

Original Article



Comparison of $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ and XAD-2/PANI Adsorbents for Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Needle Trap Sampling Method in Air

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

1. Occupational Health Pole of the Country, Occupational Health and Safety Research Center, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

Abstract

Article history:

Received: 09 July 2024

Revised: 10 October 2024

Accepted: 14 October 2024

ePublished: 20 October 2024

*Corresponding author:

Abdorahman Bahrami,
Occupational Health Pole of the
Country, Occupational Health
and Safety Research Center,
Faculty of Health, Hamedan
University of Medical Sciences,
Hamedan, 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 $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ 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-5528 and NIOSH-1003. 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, is 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 percentage of relative 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 1.7-15.7, indicating appropriate accuracy for the sampling and analysis method using this adsorbent. The limit of detection was 0.002-0.09 ng/L, and the limit of quantification was 0.01-0.23 ng/L. The study results showed that NTDs containing Zn₃(BTC)₂ adsorbent could store PAHs for 60 days at 4°C. The storage time for NTDs containing XAD-2/PANI sorbent 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 polyaromatic and 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 pre-concentration 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 پلی‌آنیلین / 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 حرفه‌ای کشور، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی کار، 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 پلی‌آنیلین / 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 کمی‌سازی (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 ۲۵ °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 به‌دلیل 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.

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.

* نویسنده مسئول: عبدالرحمن بهرامی، قطب بهداشت حرفه‌ای کشور، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

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 پلی‌آنیلین / 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): ۱۴۳-۱۳۳.

مقدمه

چندحلقه‌ای در هوا به‌علت اثرات نامطلوبی که بر سلامت انسان دارند، اهمیت بسیار زیادی دارد. به‌همین‌دلیل لازم است از روش‌هایی با حساسیت بالا برای نمونه‌برداری و تجزیه آن‌ها استفاده 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

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 ترانژنیک 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

حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) توصیه شده است [۷-۳].
 با این حال، در بسیاری از روش های نمونه برداری مرسوم، محدودیت هایی همچون نیاز به حلال های سمی در مرحله آماده سازی، حساسیت کم، پیچیدگی و وقت گیر بودن مراحل آماده سازی وجود دارد. به علاوه، با توجه به روند کاهشی حدود مجاز مواجهه با آلاینده های هوا در سال های اخیر، معرفی روش هایی که به کمک آن ها بتوان بر محدودیت های روش های مرسوم غلبه کرد، بسیار ضروری به نظر می رسد. در این راستا، امروزه استفاده از روش های میکرواستخراج فاز جامد، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این میان، روش نمونه برداری تله سوزنی، روشی نسبتاً جدید بوده که هم زمان از مزایای روش های متداول نیز برخوردار است [۸]. نمونه بردار تله سوزنی (Needle Trap NTD Device) مانند نسخه کوچکی از لوله های جاذب است که در آن هوای حاوی آنالیت با سرعت ثابت به طور فعال (با استفاده از یک پمپ) یا به صورت غیر فعال (با انتشار) از بستر جاذب عبور می کند [۹]. جاذب های به کار برده شده در روش نمونه برداری تله سوزنی معمولاً از نوع جاذب های تجاری هستند. اما این جاذب ها معایبی همچون سطح پایین، ظرفیت کم، تورم و آماس در مواجهه با رطوبت دارند و قابلیت نمونه برداری از آنالیت های مختلف را ندارند. بنابراین، امروزه تمایل بالایی در محافل علمی به منظور اصلاح این مشکلات از طریق سنتز جاذب های نوین وجود دارد. بنابراین در این مطالعه، دو نوع جاذب جدید اصلاح و به لحاظ کارایی در نمونه برداری از ترکیبات چند حلقه ای آروماتیک در هوا، بررسی و مقایسه شدند.
 $Zn_3(BTC)_2$ جاذبی از گروه چارچوب های 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- بنزن تری کربوکسیلیک اسید ($Zn-BTC$) حاصل شده و ساختار خوشه مانند آن، حفره های ریز متخلخل را ایجاد می کند که برای نمونه برداری از PAHs بسیار مناسب است [۱۰].
 $XAD-2/PANI$ دومین جاذب سنتز شده در این مطالعه است که به دنبال یک واکنش شیمیایی و از طریق عامل دار شدن جاذب $XAD-2$ با کامپوزیت پلی آنیلین حاصل می شود. جاذب $XAD-2$ به تنهایی با وجود ویژگی های منحصر به فردی که برای جذب PAHs دارد، در حالت اولیه و قبل از عامل دار شدن توسط آنیلین، مساحت سطح جذب پایین دارد و به سرعت اشباع می شود. اما بعد از اصلاح، ساختار بسیار متخلخلی در سطح آن ایجاد می گردد و آن را به جاذب بهتری مبدل می کند [۱۱].

