JOHE
Journal of Occupational Hygiene Engineering
J Occup Hyg Eng, 2024; 11(2): 133-143 Doi: 10.32592/joohe.11.2.133
https://johe.umsha.ac.ir
UMSHA Press

Original Article

# 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

*Abdorahman Bahrami*[1*], *Shiva Sori*[1], *Zahra Ghalichi Zave*[1], *Farshid Ghorbani Shahna*[1]

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

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

***Corresponding author**: Abdorahman 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*

## Abstract

***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 Zn3(BTC)2 and XAD-٢/□□□□ 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*

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]
[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

***Copyright*** *© 2024 Journal of Occupational Hygiene Engineering. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cite*

## 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 □□□ □□□□□-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/□□□□, □□ 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/□□□□ □□□□□□ent 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 □□/□, □□□□□□□□□□□□□. □□□ □□□□□□□□□□□ □□ □□□□□□□□□ 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, □□□□□□□□□□ appropriate accuracy for the sampling and analysis method using this adsorbent. The limit of detection was 0.002-0.09 □□/□, □□d the limit of quantification was 0.01-0.23 □□/□. □□□ □□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□ □□□□ □□□□ containing Zn3(BTC)2 adsorbent could store PAHs for 60 □□□□ □□ 4□□. □□□ □□□□□□□□ □□□□ □□□ □□□□ □□□□□□□□□□ XAD-2/□□□□ □□□□□□t 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) □□ □ □□□□□romatic 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.*


[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

JOHE
مجله مهندسی بهداشت حرفه‌ای
دوره ۱۱، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۳، صفحات: ۱۴۳-۱۳۳
https://johe.umsha.ac.ir
UMSHA Press

مقاله اصلی

# 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[1*]، شیوا سوری[1]، زهرا قلیچی زاوه[1]، فرشید قربانی شهنا[1]

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

**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 علوم‌پزشکی همدان، همدان، ایران

ایمیل:*Bahrami@umsha.ac.ir*

## 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 حدّ تشخیص (*LOD*) و حدّ کمّی 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 ازنظرِ 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 موردمطالعه در فاز آزمایشگاهی و نیز در عرصه، هر دو جاذب مورداستفاده 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.

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

**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

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 ازطریق 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. به‌همین‌دلیل لازم است از روش‌هایی با حساسیت بالا برای نمونه‌برداری و تجزیه آن‌ها استفاده

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]
[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

شود. امروزه، روش‌های متداول نمونه‌برداری جهت پایش هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا عموماً توسط سازمان‌های معتبری چون مؤسّسه ملّی ایمنی و بهداشت شغلی (*NIOSH*)، اداره ایمنی و بهداشت شغلی (*OSHA*) و آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (*EPA*) توصیه شده است [۳-۷]. بااین‌حال، در بسیاری از روش‌های نمونه‌برداری مرسوم، محدودیت‌هایی همچون نیاز به حلاّل‌های سمّی در مرحله آماده‌سازی، حسّاسیت 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. دراین‌راستا، امروزه استفاده از روش‌های میکرواستخراج فاز جامد، موردتوجه پژوهشگران قرارگرفته است. دراین‌میان، 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 به‌کاربرده‌شده در روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی معمولاً از نوع جاذب‌های تجاری هستند. اما این جاذب‌ها معایبی همچون سطح پایین، ظرفیت کم، تورّم 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 ازطریق 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 ازلحاظ ساختاری، قابلیت طراحی و تنظیم دارند. برهمین اساس، جاذب *MOF* سنتزشده در این مطالعه از اتصال کووالانسی یون فلز روی (*II*) با لیگاند ۱،۳،۵- بنزن 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-۲/PANI* دومین جاذب سنتزشده در این مطالعه است که به‌دنبال یک واکنش شیمیایی و ازطریق عامل‌دار شدن جاذب *XAD-2* با کامپوزیت پلی‌آنیلین حاصل می‌شود. جاذب *XAD-2* به‌تنهایی باوجودِ ویژگی‌های منحصربه‌فردی که برای جذب *PAHs* دارد، در حالت اوّلیه و قبل‌از عامل‌دار شدن توسط آنیلین، مساحت سطح جذب پایین دارد و به‌سرعت اشباع می‌شود. اما بعداز اصلاح، ساختار بسیار متخلخلی در سطح آن ایجاد می‌گردد و آن را به جاذب بهتری مبدّل می‌کند [۱۱].

