150°C درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به‌منظور فعال‌سازی تری‌مسیک‌اسید روی قبل از به‌کارگیری در سوزن، در آن 200 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 ساعت قرار داده شد.



شکل ۱. سامانه نمونه‌برداری از هوا با غلظت مشخص هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

های استخراج بدون حلال دارند. بنابراین، برای یافتن بهترین دمای واجذب آنالیت‌ها از جاذب‌های سنتز شده، دمای بخش تزریق دستگاه گازکروماتوگرافی به‌طور متناوب در پنج سطح دمایی ($^\circ\text{C}$)

پارامترهای واجذب

زمان و دما به‌عنوان دو پارامتر قابل‌بهبودسازی در طی فرایند واجذب، نقش کلیدی در دفع حرارتی آنالیت‌ها از جاذب در روش

اعتباربخشی روش

به منظور اعتبارسنجی روش تله‌سوزنی برای نمونه‌برداری و تجزیه و تحلیل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از هوا، حد تشخیص، حد کمی و گستره دینامیک خطی بررسی شدند. ابتدا منحنی کالیبراسیون برای هر یک از آنالیت‌ها در غلظت‌های مختلف با استفاده از هر NTD پیشنهادی رسم گردید و سپس مقادیر حد تشخیص و حد کمی به کمک روابط ۲ و ۳، برای هر یک از آنالیت‌ها به تفکیک محاسبه شدند [۱۵]. S شیب منحنی کالیبراسیون و σ انحراف استاندارد نویزهای کروماتوگرام به دست آمده است.

$$LOD = 3.3 \sigma/S \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \sigma/S \quad (2)$$

$$RSD = S/X \times 100 \quad (3)$$

به منظور محاسبه σ یک نمونه شاهد (تله‌سوزنی پُر شده از جاذب، قبل از انجام نمونه‌برداری) به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد. سپس از بین مقادیر پیک‌های به دست آمده (نویزها) ۵ نماینده انتخاب و انحراف استاندارد آن‌ها محاسبه شد. همچنین، خطی بودن روش در غلظت‌های مختلف نیز با استفاده از ضریب هم‌بستگی معادلات رگرسیون منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید.

بررسی تکرارپذیری

در مطالعه حاضر، تکرارپذیری تله‌سوزنی‌های پیشنهادی از طریق محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) حاصل شد. بدین منظور، به وسیله هر یک از تله‌سوزنی‌ها، در سه غلظت متفاوت و در هر غلظت، سه بار نمونه‌برداری انجام شد. جهت تعیین درصد RSD از معادله ۱ استفاده شد (S انحراف استاندارد نسبی و X میانگین حسابی است).

اندازه‌گیری در عرصه

پس از تعیین پارامترهای مؤثر بر عملکرد تله‌سوزنی‌ها در آزمایشگاه، مطالعه‌ای در شرایط واقعی طراحی شد. بدین منظور، نمونه‌ها از هوای خروجی آگزوز خودروهای گازوئیل‌سوز و نیز از هوای شهر (در محیطی با ترافیک متوسط تا سنگین خودروهای گازوئیل‌سوز)، مطابق با هر دو روش $NIOSH 5515$ و NTD تهیه شدند. سپس نتایج با یکدیگر مقایسه گردیدند.

نتایج

خصوصیات جاذب‌های سنتز شده

شکل ۲- الف ویژگی‌های عملکرد و باند تری‌مسیک‌اسید و چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی را توسط طیف‌سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد. عدم حضور پیک عامل کربوکسیلیک‌اسید ($2554-3085$ بر سانتی‌متر) در الگوی چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی نشانه شرکت آن در سنتز جاذب است. تغییر واکنش‌های نامتقارن و متقارن دوطرفه از آنیون‌های کربوکسیلات

۳۸۰-۲۲۰) تنظیم و میزان واجذب در هر یک از سطوح بررسی شد. در بررسی بهترین زمان واجذب نیز نمونه‌بردار تله‌سوزنی موردنظر بعد از انجام نمونه‌برداری در پنج سطح زمانی (۵/۵-۱/۹ دقیقه) در داخل بخش تزریق دستگاه گاز کروماتوگرافی قرار گرفت. در نهایت، حداقل دما و زمانی که موجب ایجاد حداکثر مساحت پیک و حداکثر جداسازی آنالیت از بستر جاذب شد، انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت.

