

سنتر و تعیین مشخصات جاذب نانومتخلخل $Zn_3(BTC)_2$ برای نمونه برداری از بنزوآلفاپایرن با روش تله سوزنی در هوا

شیوا سوری^۱، عبدالرحمان بهرامی^{۱*}، صابر عزیززاده^۲، فرشید قربانی شهنا^۱، داود نعمت الهی^۲

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

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۲

چکیده

مقدمه: در این مطالعه جاذب $Zn_3(BTC)_2$ (چارچوب فلزی آلی) برای اولین بار در جهان برای نمونه برداری از بنزوآلفاپایرن در هوا معرفی شد. هدف از این مطالعه توسعه ی روش نمونه برداری و آنالیز بنزوآلفاپایرن در هوا به وسیله ی تله سوزنی پر شده با $Zn_3(BTC)_2$ می باشد.

روش کار: جاذب $Zn_3(BTC)_2$ به روش الکتروشیمیایی سنتز شد و ویژگی های آن به وسیله ی دستگاه های FTIR و PXRD مشخص گردید. به منظور ساخت غلظت معین از بنزوآلفاپایرن از یک اتاقک شیشه ای با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد استفاده شد. فاکتور های موثر بر راندمان تله سوزنی با در نظر گرفتن یک بازه عملیاتی مشخص جهت دستیابی به بالاترین راندمان با استفاده از روش سطح پاسخ مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفتند. همچنین کارایی روش پیشنهادی در محیط واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: بالاترین راندمان واجذب بنزوآلفاپایرن از تله سوزنی حاوی جاذب $Zn_3(BTC)_2$ در دمای ۳۷۹ درجه سانتیگراد و زمان ماند ۹ دقیقه بدست آمد. با نگهداری نمونه گیر به مدت ۶۰ روز کاهش معنی داری در نمونه ایجاد نشد. حد تشخیص و حد کمی سازی بنزوآلفاپایرن ۰/۰۱ و ۰/۰۳ میلی گرم بر مترمکعب بدست آمد. درصد انحراف استاندارد مقادیر اندازه گیری بنزوآلفاپایرن در آگروز خودروی دیزلی ۴/۱ درصد محاسبه شد.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج تحقیق حاضر، روش توسعه یافته از تکرارپذیری و تجدیدپذیری قابل قبولی برخوردار بوده و می تواند به عنوان روشی برای نمونه برداری از بنزوآلفاپایرن با بازده جمع آوری بالا در غلظت های پایین استفاده شود.

کلمات کلیدی: بنزوآلفاپایرن، تله سوزنی، چارچوب فلزی آلی، پایش هوا، سنتر الکتروشیمیایی

هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای، به دسته‌ای از هیدروکربن‌های آروماتیک گفته می‌شود که از دو یا چند حلقه بنزنی تشکیل شده اند. هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای یکی از اصلی ترین و خطرناکترین آلاینده های صنعتی و شهری محسوب می شوند (۱) و در محیط بسیار پایدار می باشند (۲). از نظر آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC - International Agency for Research on Cancer) تعدادی از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای از جمله بنزوآلفاپایرن در گروه ۱ مواد سرطان زا قرار گرفته اند (۳). در یک مطالعه متا آنالیز منتج از ۳۹ مطالعه کوهورت، که در مورد ارتباط بین مواجهه شغلی با هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای و ایجاد سرطان انجام شده بود، میانگین ریسک نسبی ۱/۲ به ازای ۱۰۰ میکروگرم بر مترمکعب بنزوآلفاپایرن در سال بدست آمد و در مشاغلی مانند کوره کک، صنعت نفت و گاز و صنایع آلومینیوم، خطر نسبی برابر ۱/۰۶ برای ۴۰ سال مواجهه با ۱ میکروگرم بر مترمکعب بنزوآلفاپایرن بدست آمد (۴).

روش های متعددی برای نمونه برداری و تعیین مقدار هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوا مانند NIOSH 5506, NIOSH 5515, OSHA 58 و EPA TO-13A، توسط موسسه ملی بهداشت و ایمنی شغلی (NIOSH)، اداره ایمنی و بهداشت حرفه ای آمریکا (OSHA)، آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) معرفی شده اند. در این روش ها برای جمع آوری آنالیت ها از فیلتر و لوله جاذب استفاده می شود (۵-۸) که برای استخراج آنالیت ها نیازمند حلال های خطرناک و فرایندهای آماده سازی چند مرحله ای هستند. در سال های اخیر، توسعه روشی سریع، یک مرحله ای و بدون حلال برای نمونه برداری از آنالیت ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

در این راستا، روش های میکرواستخراج مناسبی به عنوان یک روش نمونه گیری سریع، بدون حلال، حساس و یک مرحله ای معرفی شدند که پیش تغلیظ، استخراج و

آماده سازی نمونه ها و تعیین مقدار آن ها در یک مرحله قابل انجام بوده و علاوه بر ایجاد نتایجی با دقت و صحت بالا، منجر به صرفه جویی در وقت و هزینه خواهند شد همچنین از این روش ها به عنوان دوستدار محیط زیست نیز یاد شده است (۹-۱۴). در این بین روش میکرواستخراج فاز جامد (Solid-phase microextraction: SPME) برای نمونه برداری از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه‌ای بکار رفته است (۱۵-۱۷) که این روش نیز علی رغم مزایای گفته شده دارای معایبی نیز می باشد از جمله عدم امکان تزریق مجدد نمونه، احتمال شکسته شدن سرنگ، امکان وجود معایب غیرقابل رؤیت در پوشش فیبر مانند ترک خوردگی و شکستگی، ظرفیت جذب محدود و تاثیر ماتریس نمونه به ویژه ماتریس های بیولوژیک بر روی جاذب (۱۸-۲۰). تکنیک تله سوزنی که اولین بار توسط پاولیشین در سال ۲۰۰۱ معرفی گردید دارای ویژگی هایی است که در سالهای اخیر توجه محققان را به خود جلب کرده است (۲۱). تکنیک تله سوزنی به روش فعال و غیرفعال نمونه برداری از هوا را انجام می دهد و مراحل نمونه برداری، استخراج، آماده سازی و تعیین مقدار آلاینده های محیط کار، در یک مرحله و بدون نیاز به حلال انجام می شود که این از ویژگی های منحصر به فرد این تکنیک می باشد. در سال های اخیر، تله سوزنی برای استخراج آلاینده های مختلف از هوا، آب و نمونه های بیولوژیک استفاده شده است (۲۲-۲۵).

نوع جاذب بکار رفته در تله سوزنی بر کارایی آن بسیار موثر می باشد از جمله جاذب هایی که قابلیت استفاده در تله سوزنی را دارا می باشد، چارچوبهای فلزی آلی (Metal-Organic Frameworks, MOFs) است. این جاذب ها به عنوان دسته ی جدیدی از مواد نانومتخلخل برای ذخیره و جداسازی گازها مناسب هستند. در سالهای اخیر این دسته از ترکیبات متخلخل جهت نمونه برداری از آلاینده های مختلف در نمونه های آب و یا داروها و بیومارکرهای ادراری مورد توجه قرار گرفته اند (۲۶-۳۰). اکثر چارچوبهای فلز-آلی دارای حفره هایی با اندازه نانومتری

روش کار

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه برای سنتز جاذب شامل بنزوآلفاپایرن (Sigma- $C_{20}H_{12}$ Aldrich, 96%) به عنوان آنالیت، و تری مسیک اسید (H_3btc , Merck, 95%)، هگزا هیدرات نیترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 98%)، نیترات پتاسیم (KNO_3 , Sigma-Aldrich, 99%)، هیدروکلریک اسید (HCl , Merck, 37%)، اتانول (C_2H_5OH , Merck, 99%) بودند.