بدین ترتیب، این مطالعه به منظور سنجش و مقایسه عملکرد هر یک از جاذب های مذکور در نمونه برداری تله سوزنی انجام شده است. در ابتدا، جاذب های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی کیفی شدند. سپس، نمونه بردارهای تله سوزنی پر شده با هر یک از جاذب ها به طور جداگانه و در شرایط یکسان، جهت

نمونه برداری از PAHs در هوا بررسی گردیدند و عملکرد آن ها از طریق دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله ای 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 کمی سازی (LOQ) ارزیابی و مقایسه شدند. در نهایت نیز عملکرد تله سوزنی های پر شده با جاذب های مختلف، در محیط واقعی بررسی شد.

روش کار

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز هر یک از جاذب ها در این مطالعه به ترتیب شامل جاذب $Zn_3(BTC)_2$: تری مسیک اسید (H_3btc , Merck, 95%), Zn (98%, $2/PANI$: آنیلین ($\geq 99.5\%$), سولفوریک اسید (H_2SO_4 , Merk, 98%), نیتریک اسید (HNO_3 , Merk, 70%) و جاذب CS/GOA : سولفوریک اسید (H_2SO_4 , Merk, 98%), استیک اسید (CH_3COOH , Merk, 98%), EDC ($C_8H_5NO_3$, Sigma-Aldrich, 98%), $C_6H_{11}NO_4$ (NHS, Sigma-Aldrich, 98%), پراکسید هیدروژن (H_2O_2 , Merk, 99.5%), پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$, Merk, 99%) و گرافیت طبیعی (C, Merck, 99%) بودند که با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفتند.

تجهیزات

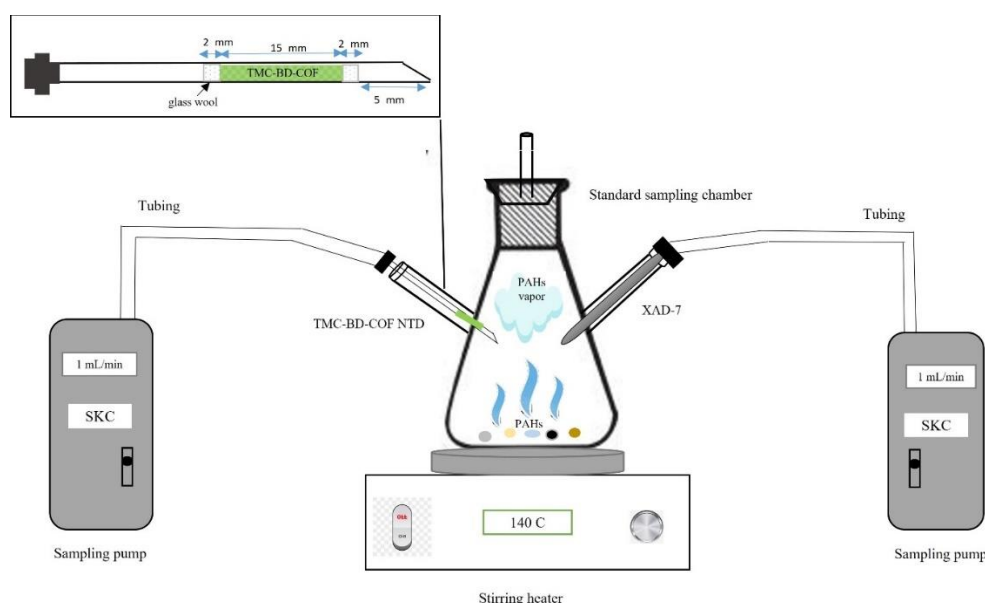
در این مطالعه از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN) دستگاه تعیین پراش اشعه ایکس (مدل PW1730 ساخت شرکت Philips)، دستگاه آنالیز توزین حرارتی (مدل Q600-TA)، دستگاه طیف سنج FT-IR (مدل Perkin Elmer GX) جهت بررسی کیفی جاذب ها استفاده شد. دستگاه های گاز کروماتوگرافی در دو مدل Agilent 7890B و Shimadzu GC-2010 مجهز به آشکارساز شعله ای یونی جهت تجزیه آنالیت ها به کار گرفته شد. سوزن های نخاعی اندازه ۲۰ و ۲۲ برای ساخت تله سوزنی ها، لوله های رابط، محفظه شیشه ای برای ساخت غلظت های مشخص از آنالیت ها، هات پلیت مغناطیسی مدل Alpha D500 برای گرم کردن محفظه شیشه ای و تبدیل هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای به حالت گازی و پمپ نمونه برداری با دبی پایین مدل SKC 222-3 ساخت کشور آمریکا برای نمونه برداری توسط تله سوزنی استفاده شدند و لوله