بدین‌ترتیب، این مطالعه به‌منظور سنجش و مقایسه عملکرد هریک از جاذب‌های مذکور در نمونه‌برداری تله‌سوزنی انجام شده است. در ابتدا، جاذب‌های سنتزشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) بررسی کیفی شدند. سپس، نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی پرشده با هریک از جاذب‌ها به طور جداگانه و در شرایط یکسان، جهت نمونه‌برداری از *PAHs* در هوا بررسی گردیدند و عملکرد آن‌ها ازطریق دستگاه گازکروماتوگرافی مجهّز 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 حدّ تشخیص (*LOD*) و حدّ کمّی‌سازی (*LOQ*) ارزیابی و مقایسه شدند. درنهایت نیز عملکرد تله‌سوزنی‌های پُرشده 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 (*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 ($KNO_3$, *Sigma-Aldrich, 99%*)، جاذب *XAD-۲/PANI*: آنیلین (≥۹۹,۵٪، سولفوریک‌اسید (*H2SO4, Merk, ۹۸٪*)، نیتریک‌اسید (*HNO3, Merk, 70%*) و جاذب *CS/GOA*: سولفوریک‌اسید (*H2SO4, Merk, 98%*)، استیک‌اسید ($CH_3COOH$, *Merk, ۹۸٪*)، *EDC* (*C8N3H17.HCL, Sigma-Aldrich, 98%*)، *NHS* کیتوسان (*C4H5NO3, Sigma-Aldrich, ۹۸٪*)، پراکسید هیدروژن (*C6H11NO4, Sigma-Aldrich, ۹۹,۵٪*)، پرمنگنات‌پتاسیم (*H2O2, Merk, 30%*) و گرافیت طبیعی (*KMnO4, Merk, 99%*) بودند که با خلوص بالا مورداستفاده 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 گازکروماتوگرافی در دو مدل *Agilent ۷۸۹۰* و *Shimadzu GC-2010* مجهّز به آشکارساز شعله‌ای یونی جهت تجزیه آنالیت‌ها به کار گرفته شد. سوزن‌های نخاعی اندازه ۲۰ و ۲۲ برای ساخت تله‌سوزنی‌ها، لوله‌های رابط، محفظه شیشه‌ای برای ساخت غلظت‌های مشخص از آنالیت‌ها، هات‌پلیت مغناطیسی

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]
[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

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 (*SKC BioLite High volume sample pump*,) 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*