دستگاه ها

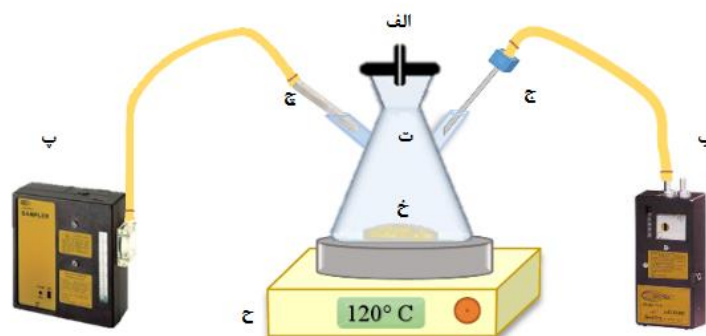
در این مطالعه از دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل Agilent 7890B مجهز به دتکتور FID به همراه ستون موئین HP-5 (30 m, 0.25 μm , 0.32 mm) برای آنالیز نمونه ها استفاده شد. دستگاه GC تحت حالت Split (1:8)، فشار SPL (فشار پمپ تزریق): 7/95 psi، جریان ستون: 1/5 میلی لیتر در دقیقه، سرعت خطی: 28/6 متر بر ثانیه و جریان کل: 34/5 میلی لیتر در دقیقه بود. گاز نیتروژن با خلوص بالا 99/99٪ به عنوان گاز حامل استفاده شد.

برنامه دمایی ستون از 80 درجه سانتیگراد آغاز شده و بلافاصله به دمای 180 درجه سانتی گراد با سرعت 32 درجه سانتیگراد در دقیقه افزایش یافت و سپس با شیب 15 درجه سانتیگراد بر دقیقه به 300 درجه سانتیگراد رسید و برای مدت 2 دقیقه ثابت نگه داشته شد. بدین ترتیب زمان کل برنامه 13/1 دقیقه بود. دمای آشکارساز FID در 325 درجه سانتی گراد تنظیم شد.

ویژگی های جاذب سنتز شده به وسیله این ابزارها مشخص شد: دستگاه HITACHI S-4160 به عنوان میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy Bragg-APD 2000)، دستگاه (FE-SEM)، در حالت (Brentano mode (20- θ geometry; Cu K α 1

بوده و در محدوده اندازه حفره ی مزومتخلخل و میکرومتخلخل قرار می گیرند (31). پلیمرهای کنوردیناسیونی متخلخل یا همان چارچوبهای فلز-آلی که دارای تعداد زیادی میکرو حفره با ابعاد یکنواخت هستند، کاندیداهای خوبی برای جذب سطحی گازها می باشند (32). وجود گستره وسیعی از لیگندهای آلی و روش های سنتز مختلف، امکان طراحی MOF های متنوعی را فراهم خواهد کرد (33). روش سنتز این جاذب می تواند بر روی سایز حفرات و ویژگی های جذب موثر باشد. در این مطالعه از روش الکتروشیمیایی جهت سنتز جاذب استفاده شده است که در سالهای اخیر برای تهیه فیلم نازکی از این نوع جاذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است (34-36).

$Zn_3(BTC)_2$ یک نوع چارچوب فلزی-آلی بر پایه فلز روی می باشد که از ترکیب دو عامل یون فلزی و یا کلاسترهای فلزی روی (Zn) از یک طرف و اتصال دهنده ی آلی تری مسیک اسید از طرف دیگر ساخته می شود. طبق بررسی های ما تا کنون هیچگونه تحقیقی در خصوص کاربرد چارچوب های فلزی آلی در تله سوزنی جهت نمونه برداری از آلاینده های هوا انجام نشده است همچنین $Zn_3(BTC)_2$ تا کنون در هیچ ماتریسی برای نمونه برداری از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای استفاده نشده است. لذا در مطالعه حاضر سوزن نخاعی پر شده با این جاذب ($Zn_3(BTC)_2$: NTD) جهت نمونه برداری از بنزوآلفاپایرن در هوا مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد آن از طریق دستگاه گازکروماتوگرافی مجهز به دتکتور شعله ای یونی (GC-FID) بررسی شد. همچنین با روش سطح پاسخ، اثر پارامترهای دما و زمان واجذب، حجم گذر شکست و زمان ماندگاری نمونه تعیین شد و پارامترهای عملکرد تحلیلی مانند حد تشخیص (LOD) و حد کمی سازی (LOQ) مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت عملکرد $Zn_3(BTC)_2$: NTD در محیط واقعی برای نمونه برداری از آگروز خودرو سنجیده شد.



شکل ۱: محفظه شیشه ای جهت ساخت غلظت معین - الف: راه هوای تازه ب: پمپ نمونه برداری با جریان کم - پ: پمپ نمونه بردار فردی - ت: محفظه شیشه ای - ج: تله سوزنی - چ: لوله جاذب XAD-2 - خ: بنزوالفاپایرن - ح: هیتر

دقیقه سرپوش ورودی محفظه را باز نموده و از هوای داخل آن توسط پمپ نمونه بردار فلو پایین که به: NTD $Zn_3(BTC)_2$ متصل بود نمونه برداری انجام شد و همزمان طبق روش NIOSH-5515 با لوله جاذب XAD-2 نمونه برداری صورت گرفت.

سنتر جاذب چارچوب فلزی آلی $Zn_3(BTC)_2$ در این تحقیق از سل الکتروشیمیایی برای سنتز فیلم نازکی از $Zn_3(BTC)_2$ استفاده شد. که در آن از الکتروکربنی به ابعاد $3 \times 10 \times 20$ به عنوان الکتروکود فعال و الکتروکود خنثی از جنس فولاد ضد زنگ استفاده شد. $Zn_3(BTC)_2$ مطابق با مطالعه ی پیشین با برخی تغییرات سنتز شد (۳۷-۳۸). برای سنتز جاذب، $1/33$ گرم $4/5$ میلی مول) نیترات روی به عنوان عامل کاتیونی و $0/174$ گرم نیترات سدیم ($0/1$ مولار) به عنوان الکتروولیت حامل در 15 میلی لیتر آب دی یونیزه (محلول اول، $2/1$ pH) حل شد. همچنین $0/525$ گرم $2/5$ میلی مول) اسید تریمتسیک (H_3btc) به عنوان لیگاند در 15 میلی لیتر اتانول (محلول دوم) حل شد. سپس، در حالیکه محلول اول همزده می شد، محلول دوم به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید.

بعد از این مرحله الکتروکود کربنی در محلول غوطه ور و سنتز فیلم نازکی از جاذب آغاز شد. سپس الکتروکود از محلول خارج گردید و با آب مقطر شسته شد. فیلم آماده

استفاده از یک حسگر خطی (SAINT-GOBain) برای تعیین الگوی پراش اشعه X، دستگاه طیف سنج Perkin-Elmer GX FT-IR استفاده شد. همچنین اندازه گیری های سنتز با منبع تغذیه PS-303D DC در دمای اتاق انجام شد.

سایر تجهیزات شامل هات پلیت مغناطیسی alpha D500 ساخت کشور ایران، پمپ نمونه برداری فلو پایین مدل SKC 222-3 ساخت کشور آمریکا، پمپ نمونه برداری فردی مدل SKC Universal 44XR ساخت کشور آمریکا سوزن نخاعی گیج ۲۲ ساخت شرکت Dispo کشور ژاپن، لوله جاذب سایز $8 \times XAD-2$ ، مدل 110-mm SKC ساخت کشور آمریکا، سرنگ tight، محفظه شیشه ای، فیلتر فایبر گلاس نیز در این مطالعه استفاده شدند.