گردید و با ۲ mL اسیدنیتریک غلیظ و اسیدسولفوریک (به نسبت ۳:۱) ترکیب و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه گذاشته شد. مخلوط نهایی جهت خشک شدن به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه در داخل آون قرار گرفت. درنهایت، رسوب سیاه‌رنگی حاصل شد و در مرحله آخر جاذب به شکل پودر درآمد و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM در اندازه‌های مش ۴۰-۶۰ دانه‌بندی شد [۱۳].

روش آماده سازی تله‌سوزنی

در این مطالعه، برای تهیه نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی، از سوزن‌های نخاعی (Spinal needle) در اندازه‌های ۲۰ (طول: ۹۰۰ میلی متر، قطر خارجی: ۰/۹ میلی متر، قطر داخلی: ۰/۱۹ میلی متر) و ۲۲ (طول: ۹۰ میلی متر، قطر خارجی ۰/۷۱ میلی متر، قطر داخلی ۰/۳۹ میلی متر) استفاده شد. به منظور پُر کردن سوزن‌ها از جاذب، ابتدا ۳ میلی متر پشم‌شیشه درون سوزن قرار گرفت و سپس ۱۰ الی ۱۵ میلی متر از جاذب موردنظر درون سوزن قرار داده شد و درنهایت ۳ میلی متر دیگر پشم‌شیشه در قسمت سر سوزن قرار گرفت، به طوری که ۵ میلی متر 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.



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

دمای واجذب آنالیت‌ها از جاذب‌های سنتز شده، دمای بخش تزریق دستگاه گازکروماتوگرافی به‌طور متناوب در پنج سطح دمایی (۳۸۰-۲۲۰) تنظیم و میزان واجذب در هریک از سطوح بررسی شد. در بررسی بهترین زمان واجذب نیز نمونه‌بردار تله‌سوزنی

جاذب، پمپ خلأ محیطی (BioLite High volume sample pump, SKC) با دبی ثابت ۲۰ 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 ۱/۳۳ گرم نیترات روی به‌عنوان عامل کاتیونی و ۰/۱۷۴ گرم نیترات سدیم به‌عنوان الکترولیت حامل در ۱۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه (محلول A، pH: ۲/۱) حل شد. همچنین، ۰/۵۲۵ گرم اسیدتری‌مسیک (H_3btc) به‌عنوان لیگاند در ۱۵ 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 ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به‌منظور فعال‌سازی تری‌مسیک‌اسید روی قبل از به‌کارگیری در سوزن، در آون ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. به‌منظور تهیه جاذب XAD-2/PANI، ابتدا ۱۰۰ mg از جاذب XAD-2 با ترازوی دیجیتال وزن شد و با ۱۰ mL آنیلین مخلوط

پارامترهای واجذب

زمان و دما به‌عنوان دو پارامتر قابل‌بهینه‌سازی در طی فرایند واجذب، نقش کلیدی در دفع حرارتی آنالیت‌ها از جاذب در روش‌های استخراج بدون حلال دارند. بنابراین، برای یافتن بهترین

موردنظر بعد از انجام نمونه برداری در پنج سطح زمانی (۵/۹-۱/۵ 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 اندازه گیری حجم گذر شکست

در روش نمونه برداری تله سوزنی، 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 تله سوزنی 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 نمونه بردار تله سوزنی کاملاً مشابه توسط یک لوله پیوندی به صورت سری به هم متصل شدند. سپس، این تله سوزنی ها به منظور نمونه برداری از سه غلظت مجزا از هریک از آلاینده ها مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، پس از هربار فرایند نمونه برداری از یک آلاینده در غلظت مشخص و دبی ثابت، تله سوزنی دوم به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق گردید و آنالیت های باقی مانده روی بستر جاذب بررسی شدند. ظاهر شدن پاسخ ناحیه پیک آنالیت ها در تله سوزنی دوم نشان می دهد که اشباع در تله سوزنی اول رخ داده است. در نتیجه، می توان براساس غلظت هریک از آنالیت ها در محیط، حجم و مدت زمان مجاز نمونه برداری قبل از رسیدن به نقطه گذر شکست را محاسبه کرد.