روش اندازه‌گیری حجم گذر شکست

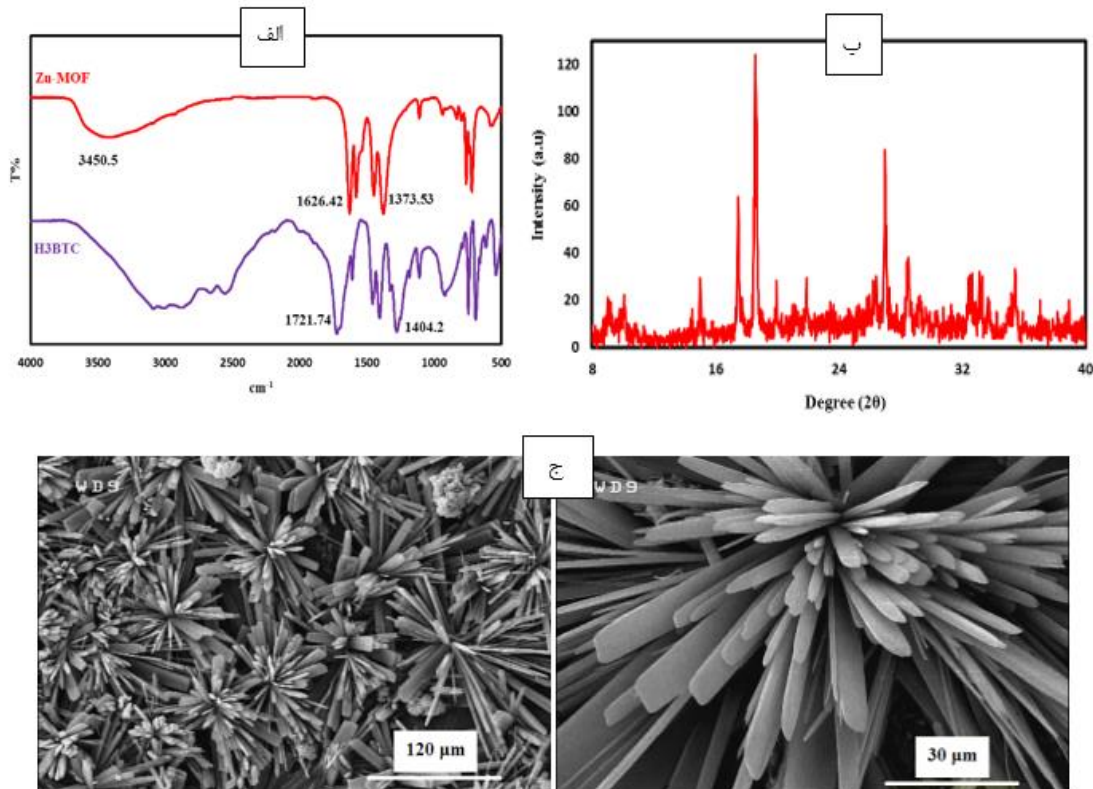
در روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی، حجم گذر شکست به میزان جاذب پُر شده داخل سوزن، تمایل آنالیت به جاذب، غلظت آنالیت در نمونه و میزان حجم هوای عبوری از داخل تله‌سوزنی بستگی دارد. حجم هوای عبوری و غلظت آنالیت در نمونه با حجم گذر شکست رابطه معکوس دارند. بنابراین برای بررسی این پارامتر، در ابتدا دو نمونه‌بردار تله‌سوزنی کاملاً مشابه توسط یک لوله پیوندی به صورت سری به هم متصل شدند. سپس، این تله‌سوزنی‌ها به منظور نمونه‌برداری از سه غلظت مجزا از هر یک از آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، پس از هر بار فرایند نمونه‌برداری از یک آلاینده در غلظت مشخص و دبی ثابت، تله‌سوزنی دوم به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق گردید و آنالیت‌های باقی‌مانده روی بستر جاذب بررسی شدند. ظاهر شدن پاسخ ناحیه پیک آنالیت‌ها در تله‌سوزنی دوم نشان می‌دهد که اشباع در تله‌سوزنی اول رخ داده است. در نتیجه، می‌توان بر اساس غلظت هر یک از آنالیت‌ها در محیط، حجم و مدت زمان مجاز نمونه‌برداری قبل از رسیدن به نقطه گذر شکست را محاسبه کرد.

زمان نگهداشت

این موضوع که نمونه‌بردار تله‌سوزنی تا چه مدت بعد از نمونه‌برداری قادر است آنالیت‌ها را بدون از دست دادن مقادیر قابل توجهی از آن‌ها در خود نگه دارد، از فاکتورهای کلیدی در تدوین روش‌های نمونه‌برداری است. قابلیت نگهداری آنالیت توسط نمونه‌بردار تله‌سوزنی به عوامل مختلفی نظیر نوع آنالیت، نوع جاذب و شرایط نگهداری نمونه‌بردار بستگی دارد [۱۴]. بنابراین جهت ارزیابی زمان ماندگاری آنالیت‌ها روی بستر جاذب در تله‌سوزنی پیشنهادی، آنالیت‌های موردنظر تحت شرایط نمونه‌برداری بهینه نمونه‌برداری شدند. تجزیه نمونه‌ها بلافاصله و بعد از گذشت چند هفته در آزمایشگاه صورت گرفت تا توانایی جاذب در نگهداشت آنالیت‌ها بعد از نمونه‌برداری مشخص شود. نمونه‌ها در محفظه کاملاً محصور و در دمای محیط آزمایشگاه و نیز در یخچال نگهداری شدند. در مرحله بعد، هر یک از نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی، تحت شرایط واجذب بهینه (دما و زمان) آنالیز شدند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی را از جاذب چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسیدروی را در الکترولیز جریان ثابت (۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) روی الکتروکد کربنی نشان می دهد. این تصویر میکرو کریستال های استوانه ای چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسید روی را به خوبی نشان می دهد.