جهت ساخت غلظت معین از آنالیت های مورد بررسی، از یک محفظه شیشه ای بزرگ با سه خروجی استفاده شد (شکل ۱) یک مسیر برای نمونه برداری توسط تله سوزنی و مسیر دوم برای نمونه برداری همزمان با XAD-2 مطابق روش NIOSH 5515 و مسیر سوم برای ورود هوا به داخل اتاقک طراحی شد. به منظور ساخت غلظت های مختلف، ورودی محفظه را بسته و مقدار $0/5$ ، 1 ، 2 و 5 میلی گرم بنزوالفاپایرن در نوبتهای مختلف به داخل محفظه ریخته شده و در حالی که محفظه بر روی هیتر با دمای 120 درجه سانتیگراد قرار گرفته بود بعد از 15

تعداد متغیرها می باشند. ضرایب متغیرها از طریق انجام آزمایش و نهایتاً آزمون رگرسیون بدست آمدند. برازش سطوح پاسخ و بهینه سازی متغیرها نیز با آنالیز واریانس (ANOVA) با استفاده از نرم افزار Design expert 7 انجام شد. این پژوهش به روش کاملاً تصادفی در قالب طرح مکعب مرکزی در ۱۴ آزمایش و ۲ بلوک (۲ روز) بهینه سازی شد که مقادیر متغیرهای مستقل و کدبندی شده در مرحله بهینه سازی شرایط واجذب به صورت جدول ۱ می باشد.

روش اندازه گیری حجم گذر شکست تله سوزنی در تله سوزنی، حجم گذر شکست (BTV) به میزان جاذب پک 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 ی معکوس دارند.

به منظور مطالعه ی حجم گذر شکست، دو تله سوزنی به صورت سری به هم متصل شده و تله سوزنی دوم برای مطالعه ی حجم گذر شکست مورد استفاده قرار گرفت. تله های سوزنی مورد بررسی به گونه ای پک شدند که دبی عبوری از دو تله سوزنی سری شده ۳ میلی لیتر بر دقیقه باشد. سپس حجم گذر شکست برای بنزوالفا پیرن در غلظت ۰/۱ - ۰/۵ mg/m³ مورد بررسی قرار گرفت. انتخاب این رنج غلظت از آنالیت به منظور پوشش شرایط مختلف محیط های شغلی (۰/۲ تا ۵ برابر TWA) بود. جدول ۲ مراحل تجربی برای مدل سازی و تعیین حجم گذر شکست را در Zn₃(BTC)₂ NTD نشان می دهد. برای این منظور دو متغیر غلظت آنالیت داخل اتاقک و میزان حجم هوای نمونه برداری شده مورد بررسی قرار گرفتند.

در این مرحله، درصد آنالیت خارج شده از تله سوزنی اول و نفوذ کرده به تله سوزنی دوم با استفاده از فرمول زیر تعیین شد سپس از بین راه حل های ارائه شده در نرم افزار Design Expert 7، مقدار حجم هوای مربوط به

شده برای تثبیت چارچوب ها به مدت یک شب در دمای اتاق قرار گرفت. سپس به منظور تبخیر حلال ها در حفرات جاذب، به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. برای فعال کردن جاذب قبل از پر کردن سوزن، Zn₃(BTC)₂ به مدت ۵ ساعت در آون ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد.

روش آماده سازی تله سوزنی

برای تهیه تله سوزنی از سوزن های نخاعی با گنج ۲۲ (O.D. 0/71mm, I.D. 0/39mm) استفاده شد. ابتدا ۱/۵ میلی گرم از جاذب به همراه ۱ میلی گرم خرده شیشه مخلوط شده و سپس سوزن با کمک پیستون فلزی پر شد و دو طرف جاذب نیز با ۳ میلیمتر پشم شیشه مسدود گردید.

برای جدا سازی آنالیت های جذب شده در تله سوزنی، از سرنگ Gas tight استفاده شد. ۴ میلی لیتر گاز نیتروژن از داخل کیسه تدارک به درون سرنگ کشیده شد. سپس سرنگ به تله سوزنی متصل گردید و در محل تزریق دستگاه GC قرار گرفت. بعد از گذشت زمان مورد نیاز برای واجذب، به وسیله ی سرنگ گاز نیتروژن از تله سوزنی عبور داده و به ستون GC وارد شد.

پارامترهای واجذب

در این پژوهش ارتباط بین متغیرهای دمای بخش تزریق دستگاه GC (در پنج سطح: ۲۲۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۳۸۰ درجه سانتیگراد) و زمان واجذب (در پنج سطح: ۱/۵، ۳، ۵/۵، ۸، ۹/۵ دقیقه) و اثر متقابل این دو متغیر بر عملکرد تله سوزنی به وسیله معادله چند جمله ای مرتبه دوم زیر و به کمک نرم افزار Design expert 7 مورد بررسی قرار گرفت.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j} b_{ij} x_i x_j$$

که در معادله فوق Y پاسخ های پیش بینی شده، B₀ ثابت مدل، B_i ضریب متغیر، b_{ii} ضریب متغیر درجه دوم، b_{ij} ضریب اثرات متقابل متغیرها، X متغیرهای کد شده، n

جدول ۱: ماتریکس فاکتور کامل مکعب مرکزی (CCD) در بهینه سازی شرایط واجذب $NTD: Zn_3 (BTC)_2$

Runs	Block	The encoded values of independent variables	
		A: Temperature (° C)	B: Time (min)
1	1	1 (350)	1 (8)
2	1	0 (300)	0 (5.5)
3	1	-1 (250)	1 (8)
4	1	-1 (250)	-1 (38)
5	1	1 (350)	-1 (38)
6	1	0 (300)	0 (5.5)
7	1	0 (300)	0 (5.5)
8	2	2 (380)	0 (5.5)
9	2	0 (300)	2 (9.9)
10	2	0 (300)	0 (5.5)
11	2	0 (300)	0 (5.5)
12	2	-2 (220)	0 (5.5)
13	2	0 (300)	-2 (1.5)
14	2	0 (300)	0 (5.5)

جدول ۲: ماتریکس فاکتور کامل مکعب مرکزی CCD برای بررسی حجم گذر شکست

سطوح متغیر					متغیرهای مستقل	
$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	حجم هوا (mL)	بنزواپایرین
۵۰۰	۱۰۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰	۲۵۰۰	غلظت (mg/m ³)	
۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵		

کاهش عمر جاذب می شود. در نتیجه باید در انتخاب دما و زمان واجذب به هر دو مسئله ی جداسازی آنالیت از جاذب و نیز استقامت جاذب توجه شود. بررسی اثر حافظه در تله سوزنی در غلظتی تقریباً معادل حد مجاز میانگین وزنی-زمانی بنزواآلفاپایرین (TLV-TWA) بررسی شد. لذا بعد از تعیین دما و زمان بهینه ی واجذب، تزریق به دستگاه GC مجدداً با بکارگیری تله سوزنی (این بار بدون اجرای فرایند نمونه برداری از هوا) انجام شد تا اثر حافظه بر روی جاذب مشخص شود.