زمان نگهداشت

این موضوع که نمونه بردار تله سوزنی تا چه مدت بعد از نمونه برداری قادر است آنالیت ها را بدون از دست دادن مقادیر قابل توجهی از آن ها در خود نگه دارد، از فاکتورهای کلیدی در تدوین روش های نمونه برداری است. قابلیت نگهداری آنالیت توسط نمونه بردار تله سوزنی به عوامل مختلفی نظیر نوع آنالیت، نوع جاذب و شرایط نگهداری نمونه بردار بستگی دارد [۱۴]. بنابراین جهت ارزیابی زمان ماندگاری آنالیت ها روی بستر جاذب در تله سوزنی پیشنهادی، آنالیت های موردنظر تحت شرایط نمونه برداری بهینه نمونه برداری شدند. تجزیه نمونه ها بلافاصله و بعد از گذشت چند هفته در آزمایشگاه صورت گرفت تا توانایی جاذب در نگهداشت آنالیت ها بعد از نمونه برداری مشخص شود. نمونه ها در محفظه کاملاً محصور و در دمای محیط آزمایشگاه و نیز در یخچال نگهداری شدند. در مرحله بعد، هریک از نمونه بردارهای تله سوزنی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله ای یونی، تحت شرایط واجذب بهینه (دما و زمان) آنالیز شدند.

اعتبار بخشی روش

به منظور اعتبار سنجی روش تله سوزنی برای نمونه برداری و تجزیه و تحلیل هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای از هوا، حد

تشخیص، حد کمی و گستره دینامیک خطی بررسی شدند. ابتدا منحنی کالیبراسیون برای هریک از آنالیت ها در غلظت های مختلف با استفاده از هر NTD پیشنهادی رسم گردید و سپس مقادیر حد تشخیص و حد کمی به کمک روابط ۲ و ۳، برای هریک از آنالیت ها به تفکیک محاسبه شدند [۱۵]. (S شیب منحنی کالیبراسیون و σ انحراف استاندارد نویزهای کروماتوگرام به دست آمده است).

$$\text{LOD} = 3.3 \sigma / S \quad (۱)$$

$$\text{LOQ} = 10 \sigma / S \quad (۲)$$

$$\text{RSD} = S / X \times 100 \quad (۳)$$

به منظور محاسبه σ یک نمونه شاهد (تله سوزنی پُر شده از جاذب، قبل از انجام نمونه برداری) به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد. سپس از بین مقادیر پیک های به دست آمده (نویزها) ۵ نماینده انتخاب و انحراف استاندارد آن ها محاسبه شد. همچنین، خطی بودن روش در غلظت های مختلف نیز با استفاده از ضریب هم بستگی معادلات رگرسیون منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید.

بررسی تکرار پذیری

در مطالعه حاضر، تکرار پذیری تله سوزنی های پیشنهادی از طریق محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) حاصل شد. بدین منظور، به وسیله هریک از تله سوزنی ها، در سه غلظت متفاوت و در هر غلظت، سه بار نمونه برداری انجام شد. جهت تعیین درصد RSD از معادله ۱ استفاده شد (S انحراف استاندارد نسبی و X میانگین حسابی است).

اندازه گیری در عرصه

پس از تعیین پارامترهای مؤثر بر عملکرد تله سوزنی ها در آزمایشگاه، مطالعه ای در شرایط واقعی طراحی شد. بدین منظور، نمونه ها از هوای خروجی اگرز خودروهای گازوئیل سوز و نیز از هوای شهر (در محیطی با ترافیک متوسط تا سنگین خودروهای گازوئیل سوز)، مطابق با هر دو روش NIOSH 5515 و NTD تهیه شدند. سپس نتایج با یکدیگر مقایسه گردیدند.