(۱۵۷۸-۱۶۲۲ و ۱۴۴۳-۱۳۷۴ سانتی متر) می تواند نشانه هماهنگی بین لیگاند با کاتیت باشد [۱۲]. شکل ۲- ب کریستالی بودن ساختار چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسیدروی را با پراش اشعه ایکس نشان می دهد. زاویه گسترده الگوی پراش اشعه ایکس به خوبی ویژگی کریستالی بودن جاذب را در مقایسه با الگوی جاذب مطالعه پیشین نشان می دهد [۱۶]. شکل ۲- پ تصویر



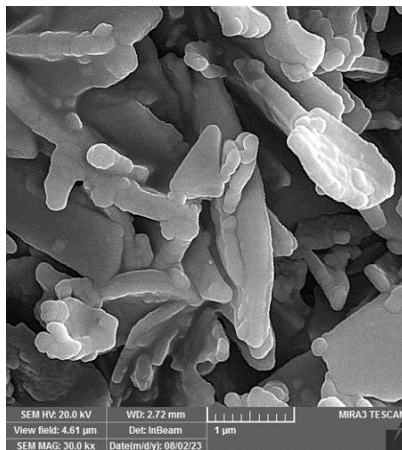
شکل ۲. الف. طیف سنجی مادون قرمز از تری مسیک اسید و چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسیدروی، ب. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسیدروی، پ. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسیدروی

در این قسمت، تأثیر دو پارامتر دما و مدت زمان مورد نیاز جهت واجد آنالیت ها از روی سطح جاذب در نمونه بردار بررسی شد. براساس نتایج به دست آمده، برای جداسازی مطلوب آنالیت ها از جاذب $Zn_3(BTC)_2$ تله سوزنی باید به مدت ۹ دقیقه در بخش تزریق دستگاه با دمای $379^\circ C$ بماند. جاذب *XAD-2/PANI* نیز در صورتی که به مدت ۸ دقیقه تحت دمای $350^\circ C$ قرار گیرد، بیشترین کارایی واجد آنالیت ها را از خود نشان می دهد (جدول ۱). پارامتر حجم گذر شکست، یکی از مهم ترین متغیرهای عملکردی تله سوزنی به شمار می آید، به طوری که نمونه برداری در حجم های بیشتر از گذر شکست موجب خطا در اندازه گیری ها می شود. بنابراین در این مطالعه، مقدار حجم گذر شکست هر سه نوع تله سوزنی به تفکیک برای هر یک از آلاینده های مورد بررسی، در غلظت های محدوده *TLV* اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که مقدار حجم گذر شکست با افزایش غلظت هریک از آلاینده ها کاهش می یابد. همچنین، به علت اختلاف در وزن مولکولی و در نتیجه فرآیند آنالیت ها، کمترین مقادیر حجم گذر شکست

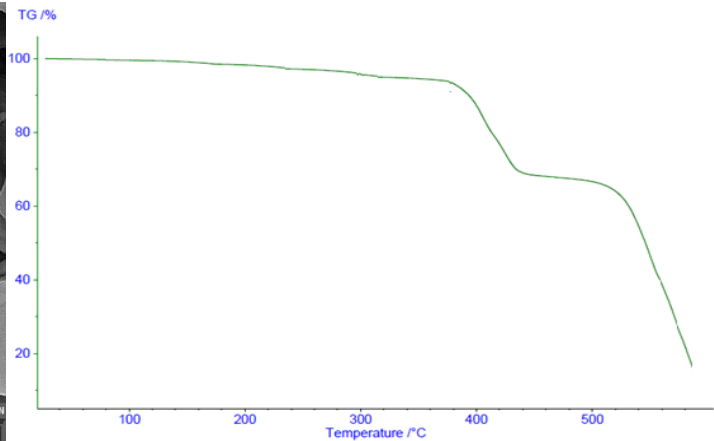
در شکل ۳- الف ویژگی های ریخت شناسی جاذب *XAD-2/PANI* به کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) قابل مشاهده است. تصاویر حاصل نشان دهنده ساختار لایه لایه و نسبت سطح به حجم بالای جاذب است. شکل ۳- ب آزمون پایداری حرارتی (*TGA*) با دستگاه *Q600 TG (TA, USA)* از $50^\circ C$ تا $800^\circ C$ در جریان گاز N_2 با نرخ گرمایش $20^\circ C/min$ را نشان می دهد. این آزمون بیانگر این است که *XAD-2/PANI* سنتز شده کاهش جرم قابل توجهی را تا حدود $400^\circ C$ از خود نشان نمی دهد و جاذب پایداری حرارتی خوبی دارد و می تواند برای واجد حرارتی در دماهای بالا در دستگاه گاز کروماتوگرافی مناسب باشد. شکل ۳- پ درصد عناصر موجود بر روی سطح جاذب *XAD-2* را بعد از عامل دار شدن توسط آنیلین نشان می دهد.