زمان نگهداشت $NTD: Zn_3 (BTC)_2$

این موضوع که تله سوزنی تا چه مدت بعد از نمونه برداری قادر است آنالیت را در خود نگه دارد از موضوعات مهم در تدوین متدهای نمونه برداری می باشد. برای بررسی این موضوع به وسیله ی ۲۷ تله سوزنی از هوای

بالاترین غلظت از آنالیت به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

$$P\% = \frac{PA_1}{PA_2 + PA_1} \times 100 \quad \text{فرمول ۱}$$

$P\%$ = درصد مساحت پیک آنالیت در تله سوزنی دوم

به تله سوزنی اول

PA_2 = مساحت پیک آنالیت در تله سوزنی دوم

PA_1 = مساحت پیک آنالیت در تله سوزنی اول

بررسی اثر حافظه Carry Over

مدت زمان قرارگیری تله سوزنی در محل تزریق دستگاه GC قبل از عبور گاز نیتروژن از بستر جاذب و همچنین دمای محل تزریق دستگاه GC، بر میزان جدا شدن آنالیت از بستر جاذب تله سوزنی موثر می باشد. از سوی دیگر افزایش این زمان ماند و دمای تزریق باعث

در آزمایشگاه، مطالعه ای در شرایط واقعی طراحی شد. بدین منظور از هوای خروجی آگزوز خودروهای گازوئیل سوز مطابق با هر دو روش NIOSH 5515 و تله سوزنی، ۶ نمونه تهیه شد. به منظور جلوگیری از مسدود شدن تله سوزنی با ذرات دوده، ابتدا هوای خروجی آگزوز از فیلتر فایبرگلاس با پورسایز ۰/۳ μm عبور داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. و از آنجاییکه اتصال فیلتر و تله سوزنی به صورت سری باعث افت فشار بیشتری می شود لذا در این مرحله از پمپ نمونه بردار فردی استفاده شد تا در نهایت دبی عبوری از سیستم نمونه برداری ۳ میلی لیتر بر دقیقه شود. در نهایت مقدار بنزوالفاپایرن جمع آوری شده توسط لوله جاذب XAD2 با نتایج حاصل از روش توسعه یافته مقایسه گردید.

یافته ها

جاذب مورد نیاز برای آنالیز توسط IR و XRD از روی سطح الکتروود خراشیده شد. شکل ۲-الف ویژگی های عملکرد و باند H3btc و Zn₃(BTC)2 را توسط طیف IR نشان می دهد. عدم حضور پیک عامل کربوکسیلیک اسید (3085-2554 cm⁻¹) در الگوی Zn₃(BTC)2 نشانه ی شرکت آن در سنتر جاذب است. تغییر واکنش های نامتقارن و متقارن دو طرفه از آنیون های کربوکسیلات (۱۵۷۸-۱۶۲۲ و ۱۴۴۳-۱۳۷۴ سانتی متر) می تواند نشانه ی هماهنگی بین لیگاند با کاتیون باشد.

شکل ۲-ب کریستالی بودن ساختار Zn₃(BTC)2 را با پراش اشعه ایکس نشان می دهد. زاویه گسترده الگوی PXRD به خوبی ویژگی کریستالی بودن جاذب را در مقایسه با الگوی جاذب مطالعه ی پیشین نشان می دهد (۳۸). شکل ۲-ج تصویر FE-SEM از جاذب Zn₃(BTC)2 را در الکترولیز جریان ثابت (۱ میلی آمپر بر مجذور ثانیه) روی الکتروود کربنی نشان می دهد. این تصویر میکروکریستال های استوانه ای Zn₃(BTC)2 را به خوبی نشان می دهد.

داخل محفظه ی شیشه ای نمونه برداری انجام شد. غلظت بنزوالفاپایرن داخل محفظه تقریباً برابر میانگین وزنی-زمانی آن تنظیم شد. بعد از نمونه برداری ۳ تا از تله های سوزنی (به عنوان نمونه ی کنترل) در همان روز آنالیز شدند. دو طرف سایر نمونه گیرها مهر و موم شده و ۱۲ تا از آنها در دمای اتاق (C25 °) و ۱۲ تای دیگر درون یخچال (C4 °) به مدت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ روز نگهداری شدند. سپس تله های سوزنی نگهداری شده در محیط و یخچال در زمان های مقرر با استفاده از GC-FID تحت شرایط بهینه ی واجذب، آنالیز شده و با نتایج در روز اول مقایسه شدند.

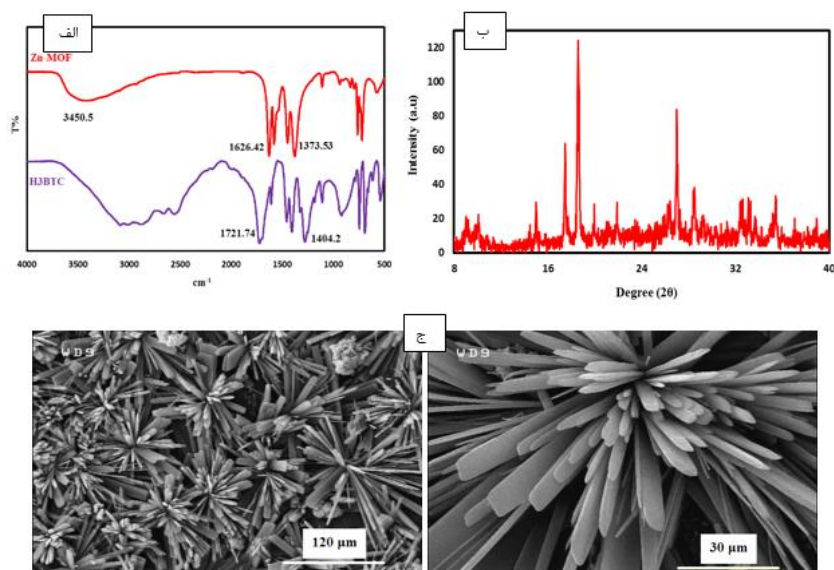
بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری (Repeatability and Reproducibility)

به منظور تعیین قابلیت تکرارپذیری و قابلیت تجدیدپذیری Reproducibility روش آنالیز ارائه شده در این مطالعه، از انحراف معیار استاندارد نسبی (Relative standard division: RSD) استفاده شد. لذا برای محاسبه قابلیت تکرارپذیری به وسیله ی یک تله سوزنی، در سه غلظت متفاوت و در هر غلظت ۶ بار نمونه برداری شد (در مجموع ۱۸ نمونه). و برای محاسبه ی قابلیت باز تولید با سه تله سوزنی تقریباً مشابه و در یک غلظت، ۳ بار نمونه برداری انجام شد (در مجموع ۹ نمونه).

اعتبار بخشی روش

به منظور اعتبار سنجی روش توسعه یافته، LODs، LOQs مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای تعیین LODs و LOQs، غلظت آنالیت های مورد مطالعه در داخل اتاقک به ترتیب برای یافتن غلظت های مربوط به نسبت سیگنال به نویز ۳ و ۱۰ کاهش یافت.

بررسی عملکرد تله سوزنی در محیط واقعی پس از تعیین پارامتر های موثر بر عملکرد تله سوزنی



شکل ۲: الف) طیف سنجی FT-IR از تری مسیک اسید و جاذب سنتز شده (ب) الگوی PXRD از جاذب سنتز شده (ج) تصویر FE-SEM از جاذب سنتز شده

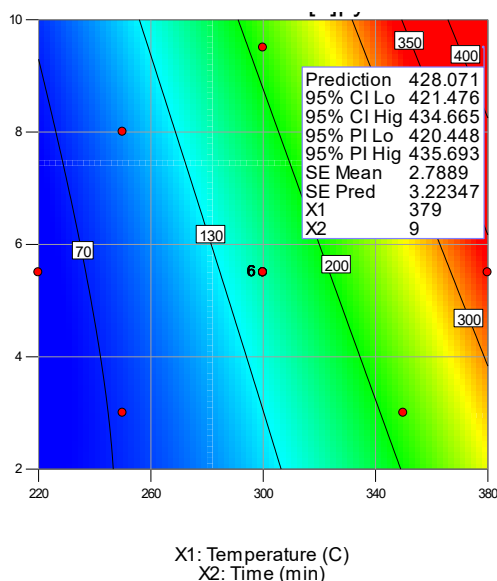
جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس انتخاب مدل بهینه سازی واجذب بنزوآلفاپایرن از جاذب

منبع	Sum of squares (seq. SS)	Mean squares (adj. MS)	F-value	p-Value Prob > F
مدل درجه دو	۸۰۹۹۶	۷۲۸	۶۱۹۹	۰/۰۰۰۱
دما	۶۹۴۷۵	۱۶۱۹۹	۲۶۵۹۰	۰/۰۰۰۱
زمان	۷۸۷۵	۶۹۴۷۵	۳۰۱۴	۰/۰۰۰۱
دما * زمان	۱۰۲۴	۷۸۷۵	۳۹۲	۰/۰۰۰۱
(دما) ^۲	۲۶۱۳	۱۰۲۴	۱۰۰۰	۰/۰۰۰۱
(زمان) ^۲	۱۴۷	۲۶۱۳	۵۶	۰/۰۰۰۱
خطای باقیمانده	۱۸	۱۴۷		
عدم تناسب	۱۶	۲۶۱	۰.۱۳	۰/۹۳۷۴
خطای خالص	۱۶	۰.۵۴		
R ² = ۰/۹۹۹۸				

استفاده شد. مدل درجه دوم به دلیل کمتر بودن مقدار انحراف استاندارد (S.D)، مقادیر بالای R-Squared و مقدار کم PRESS به عنوان بهترین مدل انتخاب شد. اهمیت و نتایج هر پارامتر و اثر متقابل آنها با استفاده از مدل مربعات در قالب آنالیز واریانس در جدول ۳ نشان داده شده است.