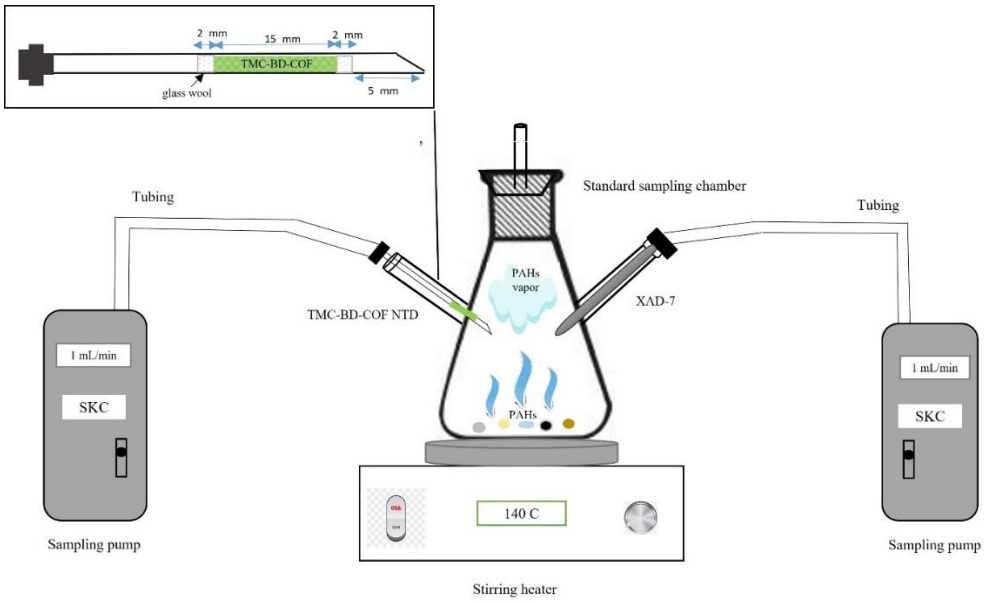
برای سنتز جاذب $Zn_3(BTC)_2$، ابتدا ۱/۳۳ گرم نیترات روی به‌عنوان عامل کاتیونی و ۰/۱۷۴ گرم نیترات سدیم به‌عنوان الکترولیت حامل در ۱۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه (محلول *A*، *pH*:۲/۱) حل شد. همچنین، ۰/۵۲۵ گرم اسیدتری‌مسیک (*H3btc*) به‌عنوان لیگاند در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول (محلول *B*) حل گردید. سپس، در حال هم زدن محلول *A*، محلول *B* به‌صورت قطره‌قطره به آن اضافه شد. بعداز این مرحله، الکترود کربنی در محلولْ غوطه‌ور و سنتز فیلم نازک *MOF* آغاز شد [۱۲]. سپس الکترود از محلولْ خارج و با آب‌مقطّر شسته گردید. فیلم آماده‌شده به‌منظور تثبیت چارچوب‌ها به مدت یک شب در دمای اتاق قرار گرفت. سپس به‌منظور تبخیر حلاّل‌ها از جاذب به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به‌منظور فعال‌سازی‌تری‌مسیک‌اسید روی قبل‌از 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 گردید و با ۲ *mL* اسیدنیتریک غلیظ و اسیدسولفوریک (به نسبت ۱:۳) 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 ۶۰-۴۰ 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 میلی‌متر، قطر داخلی: ۰/۱۹ میلی‌متر) و ۲۲ (طول: ۹۰ میلی متر، قطر خارجی ۰/۷۱ میلی‌متر، قطر داخلی ۰/۳۹ میلی‌متر) استفاده شد. به‌منظور پُر کردن سوزن‌ها از جاذب، ابتدا ۳ میلی‌متر پشم‌شیشه درون سوزن قرار گرفت و سپس ۱۰ الی ۱۵ میلی‌متر از جاذب موردنظر درون سوزن قرار داده شد و درنهایت ۳ میلی‌متر دیگر پشم‌شیشه در قسمت سر سوزن قرار گرفت، به‌طوری‌که ۵ 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.




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

### *پارامترهای واجذب*

زمان و دما به‌عنوان دو پارامتر قابل‌بهینه‌سازی در طی فرایند واجذب، نقش کلیدی در دفع حرارتی آنالیت‌ها از جاذب در روش های استخراج بدون حلاّل دارند. بنابراین، برای یافتن بهترین دمای واجذب آنالیت‌ها از جاذب‌های سنتزشده، دمای بخش تزریق دستگاه گازکروماتوگرافی به‌طور متناوب در پنج سطح دمایی ($^{\circ}C$)

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]
[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

۳۸۰ -۲۲۰) تنظیم و میزان واجذب در هریک از سطوح بررسی شد. در بررسی بهترین زمان واجذب نیز نمونه‌بردار تله‌سوزنی موردنظر بعداز انجام نمونه‌برداری در پنج سطح زمانی (۵/۵-۱/۹ دقیقه) در داخل بخش تزریق دستگاه گازکروماتوگرافی قرار گرفت. درنهایت، حداقل دما و زمانی که موجب ایجاد حداکثر مساحت پیک و حداکثر جداسازی آنالیت از بستر جاذب شد، انتخاب و مورداستفاده قرار گرفت.

### روش اندازه‌گیری حجم گذر شکست

در روش نمونه‌برداری تله‌سوزنی، حجم گذر شکست به میزان جاذب پُرشده 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 به‌صورت سری به هم متصل شدند. سپس، این تله‌سوزنی‌ها به‌منظور نمونه‌برداری از سه غلظت مجزّا از هریک از آلاینده‌ها مورداستفاده قرار گرفتند. در ادامه، پس از هربار فرایند نمونه‌برداری از یک آلاینده در غلظت مشخص و دبی ثابت، تله‌سوزنی دوم به دستگاه گازکروماتوگرافی 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 اوّل رخ داده است. درنتیجه، می‌توان براساس غلظت هریک از آنالیت‌ها در محیط، حجم و مدت‌زمان مجاز نمونه‌برداری قبل‌از رسیدن به نقطه گذر شکست را محاسبه کرد.