بررسی تأثیر دما و زمان واجد و حجم گذر شکست

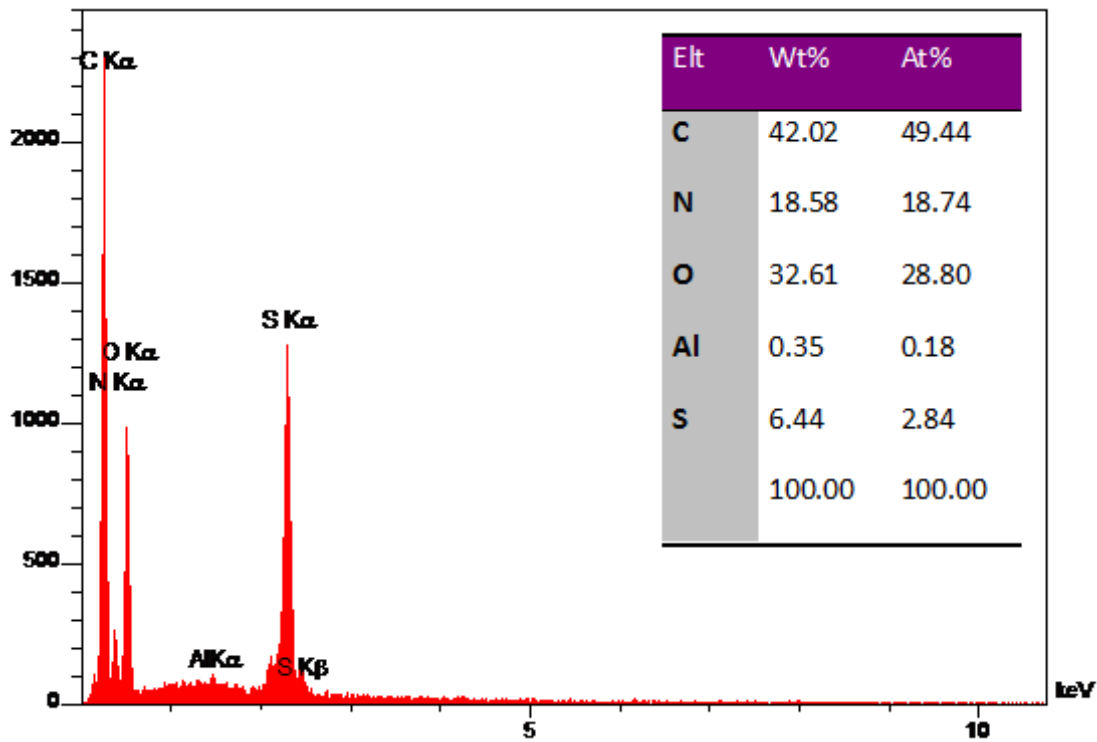
مربوط به نفتالین و بیشترین آن‌ها مربوط به بنزو (آ) پایرن است.



الف



ب



پ

شکل ۳. الف. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب $XAD-2/PANI$. ب. نمودار آزمون پایداری حرارتی جاذب $XAD-2/PANI$. پ. تصویر مربوط به آنالیز عنصری اشعه ایکس (EDS) جاذب $XAD-2$ بعد از عامل‌دار شدن

جدول ۱. مقایسه پارامترهای زمان، دمای واجذب و زمان نگهداری نمونه در دو جاذب $XAD-2/PAN$ و $Zn_3(BTC)_2$

جاذب	حدود دمای مورد مطالعه °C	دمای بهینه °C	حدود زمان مورد مطالعه (دقیقه)	زمان بهینه (دقیقه)	زمان نگهداری جاذب (روز)
$XAD-2/PANI$	۲۸۰-۴۰۰	۳۵۰	۱-۱۰	۸	۱۰ روز دمای اتاق و ۲۰ روز یخچال
$Zn-MOF$	۲۸۰-۴۰۰	۳۷۹	۲-۱۲	۹	۱۰ روز دمای ۲۵ و ۶۰ روز یخچال