مساحت پیک بنزوآلفاپایرن به عنوان پاسخ آزمایشات

بررسی تاثیر دما و زمان واجذب در این پژوهش برای رسیدن به بهترین شرایط واجذب، دو متغیر دما و زمان واجذب در ۵ سطح انتخاب شدند (جدول ۱). جهت بررسی اثر همزمان این دو متغیر بر واجذب بنزوآلفاپایرن، از طراحی آماری با استفاده از نرم افزار Design Expert و به روش مطالعه سطح پاسخ (RSM) و طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)



شکل ۳: تاثیر متغیرهای دما و زمان بر واجذب بنزوالفاپایرن از تله سوزنی

شکست با افزایش جریان نمونه گیری و غلظت آنالیت کاهش یافته است. شکل ۴ حجم گذر شکست را در سطوح مختلف غلظت بنزوالفاپایرن و حجم هوای نمونه برداری شده نشان می دهد.

در بررسی حجم گذر شکست، با استفاده از روش RSM درصد آنالیت خارج شده از تله سوزنی اول و نفوذ کرده به تله سوزنی دوم به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد و برای تعیین آن از فرمول ۱ استفاده شد و از بین راه حل های ارائه شده در نرم افزار Design Expert، مقدار حجم هوای بهینه نمونه برداری، در بالاترین غلظت از آنالیت انتخاب شد. با توجه به شکل ۴ اگر غلظت بنزوالفاپایرن ۰/۵ میلی گرم بر متر مکعب باشد و حجم هوای نمونه برداری بیش از ۲۵۰۰ میلی لیتر شود، تله سوزنی به حد اشباع رسیده و آنالیت از بستر جاذب عبور می کند. ضرایب مدل پیش بینی حجم گذر شکست در فرمول ۲ آورده شده است.

$$Y = 3.18 - 2.82 \times 10^{-3} X_1 - 9.1 X_2 + 0.01 X_1 X_2 + 3.82 \times 10^{-7} X_1^2 + 0.8 X_2^2$$

فرمول ۲

در نظر گرفته شد. اهمیت هر ضریب به وسیله ی آزمون F و p-value مشخص شد. از آنجا که مقدار p-value هر دو پارامتر دما و زمان کمتر از ۰/۰۵ می باشد لذا در سطح اطمینان ۹۵٪ می توان گفت که این دو پارامتر بر مدل بدست آمده موثر می باشند. مقدار R² نشان می دهد که درصد قابل توجهی از داده ها با استفاده از مدل به دست آمده تحت پوشش قرار گرفته اند.

بر اساس نتایج بدست آمده برای جدا سازی کامل بنزوالفاپایرن، تله سوزنی باید به مدت ۹ دقیقه در بخش تزریق دستگاه با دمای ۳۷۹ درجه سانتیگراد بماند و سپس گاز نیتروژن از بستر جاذب عبور داده شود. شکل ۳ اثر متقابل دما و زمان واجذب بر روی عملکرد تله سوزنی را نشان می دهد.

بررسی حجم گذر شکست

حجم گذر شکست در تله سوزنی به میزان جاذب پک شده داخل سوزن، تمایل آنالیت به جاذب، غلظت آنالیت در نمونه و میزان حجم هوای عبوری از داخل تله سوزنی بستگی دارد. بر اساس نتایج به دست آمده، حجم گذر

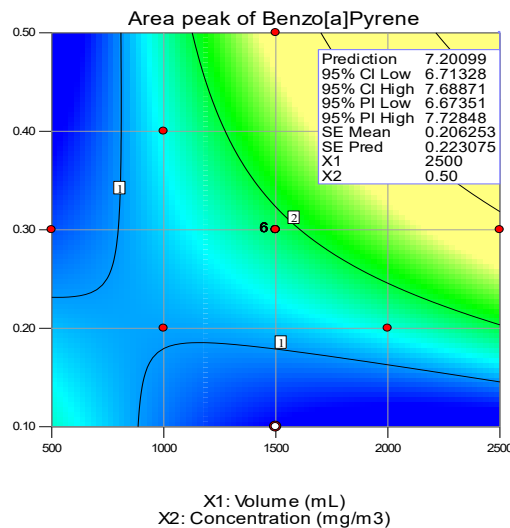
Y: مساحت پیک بنزوالفاپایرن

X_1 : حجم هوای نمونه برداری شده mL

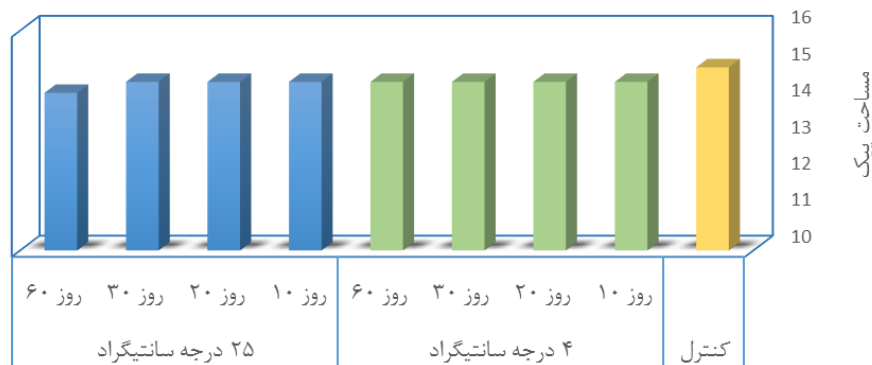
X_2 : غلظت آنالیت mg/m^3

اهمیت ضرایب متغیرهای مستقل غلظت و حجم نمونه برداری به وسیله ی آزمون F و p-value مشخص شد. از آنجا که مقدار p-value هر دو پارامتر کمتر از ۰/۰۵ شد لذا در سطح اطمینان ۹۵٪ می توان گفت که این دو پارامتر بر مدل بدست آمده موثر می باشند. همچنین مقادیر R^2 (۰/۹۹) نشان می دهد که درصد قابل توجهی از داده‌ها با استفاده از مدل به دست آمده تحت پوشش قرار گرفته‌اند.

بررسی زمان نگهداشت آنالیت روی جاذب (Storage) جهت ارزیابی راندمان ماند آنالیت روی بستر جاذب، نمونه‌ها در زمانهای مختلف (روز اول، روز ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ ام) تجزیه شدند. میانگین مساحت پیک آنالیت، با مساحت پیک آن در نمونه گیر کنترل (آنالیز شده در روز اول) مقایسه شد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است مساحت پیک آنالیت در هر دو شرایط نگهداری حتی بعد از ۶۰ روز کاهش معنی داری نداشته اند ($p>0.05$). در نتیجه Zn_3 (BTC) NTD بکار رفته در نمونه برداری از بنزوالفاپایرن را می توان به مدت ۶۰ روز در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نگهداری نمود.