### زمان نگهداشت

این موضوع که نمونه‌بردار تله‌سوزنی تا چه مدت بعداز نمونه‌برداری قادر است آنالیت‌ها را بدون از دست دادن مقادیر قابل‌توجهی 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 بعداز گذشت چند هفته در آزمایشگاه صورت گرفت تا توانایی جاذب در نگهداشت آنالیت‌ها بعداز نمونه‌برداری مشخص شود. نمونه‌ها در محفظه کاملاً محصور و در دمای محیط آزمایشگاه و نیز در یخچال نگهداری شدند. در مرحله بعد، هریک از نمونه‌بردارهای تله‌سوزنی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهّز به آشکارساز شعله‌ای یونی، تحت شرایط واجذب بهینه (دما و زمان) آنالیز شدند.

### اعتباربخشی روش

به‌منظور اعتبارسنجی روش تله‌سوزنی برای نمونه‌برداری و تجزیه‌وتحلیل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از هوا، حدّ تشخیص، حدّ کمّی و گستره دینامیک خطّی بررسی شدند. ابتدا منحنی کالیبراسیون برای هریک از آنالیت‌ها در غلظت‌های مختلف با استفاده از هر *NTD* پیشنهادی رسم گردید و سپس مقادیر حدّ تشخیص و حدّ کمّی به کمک روابط ۲ و ۲، برای هریک از آنالیت‌ها به تفکیک محاسبه شدند [۱۵]. (*S* شیب منحنی کالیبراسیون و $\sigma$ انحراف استاندارد نویزهای کروماتوگرام به‌دست‌آمده است).

$$LOD = 3.3\ \sigma/S \quad (۱)$$

$$LOQ = 10\ \sigma/S \quad (۲)$$

$$RSD = S/X \times 100 \quad (۳)$$

به‌منظور محاسبه $\sigma$ یک نمونه شاهد (تله‌سوزنی پُرشده از جاذب، قبل‌از انجام نمونه‌برداری) به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد. سپس از بین مقادیر پیک‌های به‌دست‌آمده (نویزها) ۵ نماینده انتخاب و انحراف استاندارد آن‌ها محاسبه شد. همچنین، خطّی 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 ازطریق محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (*RSD*٪) حاصل شد. بدین‌منظور، به‌وسیله هریک 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. بدین‌منظور، نمونه‌ها از هوای خروجی اگزوز 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