بررسی زمان نگهداشت آنالیت روی جاذب

لازم است مدت زمان نگهداری آنالیت توسط نمونه بردار و جاذب مورد نظر تعیین شود تا مشخص گردد نمونه بردار تا چه بازه زمانی و تا چند درصد می تواند آنالیت را در بستر خود حفظ کند. برای این منظور، در شرایط یکسان و غلظت ثابتی از آنالیت های مورد مطالعه، نمونه برداری توسط تله سوزنی های آماده شده با جاذب های مختلف، انجام شد و سپس در فواصل زمانی ۶۰-۱ روز تعیین مقدار صورت گرفت. نمونه ها در هر دو دمای محیط ($25^{\circ}C$) و یخچال ($4^{\circ}C$) و به صورت کاملاً محصور نگهداری شدند تا فرار آنالیت از بستر جاذب به حداقل برسد. نتایج حاصل از تجزیه در این فواصل زمانی با نتایج حاصل از تجزیه بلافاصله با یکدیگر مقایسه و برای هر تله سوزنی به صورت درصد بیان شد. نتایج این بررسی نشان داد که تله سوزنی حاوی جاذب $Zn_3(BTC)_2$ می تواند آنالیت های مورد مطالعه را به مدت ۱۰ روز در دمای $25^{\circ}C$ نگهداری کند و نگهداری در دمای $4^{\circ}C$ بیش از ۶۰ روز توصیه نمی شود. زمان

نگهداری تله سوزنی حاوی جاذب *XAD-2/PANI* نیز به همین ترتیب در حدود ۱۰ و ۲۰ روز حاصل شد (جدول ۱).

اعتباربخشی روش

پس از به دست آوردن شرایط بهینه عملکرد هر جاذب در روش تله سوزنی، لازم بود کارایی هر یک به صورت کمی نیز ارزیابی شود. بدین منظور، پارامترهای *LOD* و *LOQ* برای نمونه برداری توسط هر سه نوع تله سوزنی از هر آنالیت براساس معادلات حاکم محاسبه شدند. خطی بودن اندازه گیری ها نیز در غلظت های مختلف با سه تکرار برای به دست آوردن محدوده دینامیکی خطی (*LDR*) انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. مقادیر تکرارپذیری، تجدیدپذیری، *LOD*، *LOQ* و *LDR* هر یک از تله سوزنی ها

جاذب	<i>LOD</i> ng/ml	<i>LOQ</i> ng/ml	<i>LDR</i> ng/ml	<i>RSD</i> (%)	اندازه گیری در عرصه ng m ⁻³
<i>XAD-2/PANI</i>	۰/۰۰۲ - ۰/۰۰۹	۰/۰۱ - ۰/۲۳	۰/۴ - ۳۱۴	۱/۷ - ۷/۱۵	۲ - ۱۰۰
<i>Zn-MOF</i>	۰/۰۱ - ۰/۰۲	۰/۰۳ - ۰/۰۷	۰/۰۱ - ۲۶۲	۱/۴ - ۱۲/۱۷	۰/۳ - ۱۲/۱

بررسی تکرارپذیری

تکرارپذیری پارامتر مهمی برای اندازه گیری دقت در نمونه برداری به روش تله سوزنی است که با محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (*RSD* /) بررسی می شود. در این مطالعه، تکرارپذیری هر تله سوزنی پیشنهادی از طریق محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (*RSD* /) محاسبه شد. نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

اندازه گیری در عرصه

پس از تعیین پارامترهای مختلف در محیط آزمایشگاه، جهت ارزیابی نهایی عملکرد تله سوزنی های دو نوع جاذب سنتز شده، مطالعه در فیلد صورت گرفت. در این مطالعه، چهار نمونه واقعی با هر تله سوزنی حاوی یک نوع جاذب خاص و چهار نمونه نیز براساس روش *NIOSH 5515* به طور هم زمان گرفته شدند. نتایج حاصل از این بخش نشان می دهد که هر دو تله سوزنی پیشنهادی در مقایسه با روش *NIOSH* از حساسیت بالاتری برخوردار بوده و قادر است حتی مقادیر بسیار کم آنالیت های موجود در هوا را شناسایی کند.

بحث

در این مطالعه، دو نوع جاذب مختلف و جدید سنتز شدند و به لحاظ کارایی در نمونه برداری از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای در هوا به روش تله سوزنی بررسی و مقایسه گردیدند.

روش تله سوزنی یک روش نوین در نمونه برداری و برپایه میکرواستخراج فاز جامد است که عملیات نمونه برداری، آماده سازی و استخراج را در یک مرحله انجام می دهد. مهم ترین مزیت این روش در مقایسه با روش های متداول، حساسیت بسیار بالای آن است که در پی تزریق کل محتوای آنالیت به داخل دستگاه آنالیزور بدون واسطه و عدم نیاز به حجم بالای حلال حاصل می شود. در این روش از یک سوزن به عنوان بدنه نمونه بردار استفاده و جاذب متناسب با نوع آنالیت هدف، داخل سوزن انباشت می شود. سپس، هوای حاوی آنالیت ها توسط یک پمپ مکنده از داخل جاذب عبور می کند و آنالیت ها در داخل جاذب به دام می افتند. به طور کلی، بازده تکنیک های ریزاستخراج اساساً وابسته به نوع و خصوصیات جاذب است.