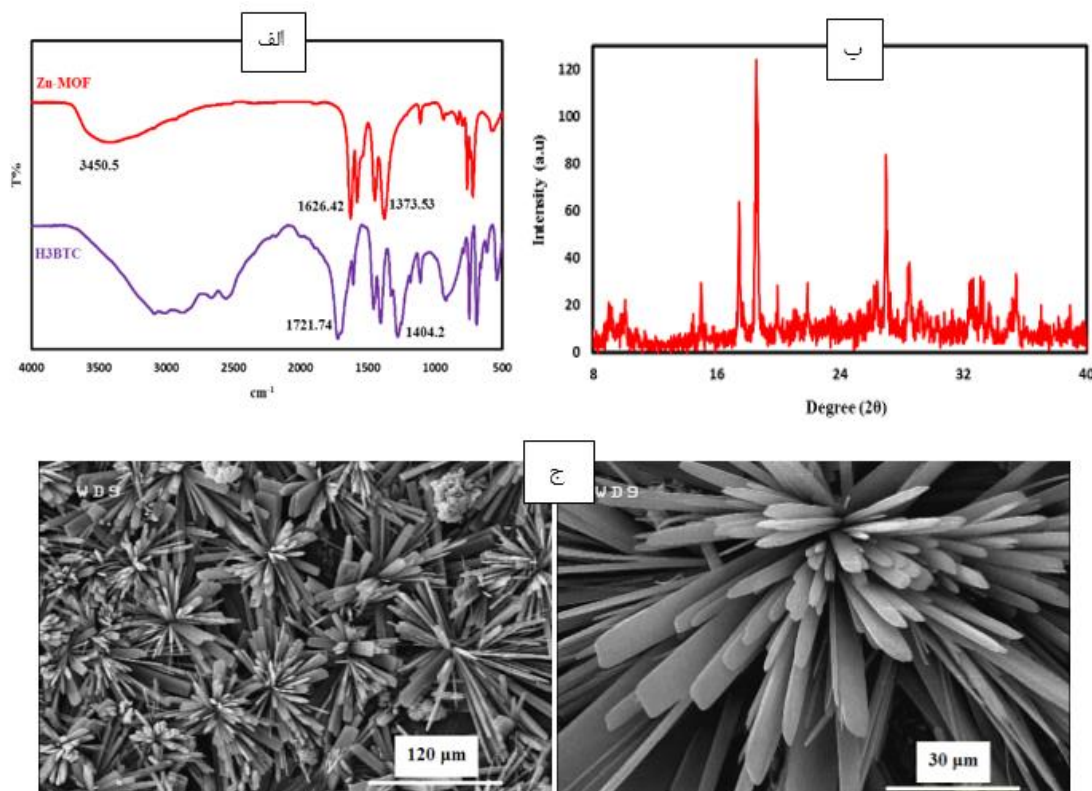
نتایج

خصوصیات جاذب های سنتز شده

شکل ۲- الف ویژگی های عملکرد و باند تری مسیک اسید و چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسید روی را توسط طیف سنجی مادون قرمز نشان می دهد. عدم حضور پیک عامل کربوکسیلیک اسید (۲۵۵۴-۳۰۸۵ بر سانتی متر) در الگوی چارچوب فلزی-آلی تری مسیک اسید روی نشان شرکت آن در سنتز جاذب است. تغییر واکنش های نامتقارن و متقارن دوطرفه از آنیون های کربوکسیلات (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 اسید روی را با پراش اشعه ایکس نشان می دهد. زاویه گسترده الگوی پراش اشعه ایکس

سانتی‌مترمربع) روی الکتروکربنی نشان می‌دهد. این تصویر میکروکریستال‌های استوانه‌ای چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی را به خوبی نشان می‌دهد.

به خوبی ویژگی کریستالی بودن جاذب را در مقایسه با الگوی جاذب مطالعه پیشین نشان می‌دهد [۱۶]. شکل ۲- پ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را از جاذب چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی را در الکترولیز جریان ثابت (۱ میلی‌آمپر بر



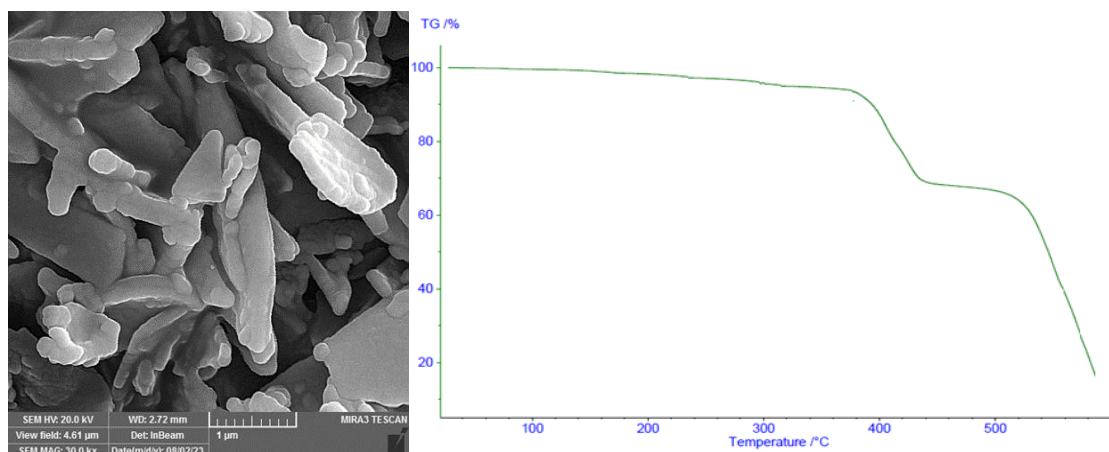
شکل ۲. الف. طیف‌سنجی مادون قرمز از تری‌مسیک‌اسید و چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی، ب. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی، پ. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی