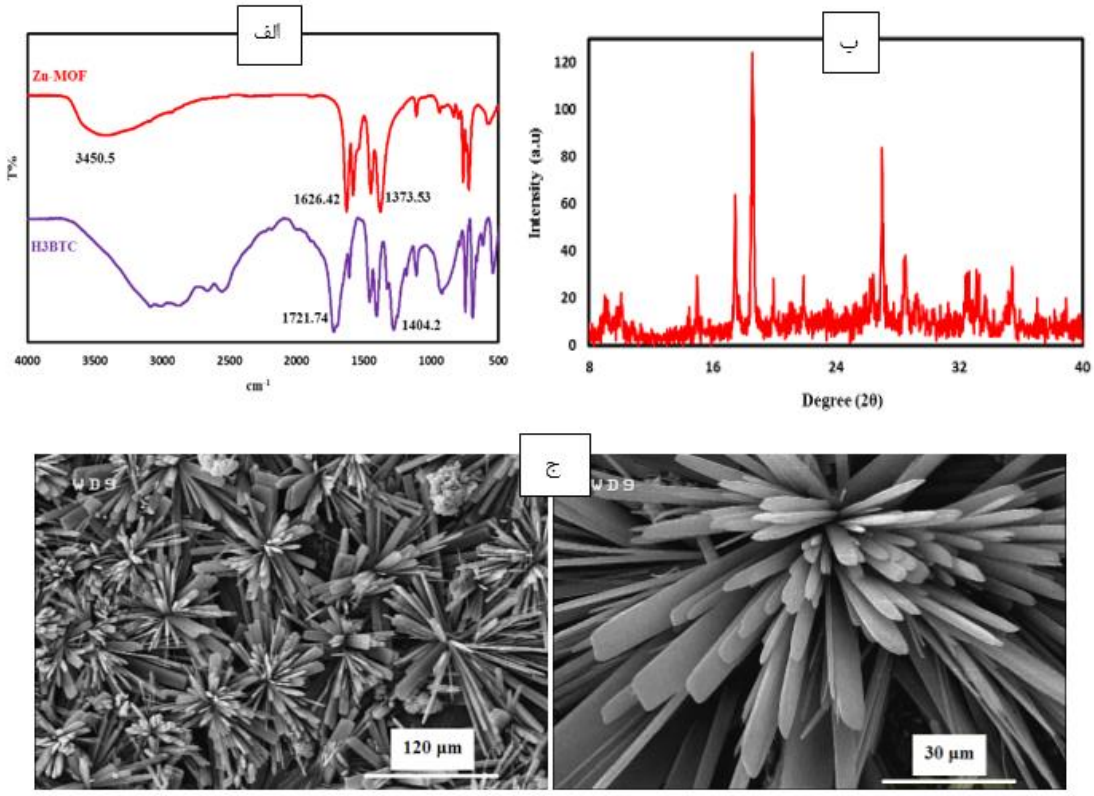
### خصوصیات جاذب‌های سنتزشده

شکل ۲- الف ویژگی‌های عملکرد و باند تری‌مسیک‌اسید و چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسید روی را توسط طیف‌سنجی مادون‌قرمز نشان می‌دهد. عدم حضور پیک عامل کربوکسیلیک‌اسید (۲۵۵۴-۳۰۸۵ 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

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

(۱۶۲۲-۱۵۷۸ و ۱۳۷۴-۱۴۴۳ سانتی‌متر) می‌تواند نشانه هماهنگی بین لیگاند با کاتیت باشد [۱۲]. شکل ۲- ب کریستالی بودن ساختار چارچوب فلزی-آلی تری‌مسیک‌اسیدروی را با پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد. زاویه گسترده الگوی پراش اشعه ایکس به‌خوبی 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 تری‌مسیک اسیدروی را در الکترولیز جریان ثابت (۱ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع) روی الکترود کربنی نشان می‌دهد. این تصویر میکروکریستال‌های استوانه‌ای چارچوب فلزی- آلی تری‌مسیک‌اسید روی را به‌خوبی نشان می‌دهد.




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

در شکل ۳- الف ویژگی‌های ریخت‌شناسی جاذب *XAD-2/PANI* به کمک تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) قابل‌مشاهده 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 $50\ ^{\circ}C$ تا $800\ ^{\circ}C$ در جریان گاز $N_2$ با نرخ گرمایش $20\ ^{\circ}C/min$ را نشان می‌دهد. این آزمون بیانگر این است که *XAD-2/PANI* سنتزشده کاهش جرم قابل‌توجهی را تا حدود $400\ ^{\circ}C$ از خود نشان نمی‌دهد و جاذب پایداری حرارتی خوبی دارد و می‌تواند برای واجذب حرارتی در دماهای بالا در دستگاه گازکروماتوگرافی مناسب باشد. شکل ۳- پ درصد عناصر موجود بر روی سطح جاذب *XAD-2* را بعداز عامل‌دار شدن توسط آنیلین نشان می‌دهد.