چارچوب های فلزی- آلی دارای ماهیت هیبریدی آلی- معدنی هستند و داشتن خاصیت های هر دو عنصر آلی و معدنی از برتری آن محسوب می شود. حفره های کاملاً منظم و یکنواخت از دیگر مزایای این چارچوب هاست. این امر عامل مهمی در افزایش گزینش پذیری این جاذب هاست. در این میان، جاذب $Zn_3(BTC)_2$ از اتصال کووالانسی یون فلز روی (*II*) با لیگاند ۱،۳،۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید حاصل می شود و ساختار خوشه مانند آن، حفره های ریزمتخلخل را ایجاد می کند (*Zn-BTC*). به دلیل داشتن حفرات بزرگ تر و مورفولوژی خاص برای نمونه برداری از پلی هیدروکربن های آروماتیک استفاده شد [۱۶].

فقط از فاز ذره بر روی پشم‌شیشه بوده و از نیروهای جذب سطحی ضعیف‌تر استفاده شده است. دما و زمان واجذب در نمونه‌برداری با جاذب پلی‌آمین $XAD-2$ از ترکیبات چندحلقه‌ای آروماتیک به ترتیب $350^{\circ}C$ و ۸ دقیقه بهینه شد.

تکرارپذیری یکی از پارامترهایی است که باید در توسعه روش‌های اندازه‌گیری مورد توجه قرار گیرد. این پارامتر در واقع بیان‌کننده دقت روش است و میزان نزدیکی نتایج به یکدیگر را توصیف می‌کند. نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری در این پژوهش نشان داد که هر دو نمونه‌گیر تله‌سوزنی‌های پیشنهادی از تکرارپذیری مناسبی جهت تجاری‌سازی برخوردارند. البته پُر کردن تله‌سوزنی‌ها با روش‌های اتوماتیک و مکانیزه به‌جای پُر کردن دستی می‌تواند باعث افزایش دقت و کاهش خطا در وسیله نمونه‌بردار شود.

همچنین در فاز مطالعه بر روی پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک، نتایج نشان می‌دهد که تله‌سوزنی چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسیدروی حاوی آنالیت‌های مورد مطالعه را می‌توان به مدت ۶۰ روز در دمای یخچال نگهداری کرد و نگهداری در دمای محیط برای بیش از ۱۰ روز توصیه نمی‌شود. همان‌گونه که پیش‌تر نیز ذکر شد، پایین بودن فشار بخار پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک باعث می‌شود که آنالیت‌ها برای مدت بیشتری روی جاذب باقی بمانند. این در حالی است که مطابق روش ۵۵۱۵ مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی، نمونه را باید از گرما و اشعه ماوراءبنفش محافظت کرد و اشاره‌ای به مدت‌زمان نگهداری نمونه‌ها نشده است [۳]. در روش سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا به شماره $TO-13$ ، با محافظت نمونه‌ها از گرما و اشعه ماوراءبنفش می‌توان آن‌ها را در دمای یخچال به مدت ۷ روز نگهداری کرد [۱۹].

حدّ تشخیص دستگاهی معادل کمترین غلظت از جسم تجزیه‌ای در یک نمونه است که دستگاه قادر به شناسایی و اندازه‌گیری آن است و حدّ تشخیص کمی معادل کمترین غلظت از همان آنالیت است که می‌توان با دقت و صحت قابل‌قبول تحت شرایط ثابت آزمایش، آن را اندازه‌گیری کرد. مقدار حدّ تشخیص روش مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی ۵۵۱۵ برای نمونه‌برداری از $PAHs$ معادل ۰/۵ تا ۰/۳ میکروگرم در نمونه گزارش شده است [۲]. این در حالی است که مطابق با نتایج حاصل از این مطالعه، حدّ تشخیص دستگاهی و حدّ تشخیص کمی برای آنالیت‌های PAH نمونه‌برداری‌شده با تله‌سوزنی پُر شده با جاذب $Zn-MOF$ به ترتیب در محدوده ۰/۱۱-۰/۲۱ و ۰/۰۳-۰/۰۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر و برای جاذب $XAD-2/PANI$ حدّ تشخیص ۰/۰۹-۰/۰۲ نانوگرم بر لیتر و حدّ کمی ۰/۲۳-۰/۰۱ نانوگرم بر لیتر حاصل شده است که نشان از حساسیت بسیار بالاتر این روش‌ها در مقایسه با روش استاندارد $NIOSH$ است. همچنین طبق پژوهش حاضر، در میان این دو نوع تله‌سوزنی مورد بررسی، بیشترین حساسیت مربوط به تله‌سوزنی پُر شده با جاذب $XAD-2/PANI$ است.