وا جذب آنالیت‌ها از روی سطح جاذب در نمونه‌بردار بررسی شد. براساس نتایج به دست آمده، برای جداسازی مطلوب آنالیت‌ها از جاذب $Zn_3(BTC)_2$ ، تله‌سوزنی باید به مدت ۹ دقیقه در بخش تزریق دستگاه با دمای 379°C بماند. جاذب XAD-2/PANI نیز در صورتی که به مدت ۸ دقیقه تحت دمای 350°C قرار گیرد، بیشترین کارایی و جذب آنالیت‌ها را از خود نشان می‌دهد (جدول ۱). پارامتر حجم گذر شکست، یکی از مهم‌ترین متغیرهای عملکردی تله‌سوزنی به شمار می‌آید، به طوری که نمونه‌برداری در حجم‌های بیشتر از گذر شکست موجب خطا در اندازه‌گیری‌ها می‌شود. بنابراین در این مطالعه، مقدار حجم گذر شکست هر سه نوع تله‌سوزنی به تفکیک برای هر یک از آلاینده‌های مورد بررسی، در غلظت‌های محدوده TLV اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقدار حجم گذر شکست با افزایش غلظت هریک از آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، به علت اختلاف در وزن مولکولی و در نتیجه فرآیند آنالیت‌ها، کمترین مقادیر حجم گذر شکست مربوط به نفتالین و بیشترین آن‌ها مربوط به بنزو (آ) پیرن است.

در شکل ۳- الف ویژگی‌های ریخت‌شناسی جاذب XAD-2/PANI به کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قابل مشاهده است. تصاویر حاصل نشان‌دهنده ساختار لایه‌لایه و نسبت سطح به حجم بالای جاذب است. شکل ۳- ب آزمون پایداری حرارتی (TGA) با دستگاه Q600 TG (TA, USA) از 50°C تا 800°C در جریان گاز N_2 با نرخ گرمایش 20°C/min را نشان می‌دهد. این آزمون بیانگر این است که XAD-2/PANI سنتز شده کاهش جرم قابل توجهی را تا حدود 400°C از خود نشان نمی‌دهد و جاذب پایداری حرارتی خوبی دارد و می‌تواند برای و جذب 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 عامل‌دار شدن توسط آنیلین نشان می‌دهد.

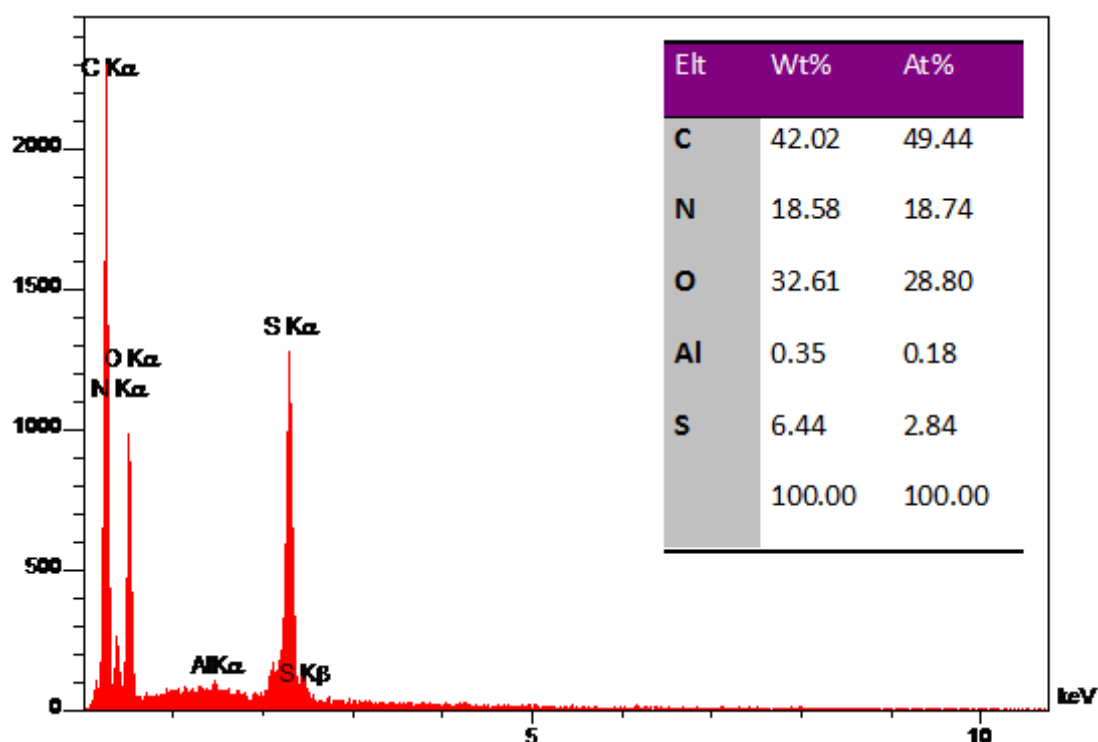
بررسی تأثیر دما و زمان و جذب و حجم گذر شکست