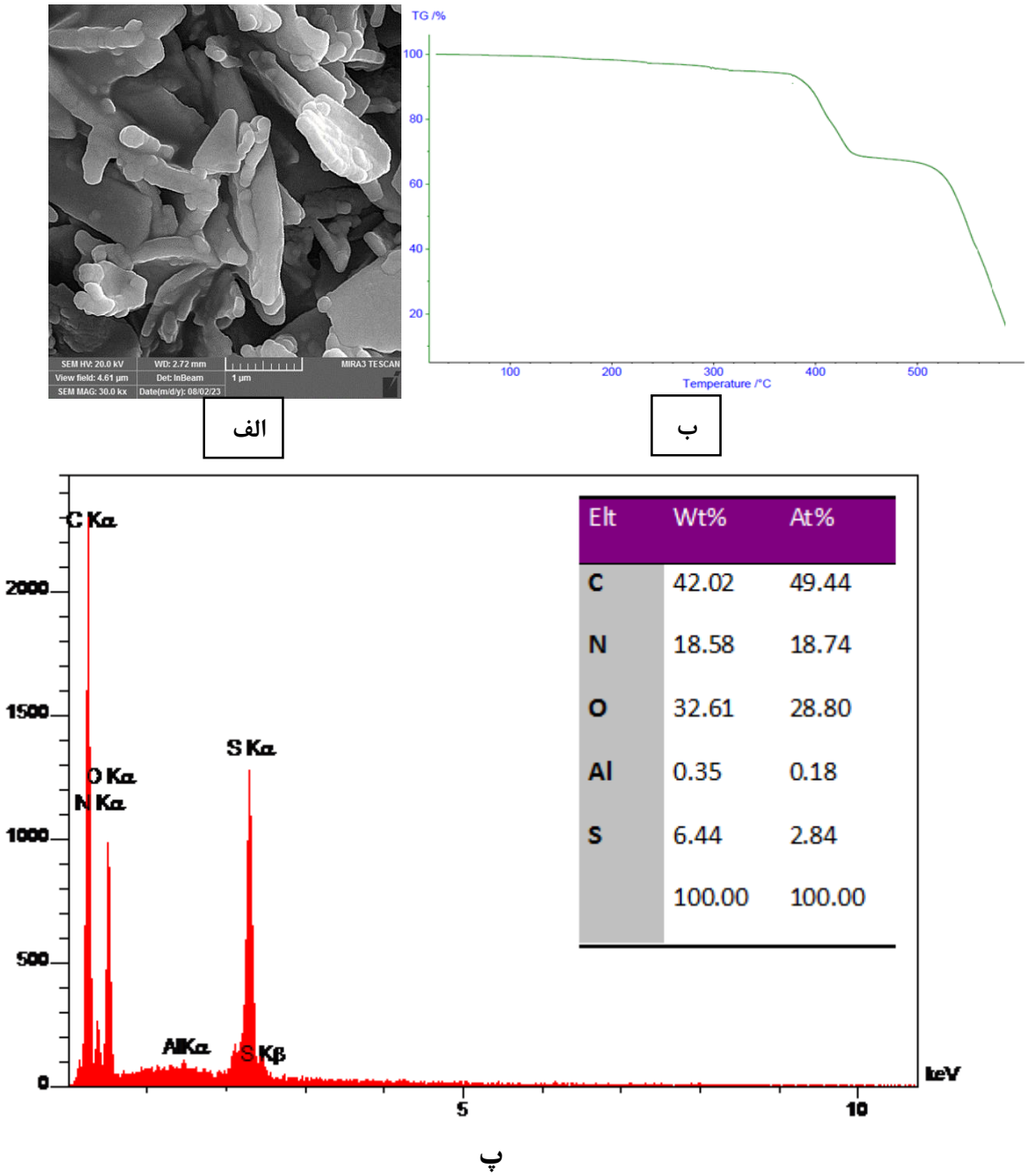
### *بررسی تأثیر دما و زمان واجذب و حجم گذر شکست*

در این قسمت، تأثیر دو پارامتر دما و مدت‌زمان موردنیاز جهت واجذب آنالیت‌ها از روی سطح جاذب در نمونه‌بردار بررسی شد. براساس نتایج به‌دست‌آمده، برای جداسازی مطلوب آنالیت‌ها از جاذب $Zn_3(BTC)_2$، تله‌سوزنی باید به مدت ۹ دقیقه در بخش تزریق دستگاه با دمای $379\ ^{\circ}C$ بماند. جاذب *XAD-2/PANI* نیز درصورتی‌که به مدت ۸ دقیقه تحت دمای $350\ ^{\circ}C$ قرار گیرد، بیشترین کارایی واجذب آنالیت‌ها را از خود نشان می‌دهد (جدول ۱).

پارامتر حجم گذر شکست، یکی از مهم‌ترین متغیّرهای عملکردی تله‌سوزنی به‌شمار می‌آید، به‌طوری‌که نمونه‌برداری در حجم‌های بیشتر از گذر شکست موجب خطا در اندازه‌گیری‌ها می‌شود. بنابراین در این مطالعه، مقدار حجم گذر شکست هر سه نوع تله‌سوزنی به‌تفکیک برای هر یک از آلاینده‌های موردبررسی، در غلظت‌های محدوده *TLV* اندازه‌گیری شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که مقدار حجم گذر شکست با افزایش غلظت هریک از آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، به‌علت اختلاف در وزن مولکولی و درنتیجه فرّاریت آنالیت‌ها، کمترین مقادیر حجم گذر شکست