آمبرلیت ($XAD-2$) یک جاذب رزینی پلی‌آروماتیک و غیرقطبی است که برای پیش‌تغلیظ بسیاری از ترکیبات غیرقطبی نظیر فنول‌ها، ترکیبات آروماتیک و غیره کاربرد دارد. این رزین با داشتن ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مناسب در فرایند پیش‌تغلیظ و نمونه‌برداری از ترکیبات مختلف بسیار پُر کاربرد است. $XAD-2$ اما در حالت اولیه و قبل از عامل‌دار شدن توسط آنیلین، مساحت سطح جذب پایین دارد و به‌سرعت اشباع می‌شود. بنابراین در این مطالعه، جهت حل این مشکل با آنیلین عامل‌دار شد [۱۷].

در این مطالعه برای تهیه نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی، از دو نوع سوزن جراحی با اندازه‌های ۲۰ و ۲۲ استفاده شد که هرکدام مزایا و معایب خاص خود را دارند. مزیت استفاده از سوزن با قطر کوچک‌تر این است که به‌دلیل آسیب کمتر به سپتوم محل تزریق، دستگاه دچار افت فشار گاز حامل نمی‌شود. اما استفاده از سوزن بزرگ‌تر نیز این مزیت را دارد که فرایند پُر کردن سوزن با جاذب راحت‌تر و سریع‌تر خواهد بود.

زمان واجذب نیز باید متناسب با فشار بخار آنالیت، پایداری جاذب و تمایل جاذب به آنالیت انتخاب شود. آنالیت‌ها در زمان کوتاه فرصت کافی برای واجذب و انتقال به داخل ستون را ندارند و در مقابل زمان‌های بالا نیز موجب آسیب به آنالیت و جاذب پُر شده می‌شوند. بنابراین در این مطالعه، تأثیر دو پارامتر دما و مدت‌زمان موردنیاز جهت واجذب آنالیت‌ها از روی سطح جاذب بررسی شد. برای این منظور، با روش طرح مرکب مرکزی که اثر دو پارامتر دما و زمان واجذب را بر عملکرد نمونه‌بردار و همچنین اثر متقابل آن‌ها را به‌صورت مجزا بررسی می‌کند، طراحی شد. تأثیر زمان واجذب بر عملکرد نمونه‌بردار در آنالیز آنالیت‌های پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک جاذب $Zn_3(BTC)$ در محدوده ۹/۵-۱/۵ دقیقه بررسی گردید. تأثیر دمای واجذب نیز برای همین جاذب در محدوده $220^{\circ}C$ تا $380^{\circ}C$ بر عملکرد نمونه‌بردار پیشنهادی مطالعه شد. همچنین، نتایج نشان داد که ضرایب دما و زمان واجذب در مدل ارائه‌شده معنی‌دار بودند. بالاترین میزان پیک‌ها در اثر متقابل دو پارامتر دما و زمان واجذب جاذب $Zn_3(BTC)$ به ترتیب در محدوده $379-331^{\circ}C$ و ۹-۷ دقیقه بود. براساس نتایج به‌دست‌آمده، افزایش دما و زمان واجذب تا یک محدوده مشخص باعث افزایش عملکرد نمونه‌بردار شده است، درحالی‌که افزایش بیشتر در دما و زمان واجذب سبب کاهش عملکرد واجذب حرارتی آنالیت‌ها شده است.

با توجه به اینکه هیدروکربن‌های آروماتیک دارای وزن مولکولی بالایی هستند و فشار بخار نسبتاً کمی دارند، برای جداسازی از جاذب به زمان و دمای واجذب بالاتری نیاز است. در مطالعه‌ای که بر روی نمونه‌برداری از ذرات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به‌وسیله تله‌سوزنی انجام شد، دما و زمان واجذب $300^{\circ}C$ در ۵ دقیقه لحاظ گردید. البته در این مطالعه فقط از پشم‌شیشه برای پُر کردن سوزن استفاده شده بود [۱۸]. این اختلاف دمایی و زمانی ممکن است به‌این دلیل باشد که نمونه‌برداری

نتیجه گیری

در این مطالعه، دو نوع جاذب برای اولین بار جهت نمونه برداری تله سوزنی از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای سنتز شدند. این جاذب ها با توجه به خصوصیاتشان، گزینه مناسبی برای استفاده در روش تله سوزنی هستند. براساس نتایج حاصل از بررسی عملکرد تله سوزنی های مورد مطالعه در فاز آزمایشگاهی و نیز در عرصه، هر دو جاذب مورد استفاده به دلیل ویژگی های سطحی خاصی که دارند، قادر به بهبود عملکرد نمونه بردار تله سوزنی برای نمونه برداری ترکیبات آروماتیک چندحلقه ای هستند و می توانند حساسیت بالایی برای نمونه برداری و آنالیز این ترکیبات ارائه کنند. بنابراین هر سه این روش ها قابلیت این را دارند که در آینده جایگزین روش های متداول توصیه شده شوند.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان نامه شماره ۹۷۰۳۲۲۱۴۵۷ مصوب معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان است. از حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان تشکر و قدردانی می شود.