در این قسمت، تأثیر دو پارامتر دما و مدت زمان مورد نیاز جهت



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 عامل دار شدن

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

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

موردنظر 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

بررسی زمان نگهداشت آنالیت روی جاذب لازم است مدت زمان نگهداری آنالیت توسط نمونه بردار و جاذب

نگهداری تله‌سوزنی حاوی جاذب XAD-2/PANI نیز به‌همین ترتیب در حدود ۱۰ و ۲۰ روز حاصل شد (جدول ۱).

اعتباربخشی روش

پس از به دست‌آوردن شرایط بهینه عملکرد هر جاذب در روش تله‌سوزنی، لازم بود کارایی هر یک به‌صورت کمی نیز ارزیابی شود. بدین‌منظور، پارامترهای LOD و LOQ برای نمونه‌برداری توسط هر سه نوع تله‌سوزنی از هر آنالیت براساس معادلات حاکم محاسبه شدند. خطی بودن اندازه‌گیری‌ها نیز در غلظت‌های مختلف با سه تکرار برای به دست‌آوردن 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 تله‌سوزنی‌ها

جاذب	LOD ng/ml	LOQ ng/ml	LDR ng/ml	RSD (%)	اندازه‌گیری در عرصه ng m ⁻³
XAD-2/PANI	۰/۰۰۲ - ۰/۰۹	۰/۰۱ - ۰/۲۳	۰/۴ - ۳۱۴	۱/۷ - ۷/۱۵	۲ - ۱۰۰
Zn-MOF	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 اندازه‌گیری دقت در نمونه‌برداری به روش تله‌سوزنی است که با محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) بررسی می‌شود. در این مطالعه، تکرارپذیری هر تله‌سوزنی پیشنهادی از طریق محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) محاسبه شد. نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

اندازه‌گیری در عرصه

پس از تعیین پارامترهای مختلف در محیط آزمایشگاه، جهت ارزیابی نهایی عملکرد تله‌سوزنی‌های دو نوع جاذب سنتز شده، مطالعه در فیلد صورت گرفت. در این مطالعه، چهار نمونه واقعی با هر تله‌سوزنی حاوی یک نوع جاذب خاص و چهار نمونه نیز براساس روش NIOSH 5515 به‌طور هم‌زمان گرفته شدند. نتایج حاصل از این بخش نشان می‌دهد که هر دو تله‌سوزنی پیشنهادی در مقایسه با روش NIOSH از حساسیت بالاتری برخوردار بوده و قادر است حتی مقادیر بسیار کم آنالیت‌های موجود در هوا را شناسایی کند.

بحث

در این مطالعه، دو نوع جاذب مختلف و جدید سنتز شدند و به‌لحاظ کارایی در نمونه‌برداری از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا به روش تله‌سوزنی بررسی و مقایسه گردیدند. روش تله‌سوزنی یک روش نوین در نمونه‌برداری و برپایه میکرواستخراج فاز جامد است که عملیات نمونه‌برداری، آماده‌سازی و استخراج را در یک مرحله انجام می‌دهد. مهم‌ترین مزیت این روش در مقایسه با روش‌های 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 می‌شود. در این روش از یک سوزن به‌عنوان بدنه نمونه‌بردار استفاده و جاذب متناسب با نوع آنالیت هدف، داخل سوزن انباشت می‌شود. سپس، هوای حاوی آنالیت‌ها توسط یک پمپ مکنده از داخل جاذب عبور می‌کند و آنالیت‌ها در داخل جاذب به دام می‌افتند. به‌طور کلی، بازده تکنیک‌های ریزاستخراج اساساً وابسته به نوع و خصوصیات جاذب است.