شکل ۴: اثر متقابل غلظت آنالیت و حجم هوای نمونه برداری در بررسی حجم گذر شکست



شکل ۵: پایداری آنالیت در تله سوزنی در شرایط نگهداری در یخچال و محیط به مدت ۱۰ روز، ۲۰ روز، ۳۰ روز و ۶۰ روز- در مقایسه با نمونه روز اول (کنترل)

جدول ۴: مقادیر تکرارپذیری، تجدیدپذیری، LOD و LOQ روش تله سوزنی

Runs	Block	The encoded values of independent variables	
		A: Temperature (° C)	B: Time (min)
1	1	1 (350)	1 (8)
2	1	0 (300)	0 (5.5)
3	1	-1 (250)	1 (8)
4	1	-1 (250)	-1 (38)
5	1	1 (350)	-1 (38)
6	1	0 (300)	0 (5.5)
7	1	0 (300)	0 (5.5)
8	2	2 (380)	0 (5.5)
9	2	0 (300)	2 (9.9)
10	2	0 (300)	0 (5.5)
11	2	0 (300)	0 (5.5)
12	2	-2 (220)	0 (5.5)
13	2	0 (300)	-2 (1.5)
14	2	0 (300)	0 (5.5)

جدول ۵: اندازه گیری بنزوالفاپایرن در آگروز خودروی دیزلی به وسیله ی $(BTC)_2$ NTD-Zn₃ و روش NIOSH 5515

NIOSH 5515: XAD2		NTD: Zn ₃ (BTC) ₂		آنالیت
RSD (%)	میانگین غلظت (mg/m ³)	RSD (%)	میانگین غلظت (mg/m ³)	
۱۲/۸	۸۴	۴/۱	۹۸	بنزوالفاپایرن

LOQ انتخاب شد. نتایج این بررسی در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار LOD روش NIOSH 5515 برای نمونه برداری از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای معادل ۰/۵ تا ۰/۳ μg در نمونه گزارش شده است (۳۹). نتایج اندازه گیری میدانی (واقعی) بعد از تعیین تمام پارامترهای موثر بر نمونه برداری و آنالیز بنزوالفاپایرن توسط روش توسعه یافته، کارایی روش پیشنهادی در نمونه برداری از بنزوالفاپایرن منتشر شده از آگروز ماشین های دیزلی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با مقادیر بدست آمده با روش NIOSH 5515 در جدول ۵ مقایسه شد.

بحث

در این مطالعه عملکرد روش تله سوزنی پر شده با جاذب $(BTC)_2$ Zn₃ برای نمونه برداری و آنالیز

بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش در این مطالعه تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش نیز مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی تکرارپذیری از یک تله سوزنی در سه سطح غلظت از بنزوالفاپایرن استفاده و هر غلظت ۶ بار نمونه برداری شد و درصد انحراف استاندارد (RSD%) نتایج محاسبه گردید. همچنین برای بررسی تجدیدپذیری روش، درصد انحراف معیار استاندارد (RSD%) مقادیر اندازه گیری شده توسط ۳ تله سوزنی مشابه در یک غلظت ثابت محاسبه شد نتایج بررسی تکراری پذیری و تجدیدپذیری روش در جدول ۴ ارائه شده است.

اعتبار بخشی روش

جهت بررسی اعتبار روش، غلظتی که سیگنال به نویز آن ۳ و ۱۰ بود به ترتیب برای محاسبه ی LOD و

بنزوالفاپایرن در هوا معرفی گردید.

حذف حلال مورد استفاده در فرایند جداسازی آنالیت از بستر جاذب مزایای بسیاری دارد. از جمله اینکه بسیاری از حلال‌های مورد استفاده مانند دی سولفید کربن سمیت بالایی داشته و برای انسان و محیط‌زیست خطرناک می‌باشند. همچنین تهیه‌ی حلال خالص کار بسیار پیچیده و پرهزینه‌ای است و حتی ممکن است آنالیت‌های هدف به‌عنوان ناخالصی در حلال وجود داشته باشند در نتیجه می‌تواند صحت نتایج نمونه‌برداری و آنالیز را تحت تأثیر قرار دهد.

چارچوب‌های فلزی-آلی دارای ماهیت هیبریدی آلی- معدنی بوده و داشتن خاصیت‌های هر دو عنصر آلی و معدنی از برتری آن محسوب می‌شود. حفره‌های کاملاً منظم و یکنواخت از دیگر مزایای این چارچوب‌ها است این امر عامل مهمی در افزایش گزینش پذیری و از عوامل مهم تمایز این جاذب‌ها با سایر مواد کربنی و ژئولیت‌ها می‌باشد.

$Zn_3(BTC)_2$ به دلیل داشتن حفرات بزرگ‌تر و مورفولوژی خاص برای نمونه‌برداری از بنزوالفاپایرن استفاده شد. این جاذب برای اولین بار در دنیا برای نمونه‌برداری از پلی هیدروکربن‌های آروماتیک معرفی گردید و تا کنون در هیچ محیطی و با هیچ نمونه‌برداری استفاده نشده است.

برای تهیه نمونه بردار تله سوزنی از سوزن نخاعی به اندازه ۲۲ استفاده شد زیرا محل تزریق دستگاه گازکروماتوگرافی مدل Agilent 7890B باریک‌تر است و سوزن با سایز بزرگ‌تر، از آن عبور نمی‌کند. البته استفاده از سوزن با قطر کوچک‌تر این مزیت را داشت که سپتوم محل تزریق کمتر آسیب دیده و دستگاه دچار افت فشار گاز حامل نمی‌شد. در برخی مطالعات گذشته از سوزن با قطر بزرگ‌تر (گیج ۲۰) استفاده شده است که نشأت گاز حامل از سپتوم پس از تزریق یک مشکل عمده بوده است (۲۲-۲۳، ۴۳-۴۴).

در این مطالعه برای انتقال سریع بنزوالفاپایرن واجذب شده به ستون دستگاه گازکروماتوگرافی از سرنگ عایق

گاز استفاده شد این در حالی است که در مطالعات قبلی از روش‌های دیگری همچون سرنگ پمپ جهت تزریق آنالیت‌ها به داخل ستون دستگاه آنالیزور استفاده شده است (۴۵، ۴۶).

در این مطالعه تأثیر دو پارامتر دما و مدت زمان مورد نیاز جهت واجذب بنزوالفاپایرن از روی سطح جاذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه بنزوالفاپایرن دارای وزن مولکولی بالایی است و فشار بخار نسبتاً کمی دارد، برای جداسازی از جاذب به زمان و دمای واجذب بالاتری نیاز بود. در مطالعه‌ای که بر روی نمونه‌برداری از ذرات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به‌وسیله تله سوزنی انجام شد دما و زمان واجذب ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در ۵ دقیقه لحاظ شد. البته در آن مطالعه فقط از پشم شیشه برای پر کردن سوزن استفاده شده بود (۲۱). این اختلاف دما و زمان ممکن است به این دلیل باشد که نمونه‌برداری فقط از فاز ذره بر روی پشم شیشه بوده است و نیروهای جذب سطحی ضعیف‌تر بوده اند. در مطالعه‌ای که توسط قلیچی و همکاران بر روی نفتالین و فنانتین به‌وسیله تله سوزنی پر شده با جاذب پلی آمین XAD-2 انجام گرفت شرایط واجذب در ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۸ دقیقه بهینه شد (۴۷). البته ذکر این نکته لازم می‌باشد که فشار بخار نفتالین و فنانتین از بنزوالفاپایرن بیشتر است و یکی از دلایل اختلاف ناچیز دما و زمان واجذب احتمالاً به همین دلیل می‌باشد.