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]
[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

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




**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* بعداز عامل‌دار 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 موردمطالعه $^{\circ}C$ | دمای بهینه $^{\circ}C$ | حدود زمان موردمطالعه (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 |

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

### *بررسی زمان نگهداشت آنالیت روی جاذب*

لازم است مدت‌زمان نگهداری آنالیت توسط نمونه‌بردار و جاذب موردنظر تعیین شود تا مشخص گردد نمونه‌بردار تا چه بازه زمانی و تا چند درصد می‌تواند آنالیت را در بستر خود حفظ کند. برای این منظور، در شرایط یکسان و غلظت ثابتی از آنالیت‌های موردمطالعه، نمونه‌برداری توسط تله‌سوزنی‌های آماده‌شده با جاذب‌های مختلف، انجام شد و سپس در فواصل زمانی ۶۰-۱ روز تعیین مقدار صورت گرفت. نمونه‌ها در هر دو دمای محیط ($25\ ^{\circ}C$) و یخچال ($4\ ^{\circ}C$) و به‌صورت 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 تله‌سوزنی به‌صورت درصد بیان شد. نتایج این بررسی نشان داد که تله‌سوزنی حاوی جاذب $Zn_3(BTC)_2$ می‌تواند آنالیت‌های موردمطالعه را به مدت ۱۰ روز در دمای $25\ ^{\circ}C$ نگهداری کند و نگهداری در دمای $4\ ^{\circ}C$ بیش از ۶۰ روز توصیه نمی‌شود. زمان نگهداری تله‌سوزنی حاوی جاذب *XAD-2/PANI* نیز به‌همین‌ترتیب 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 هریک به‌صورت کمّی نیز ارزیابی شود. بدین‌منظور، پارامترهای *LOD* و *LOQ* برای نمونه‌برداری توسط هر سه نوع تله‌سوزنی از هر آنالیت براساس معادلات حاکم محاسبه شدند. خطّی بودن اندازه‌گیری‌ها نیز در غلظت‌های مختلف با سه تکرار برای به دست‌آوردن محدوده دینامیکی خطّی (*LDR*) انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۲ ارائه شده است.

**جدول ۲.** مقادیر تکرارپذیری، تجدیدپذیری، *LOD*، *LOQ* و *LDR* هریک 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 ازطریق 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 سنتزشده، 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 حتّی مقادیر بسیار کمِ 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 مزیّت این روش در مقایسه با روش‌های متداول، حساسیت بسیار بالای آن است که در پی تزریق کلّ محتوای آنالیت به داخل دستگاه آنالیزور بدون واسطه و عدم نیاز به حجم بالای حلاّل حاصل می‌شود. در این روش از یک سوزن به‌عنوان بدنه نمونه‌بردار استفاده و جاذب متناسب با نوع آنالیتِ 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. به‌طورکلی، بازده تکنیک‌های ریزاستخراج اساساً وابسته به نوع وخصوصیات جاذب است.

چارچوب‌های فلزی- آلی دارای ماهیّت 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 گزینش پذیری این جاذب‌هاست. دراین‌میان، جاذب $Zn_3(BTC)_2$ از اتّصال 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].