چارچوب‌های فلزی- آلی دارای ماهیت هیبریدی آلی- معدنی هستند و داشتن خاصیت‌های هر دو عنصر آلی و معدنی از برتری آن محسوب می‌شود. حفره‌های کاملاً منظم و یکنواخت از دیگر مزایای این چارچوب‌هاست. این امر عامل مهمی در افزایش گزینش‌پذیری این جاذب‌هاست. در این میان، جاذب Zn₃(BTC)₂ از اتصال کووالانسی یون فلز روی (II) با لیگاند ۱،۳،۵- بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید حاصل می‌شود و ساختار خوشه‌مانند آن، حفره‌های ریزمتخلخل را ایجاد می‌کند (Zn-BTC). به‌دلیل داشتن حفرات بزرگ‌تر و مورفولوژی خاص برای نمونه‌برداری از پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک استفاده شد [۱۶].

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 پُرکاربرد 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 به دلیل 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 پر 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 به صورت 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 $^{\circ}C$ ۲۲۰ تا ۳۸۰ بر عملکرد نمونه‌بردار پیشنهادی مطالعه شد. همچنین، نتایج نشان داد که ضرایب دما و زمان واجذب در مدل ارائه شده معنی‌دار بودند. بالاترین میزان پیک‌ها در اثر متقابل دو پارامتر دما و زمان واجذب جاذب Zn_3 (BTC) به ترتیب در محدوده $^{\circ}C$ ۳۷۹-۳۳۱ و ۹-۷ دقیقه بود. براساس نتایج به دست آمده، 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 به وسیله تله‌سوزنی انجام شد، دما و زمان واجذب $^{\circ}C$ ۳۰۰ در ۵ دقیقه لحاظ گردید. البته در این مطالعه فقط از پشم‌شیشه برای پر کردن سوزن استفاده شده بود [۱۸]. این اختلاف دمایی و زمانی ممکن است به این دلیل باشد که نمونه‌برداری 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 $^{\circ}C$ ۳۵۰ و ۸ دقیقه بهینه شد.

تکرارپذیری یکی از پارامترهایی است که باید در توسعه روش‌های اندازه‌گیری موردتوجه قرار گیرد. این پارامتر درواقع 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 پر کردن تله‌سوزنی‌ها با روش‌های اتوماتیک و مکانیزه به جای پر 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-13A، با محافظت نمونه‌ها از گرما و اشعه ماوراءبنفش می‌توان آن‌ها را در دمای یخچال به مدت ۷ روز نگهداری کرد [۱۹].

حد تشخیص دستگاهی معادل کمترین غلظت از جسم تجزیه‌ای در یک نمونه است که دستگاه قادر به شناسایی و اندازه‌گیری آن است و حد تشخیص کمی معادل کمترین غلظت از همان آنالیت است که می‌توان با دقت و صحت قابل قبول تحت شرایط ثابت آزمایش، آن را اندازه‌گیری کرد. مقدار حد 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 [۳]. این در حالی است که مطابق با نتایج حاصل از این مطالعه، حد تشخیص دستگاهی و حد تشخیص کمی برای آنالیت‌های PAH نمونه‌برداری شده 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 حد تشخیص ۰/۰۹-۰/۰۲ نانوگرم بر لیتر و حد 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 موردبررسی، بیشترین حساسیت مربوط به تله‌سوزنی پُر شده با جاذب XAD-2/PANI است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، دو نوع جاذب برای اولین بار جهت نمونه‌برداری تله‌سوزنی از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای سنتز شدند. این جاذب‌ها با توجه به خصوصیاتشان، گزینه مناسبی برای استفاده در روش تله‌سوزنی هستند. براساس نتایج حاصل از بررسی عملکرد تله‌سوزنی‌های مورد مطالعه در فاز آزمایشگاهی و نیز در عرصه، هر دو جاذب مورد استفاده به دلیل ویژگی‌های سطحی خاصی که دارند، قادر به بهبود عملکرد نمونه‌بردار تله‌سوزنی برای نمونه‌برداری ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای هستند و می‌توانند حساسیت

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.

بالایی برای نمونه برداری و آنالیز این ترکیبات ارائه کنند. بنابراین هر سه این روش‌ها قابلیت این را دارند که در آینده جایگزین روش‌های متداول توصیه شده شوند.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه شماره ۹۷۰۳۲۲۱۴۵۷ مصوب معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان است. از حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان تشکر و قدردانی می‌شود.

تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ تضاد منافی وجود ندارد.

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, Norouzian 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
- Kozziel 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](#)