در مطالعه‌ای دیگر نیز نمونه بردار میکرو استخراج فاز جامد با پوشش نانو لوله‌های چند دیواره کربنی برای نمونه‌برداری از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای معرفی شد که آنها نیز بهترین شرایط واجذب را ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد در ۵ دقیقه پیشنهاد کردند (۴۸). این اختلاف دمایی بین روش تله سوزنی و میکرو استخراج فاز جامد احتمالاً به دلیل شکل ظاهری نمونه بردار می‌باشد. زیرا در میکرو استخراج فاز جامد فیبر مستقیماً با حرارت بخش تزریق دستگاه گاز کروماتوگرافی در ارتباط بوده و عملیات واجذب می‌تواند در دمای کمتر و سریع‌تر اتفاق بیفتد.

همچنین در مطالعه‌ای که برای تعیین نفتالین در هوا به‌وسیله میکرو استخراج فاز جامد انجام شد مقدار حد تشخیص روش 0.33 میکروگرم بر مترمکعب و مقدار حد کمی سازی آن 0.55 میکروگرم بر مترمکعب گزارش شده است (۱۵). در مطالعه‌ی دیگر نیز حد تشخیص 0.09 - 0.02 نانوگرم بر لیتر و حد کمی سازی 0.23 - 0.1 نانوگرم بر لیتر تعیین گردید (۴۷). که تقریباً مشابه مطالعه‌ی حاضر می‌باشد. مقدار کم جاذب پر شده داخل نمونه بردار می‌تواند موجب اشباع شدن جاذب در غلظت‌های نسبتاً بالا گردیده و سبب ایجاد خطا در نمونه‌برداری شود. لذا بکارگیری جاذبهایی که انتخاب پذیری و مساحت سطح بالاتری دارند در تله سوزنی دارای اولویت می‌باشند (۶۰-۵۶).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه جاذب $Zn_3(BTC)_2$ برای اولین بار برای نمونه برداری از بنزوالفاپایرن معرفی گردید. و برای سنتر آن به روش الکتروشیمیایی، لیگاند و کاتیون داخل آب (به عنوان یک حلال سبز) واکنش داده و همزمان فرایند سنتر و رسوب جاذب بر روی الکتروود انجام شد و جاذبی با مساحت سطح مناسب و نفوذپذیری خوب برای جذب آلاینده‌ها تولید گردید. از مزایای این روش می‌توان به زمان سنتر کوتاه (۳۰۰ ثانیه) در مقایسه با سایر روش‌های سنتر (چند روز) اشاره کرد. از آنجا که در مقدار جاذب مورد استفاده در تله سوزنی، به دلیل ایجاد افت فشار زیاد، محدودیت وجود دارد لذا توصیه می‌شود از جاذبهایی که انتخاب پذیری و مساحت سطح بالاتری دارند در تله سوزنی استفاده گردد. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که روش توسعه یافته به عنوان یک روش با حساسیت بالا برای نمونه برداری از بنزوالفاپایرن در غلظت کم می‌تواند استفاده شود.

پایین بودن فشار بخار بنزوالفاپایرن باعث می‌شود که $NTD: Zn_3(BTC)_2$ حاوی بنزوالفاپایرن را بتوان به مدت ۶۰ روز در دمای اتاق نگهداری نمود. نتایج حاصل از مطالعه‌ی حاضر در راستای سایر مطالعات مشابه بر روی پلی هیدروکربن‌های آروماتیک به‌وسیله‌ی تله سوزنی می‌باشد (۴۷). این در حالی است که مطابق روش NIOSH ۵۵۱۵ نمونه را باید از گرما و اشعه ماورا بنفش محافظت نمود و اشاره‌ای به مدت زمان نگهداری نمونه‌ها نشده است (۴۹). در روش سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا به شماره TO-13A، با محافظت نمونه‌ها از گرما و اشعه ماورا بنفش می‌توان آنها را در دمای یخچال به مدت ۷ روز نگهداری نمود (۷).

نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری نشان داد که تله سوزنی پیشنهادی از تکرارپذیری و تجدید پذیری مناسبی جهت تجاری سازی برخوردار می‌باشد. البته پر کردن سوزن با روش‌های اتوماتیک و مکانیزه می‌تواند باعث افزایش دقت وسیله نمونه بردار شود. در مطالعات گذشته قابلیت تجدید پذیری (درصد انحراف استاندارد نسبی) تله سوزنی پک شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره کمتر از $6/7$ درصد بوده است (۵۰).

مقدار حد تشخیص دستگاهی و حد کمی سازی روش مورد مطالعه برای بنزوالفاپایرن برابر با 0.01 میلی گرم بر متر مکعب و 0.03 میلی گرم بر متر مکعب به دست آمد. مقدار حد تشخیص روش NIOSH ۵۵۱۵ برای نمونه‌برداری از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای معادل 0.5 تا 0.3 میکروگرم در نمونه گزارش شده است (۳۹). در مطالعات مختلف از نانو تکنولوژی بر پایه نانو جاذب‌های مختلف مانند چارچوب فلزی آلی، گرافن، فلورن و نانولوله‌های کربنی برای حذف و جذب آروماتیک‌های مشتق بنزن در هوا استفاده شده است (۵۵-۵۱).

REFERENCES

- Beyer J, Jonsson G, Porte C, Krahn MM, Ariese F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2010;30(3):224-44.
- Rabodonirina S, Net S, Ouddane B, Merhaby D, Dumoulin D, Popescu T, et al. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental pollution*. 2015;206:38-48.
- IARC. Monographs On The Evaluation Of Carcinogenic Risks To Humans - Chemical Agents And Related Occupations. In: Cancer WHO-IAFRO, editor. 2012.
- Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ Health Perspect*, 2004;112:970-8.
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Coal Tar Pitch Volatiles (CTPV), Coke Oven Emissions (COE), Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Method 58. In: Branch OME, editor. 1986.
- NIOSH, Manual of Analytical Methods. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers; 1994.
- 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.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by HPLC: Method 5506. Fourth ed 15 January 19981-9.
- Wu ML, Chen TY, Chen WJ, Fahad Baig MM, Wu YC, Chen YC. Carbon fiber ionization mass spectrometry coupled with solid phase microextraction for analysis of Benzo[a]pyrene. *Analytica Chimica Acta*. 2018.
- Purcaro G, Stefanuto P-H, Franchina FA, Beccaria M, Wieland-Alter WF, Wright PF, et al. SPME-GC×GC-TOF MS fingerprint of virally-infected cell culture: Sample preparation optimization and data processing evaluation. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1027:158-67.
- Fernandez-Alvarez M, Lores M, Jover E, Garcia-Jares C, Bayona JM, Llompert M. Photo-solid-phase microextraction of selected indoor air pollutants from office buildings. Identification of their photolysis intermediates. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216(51):8969-78.
- Baimatova N, Kenessov B, Koziel JA, Carlsen L, Bektassov M, Demyanenko OP. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS. *Talanta*. 2016;154:46-52.
- Kędziora K, Wasiak W. Extraction media used in needle trap devices—Progress in development and application. *Journal of Chromatography A*. 2017;1505:1-17.
- Chen X, Yang S, Hu Q, Cheng H, Chen Z, Ouyang G. Efficient sampling and determination of airborne N-nitrosamines by needle trap device coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2018;139:480-6.
- Menezes HC, Paulo BP, Costa NT, Cardeal ZL. New method to determination of naphthalene in ambient air using cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2013;109:93-7.
- Yan L, Li X, Chen J, Wang X, Du J, Ma L. Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China. *Journal of Environmental Sciences* 2012;24(1)116-23.
- Menezes HC, de Lourdes Cardeal Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218(21):3300-5.
- Pawliszyn J, Vuckovic D, Mirnaghi F, Risticcevic S. 5 - Automated SPME Systems. In: Pawliszyn J, editor. *Handbook of Solid Phase Microextraction*. Oxford: Elsevier; 2012;135-65.
- Jiang R, Ouyang G. Chapter 3 - Fast Analytical Techniques Based on Microextraction. In: Zeng EY, editor. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 67: Elsevier; 2015;85-134.
- Ghaemi F, Amiri A, Yunus R. Methods for coating solid-phase microextraction fibers with carbon nanotubes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;59:133-43.
- 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.