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

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 اوّلیه و قبل‌از عامل‌دار شدن توسط آنیلین، مساحت سطح جذب پایین دارد و به‌سرعت اشباع می‌شود. بنابراین در این مطالعه، جهت حل این مشکل با با آنیلین عامل دار 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. مزیّت استفاده از سوزن با قطر کوچک‌تر این است که به‌دلیل آسیب کمتر به سپتوم محلّ تزریق، دستگاه دچار افت فشار گاز حامل نمی‌شود. اما استفاده از سوزن بزرگ‌تر نیز این مزیّت 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. آنالیت ها 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 پُرشده می‌شوند. بنابراین در این مطالعه، تأثیر دو پارامتر دما و مدت‌زمان موردنیاز جهت واجذب آنالیت ها از روی سطح جاذب بررسی شد. برای این منظور، با روش طرح مرکّب مرکزی که اثر دو پارامتر دما و زمان واجذب را بر عملکرد نمونه‌بردار و همچنین اثر متقابل آن‌ها را به‌صورت مجزّا بررسی می‌کند، طراحی شد. تأثیر زمان واجذب بر عملکرد نمونه‌بردار در آنالیز آنالیت‌های پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک جاذب $Zn_3(BTC)_2$ 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 ارائه‌شده معنی‌دار بودند. بالاترین میزان پیک‌ها در اثر متقابل دو پارامتر دما و زمان واجذب جاذب $Zn_3(BTC)_2$ به ترتیب در محدوده $^{\circ}C$ ۳۷۹-۳۳۱ 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 ذرّات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به‌وسیله تله‌سوزنی انجام شد، دما و زمان واجذب $^{\circ}C$ ۳۰۰ 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 به‌این‌دلیل باشد که نمونه‌برداری فقط از فاز ذرّه 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 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 تری‌مسیک‌اسیدرویِ حاوی آنالیت‌های موردمطالعه 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 مؤسّسه ملّی 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-*۱۳، 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 کمّی معادل کمترین غلظت از همان آنالیت است که می‌توان با دقت و صحّت قابل‌قبول تحت شرایط ثابت آزمایش، آن را اندازه‌گیری کرد. مقدار حدّ تشخیص روش مؤسّسه ملّی 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، حدّ تشخیص دستگاهی و حدّ تشخیص کمّی برای آنالیت‌های *PAH* نمونه‌برداری‌شده با تله‌سوزنی پُرشده با جاذب *Zn-MOF* به ترتیب در محدوده ۰/۰۱۱-۰/۰۲۱ و ۰/۰۳-۰/۰۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر و برای جاذب *XAD-2/PANI*، حدّ تشخیص ۰/۰۹-۰/۰۰۲ نانوگرم بر لیتر و حدّ کمی ۰/۲۳-۰/۰۱ نانوگرم بر لیتر حاصل شده است که نشان از حسّاسیت بسیار بالاتر این روش‌ها در مقایسه با روش استاندارد *NIOSH* است. همچنین طبق پژوهش حاضر، در میان این دو نوع تله‌سوزنیِ موردبررسی، بیشترین حسّاسیت مربوط به تله‌سوزنی پُرشده با جاذب *XAD-2/PANI* است.

[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه، دو نوع جاذب برای اوّلین‌بار 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 موردمطالعه در فاز آزمایشگاهی و نیز در عرصه، هر دو جاذب مورداستفاده به‌دلیل ویژگی‌های سطحی خاصی که دارند، قادر به بهبود عملکرد نمونه‌بردار تله‌سوزنی برای نمونه‌برداری ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای هستند و می‌توانند حسّاسیت بالایی برای نمونه‌برداری و آنالیز این ترکیبات ارائه کنند. بنابراین هر سه این روش‌ها قابلیت این را دارند که در آینده جایگزین روش‌های متداول توصیه‌شده شوند.

## تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه شماره ۹۷۰۳۲۲۱۴۵۷ مصوّب معاونت پژوهشی دانشگاه علوم‌پزشکی همدان است. از حمایت مالی معاونت تحقیقات و فنّاوری دانشگاه علوم‌پزشکی همدان تشکّر و قدردانی می‌شود.

## تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ تضاد منافعی وجود ندارد.

## ملاحظات اخلاقی

مطالعه حاضر در کمیته اخلاق دانشگاه علوم‌پزشکی همدان تأیید شده است..

## سهم نویسندگان

مطالعه حاضر حاصل نگارش شیوا سوری و زهرا قلیچی بوده است. طراحی مطالعه، تجزیه‌وتحلیل 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


۱. Mallah MA, Changxing L, Mallah MA, Noreen S, Liu Y, Saeed M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overeview. *Chemosphere*. 2022;**296**:133948. PMID: 35151703 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133948

۲. 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

۳. NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH manual of analytical methods (method 5515) 1994. Link

٤. NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH manual of analytical methods (method 5506) 1998. Link

٥. OSHA. Occupational Safety and Health Administration, method 58: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs).2024. Link

٦. EPA. Environmental Protection Agency,Method 8100: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 1986. Link

٧. EPA. Environmental Protection Agency,Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 1984. Link

٨. 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

٩. 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

١٠. 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

١١. 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

١٢. 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

١٣. 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

١٤. 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

١٥. 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

١٦. 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

١٧. 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

١٨. 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

١٩. 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


[ Downloaded from johe.umsha.ac.ir on 2026-11-22 ]

[ DOI: 10.32592/joohe.11.2.133 ]