تضاد منافع

نویسندگان اعلام می کنند که هیچ تضاد منفعی وجود ندارد.

ملاحظات اخلاقی

مطالعه حاضر در کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی همدان تأیید شده است.

سهم نویسندگان

مطالعه حاضر حاصل نگارش شیوا سوری و زهرا قلیچی بوده است. طراحی مطالعه، تجزیه و تحلیل اطلاعات و نظارت علمی را عبدالرحمن بهرامی و فرشید قربانی انجام داده است.

حمایت مالی

پژوهش حاضر با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان در قالب پایان نامه به شماره ۹۷۰۳۲۲۱۴۵۷ انجام گرفته است.

REFERENCES

- Mallah MA, Changxing L, Mallah MA, Noreen S, Liu Y, Saeed M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview. *Chemosphere*. 2022;**296**:133948. PMID: 35151703 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133948
- Soursou V, Campo J, Picó Y. Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples: An update on recent advances. *Trends Environ Anal Chem*. 2023;**37**:e00195. DOI: 10.1016/j.teac.2023.e00195
- NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH manual of analytical methods (method 5515) 1994. [Link](#)
- NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH manual of analytical methods (method 5506) 1998. [Link](#)
- OSHA. Occupational Safety and Health Administration, method 58: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs).2024. [Link](#)
- EPA. Environmental Protection Agency, Method 8100: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 1986. [Link](#)
- EPA. Environmental Protection Agency, Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 1984. [Link](#)
- Jalili V, Barkhordari A, Norouziyan Baghani A. The role of microextraction techniques in occupational exposure assessment. A review. *Microchem J*. 2019;**150**:104086. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104086
- Biagini D, Lomonaco T, Ghimenti S, Onor M, Bellagambi FG, Salvo P, et al. Using labelled internal standards to improve needle trap micro-extraction technique prior to gas chromatography/mass spectrometry. *Talanta*. 2019;**200**:145-55. PMID: 31036166 DOI: 10.1016/j.talanta.2019.03.046
- Soury S, Bahrami A, Alizadeh S, Shahna FG, Nematollahi D. Development of a needle trap device packed with zinc based metal-organic framework sorbent for the sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air. *Microchem J*. 2023;**148**:346-54. DOI: 10.1016/j.microc.2019.05.019
- Ghalichi Zave Z, Bahrami A, Ghorbani Shahna F, Farhadian M. Application of a needle trap device packed with XAD-2 polyaniline composite for sampling naphthalene and phenanthrene in air. *J Chromatogr A*. 2019;**1602**:74-82. PMID: 31176481 DOI: 10.1016/j.chroma.2019.05.058
- Alizadeh S, Nematollahi D. Electrochemically Assisted Self-Assembly Technique for the Fabrication of Mesoporous Metal-Organic Framework Thin Films: Composition of 3D Hexagonally Packed Crystals with 2D Honeycomb-like Mesopores. *Journal of the American Chemical Society*. 2017;**139**(13):4753-61. DOI: 10.1021/jacs.6b12564
- Ghiasvand A, Dowlatshah S, Nouraei N, Heidari N, Yazdankhah F. A solid-phase microextraction platinized stainless steel fiber coated with a multiwalled carbon nanotube-polyaniline nanocomposite film for the extraction of thymol and carvacrol in medicinal plants and honey. *J Chromatogr A*. 2015;**1406**:87-93. PMID: 26138604 DOI: 10.1016/j.chroma.2015.06.052
- Poormohammadi A, Bahrami A, Farhadian M, Ghorbani Shahna F, Ghiasvand A. Development of Carbotrap B-packed needle trap device for determination of volatile organic compounds in air. *J Chromatogr A*. 2017;**1527**:33-42. PMID: 29089106 DOI: 10.1016/j.chroma.2017.10.062
- Safarpour Khotbesara N, Bahrami A, Habibi Mohraz M, Afkhami A, Farhadian M. Development of a needle trap device packed with the Schiff base network-1/single-walled carbon nanotube for sampling phenolic compounds in air. *Microchem J*. 2022;**172**:106984. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106984
- Rocío-Bautista P, González-Hernández P, Pino V, Pasán J, Afonso AM. Metal-organic frameworks as novel sorbents in dispersive-based microextraction approaches. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;**90**:114-34. DOI: 10.1016/j.trac.2017.03.002
- Wang YG, Li, HQ, Xia YY. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance. *Adv Mater*. 2006; **18** (19):2619-23. DOI: 10.1002/adma.200600445
- Koziel JA, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices. *Analytical chemistry*. 2001;**73**(1):47-54. DOI: 10.1021/ac000835s
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Method TO-13A. 1999;EPA/625/R-96/010b. [Link](#)