22. 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. *Journal of Chromatography A*. 2017;1:33-42.
23. Poormohammadi A, Bahrami A, Ghiasvand A, Shahna FG, Farhadian M. Application of needle trap device packed with Amberlite XAD-2 resin prepared by sol-gel method for reproducible sampling of aromatic amines in air. *Microchemical Journal*. 2018 ;143:127-32.
24. Attari SG, Bahrami A, Shahna FG, Heidari M. Solid-phase microextraction fiber development for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):123.
25. Zeverdegani SK, Bahrami A, Rismanchian M, Shahna FG. Analysis of xylene in aqueous media using needle-trap microextraction with a carbon nanotube sorbent. *Journal of separation science*. 2014;37(14):1850-5.
26. Zou R, Abdel-Fattah AI, Xu H, Zhao Y, Hickmott DD. Storage and separation applications of nanoporous metal-organic frameworks. *CrystEngComm*. 2010;12(5):1337-53.
27. Abánades Lázaro I, Forgan RS. Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019;380:230.
28. He Y, Zhang W, Guo T, Zhang G, Qin W, Zhang L, et al. Drug nanoclusters formed in confined nano-cages of CD-MOF: dramatic enhancement of solubility and bioavailability of azilsartan. *Acta Pharmaceutica Sinica B*. 2018;201.
29. Sun N, Yan B. Fluorescence detection of urinary N-methylformamide for biomonitoring of human occupational exposure to N,N-dimethylformamide by Eu(III) functionalized MOFs. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;261:153-60.
30. Liu G, Li L, Huang X, Zheng S, Xu D, Xu X, et al. Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;27:258-64.
31. Batten S, Neville S, Turner D. *Coordination Polymers, Design, Analysis and Application*,. *Angewandte Chemie*. 2009;121:4986-7.
32. González-Sálamo J, Socas-Rodríguez B, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ. Nanomaterials as sorbents for food sample analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016;85:203-20.
33. 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.
34. Stassen I, Styles M, Van Assche T, Campagnol N, Fransær J, Denayer J, et al. Electrochemical film deposition of the zirconium metal-organic framework UiO-66 and application in a miniaturized sorbent trap. *Chemistry of materials*. 2015;27(5):1801-7.
35. Campagnol N, Van Assche T, Boudewijns T, Denayer J, Binnemans K, De Vos D, et al. High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(19):5827-30.
36. Li WJ, Lü J, Gao SY, Li QH, Cao R. Electrochemical preparation of metal-organic framework films for fast detection of nitro explosives. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(45):19473-8.
37. Soury S, Bahrami A, Alizadeh S, Ghorbani Shahna F, 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. *Microchemical Journal*. 2019;148:346-54.
38. 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.
39. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons By Gc: Method 5515*. Fourth ed 15 August 1994. p. 2-7.
40. Koziel JA, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices. *Anal Chem Acta*. 2001;73:47-54.
41. Wang X, Wang Y, Qin Y, Ding L, Chen Y, Xie F. Sensitive and selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke using a graphene-coated solid-phase microextraction fiber prior

- to GC/MS. *Talanta*. 2015;140:102-8.
42. Song L, Zhang J, Sun L, Xu F, Li F, Zhang H, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications. *Energy & Environmental Science*. 2012;5(6):7508-20.
 43. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Shahna FG, Soltanian AR. A needle trap device packed with a sol-gel derived, multi-walled carbon nanotubes/silica composite for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Analytica chimica acta*. 2013;785:67-74.
 44. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Shahna FG, Soltanian AR. A novel needle trap device with single wall carbon nanotubes sol-gel sorbent packed for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Talanta*. 2012;101:314-21.
 45. M. Heidari, A. Bahrami, A.R. Ghiasvand, F.G. Shahna, A.R. Soltanian, M. Rafieemam. Application of graphene nanoplatelets silica composite, prepared by sol-gel technology, as a novel sorbent in two microextraction techniques. *J Sep Sci*. 2015;38 (24):4225-32.
 46. Heidari M, Bahrami A, Ghiasvand AR, Rafiei Emam M, Shahna FG, Soltanian AR. Graphene packed needle trap device as a novel field sampler for determination of perchloroethylene in the air of dry cleaning establishments. *Talanta*. 2015;131:142-8.
 47. Zave ZG, Bahrami A, Shahna FG, Farhadian M. Application of a needle trap device packed with XAD-2 polyaniline composite for sampling naphthalene and phenanthrene in air. *Journal of Chromatography A*. 2019.
 48. Maghsoudi S, Noroozian E. HP-SPME of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons from water using multiwalled carbon nanotubes coated on a steel fiber through electrophoretic deposition. *Chromatographia*. 2012;75(15-16):913-21.
 49. Eller PM, Cassinelli ME. NIOSH manual of analytical methods: Diane Publishing; 1994.
 50. M. Heidari, A. Bahrami, A.R. Ghiasvand, F.G. Shahna, A.R. Soltanian. A novel needle trap device with single wall carbon nanotubes sol-gel sorbent packed for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air. *Talanta* 2012;101:314-21.
 51. Mirzahassemi A, Environmental Health Analysis: Assessing the emission levels of benzene from the fuel tanks doors of the vehicles in Tehran city, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019;2 (1) : 49-54.
 52. Jamshidzadeh C, A new analytical method based on bismuth oxide-fullerene nanoparticles and photocatalytic oxidation technique for toluene removal from workplace air, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019; 2(1): 73-86.
 53. Sadat Ebnerasool F, Motakef Kazemi N. Preparation and Characterization of Chitosan Nanocomposite Based on Nanoscale Silver and Nanomontmorillonite, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019; 2(2): 2-12.
 54. Bagheri Hosseinabadi M, Timoori S, Faghihi Zarandi A. Functionalized graphene-trimethoxyphenyl silane for toluene removal from workplace air by sorbent gas extraction method. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019; 2(2): 45-54.
 55. Motakef Kazemi N. A Novel Sorbent Based on Metal-Organic Framework for Mercury Separation from Human Serum Samples by Ultrasound Assisted-Ionic Liquid-Solid Phase Microextraction. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2019; 2(3): 67-78.
 56. Khadem M, Golbabaee F, Rahmani A. Occupational exposure assessment of Chromium (VI): A review of environmental and biological monitoring. *International Journal of Occupational Hygiene*. 2017;9(3):118-31.
 57. Khadem M, Golbabaee F, RAHIMI FA, SHAHTAHERI J. Optimization of solid phase extraction for trace determination of cobalt (II) using Chromosorb 102 in biological monitoring. 2010.
 58. Rouhollahi A, Asghari Z, Movassagh B, *Analytical Methods: Electrochemical azido-selenylation of some olefins by cyclic voltammetry and controlled-potential coulometry*, *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2018; 1(1): 67-74.
 59. Khadem M, Faridbod F, Norouzi P, Rahimi Foroushani A F, Ganjali M R, Shahtaheri S J et al . Development of a specific electrochemical sensor for occupational and environmental monitoring of diazinon. *JHSW*. 2017; 7 (39) :9-22. (Persian).
 60. Heravizadeh O R, Khadem M, Nabizadeh R, Shahtaheri S J. Synthesis and optimization of application of a molecular imprinted sorbent for selective determination of two pyrethroid isomers from biological sample. *JHSW*. 2019; 9 (38) :168-178. (Persian).