

ORIGINAL RESEARCH PAPER

Application of a Needle Trap Sampler Containing Hydroxyl Fullerene Nanoparticles for Benzene Sampling in Air

Saleh Qahri Saremi¹, Nabiollah Mansouri¹, Mahmoud Heidari^{2,*}, Marzieh Shekarritz³, Homayon Ahmad Panahi⁴

¹Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

²Department of Occupational Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

³Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Research Division, Faculty of Research and Development in Downstream Petroleum Industry, Research Institute of petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

⁴Department of Chemistry, Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran, Iran

Received: 20 - 1 - 2025

Accepted: 2 - 6 - 2025

ABSTRACT

Introduction: Evaluation of air pollutants using green microextraction methods that do not require solvents and allow for sampling and analysis in a single step has received attention. In this study, the needle trap microextraction method was developed and the hydroxyl fullerene adsorbent was used for benzene sampling in air.

Material and Methods: Needle traps of identical length were filled with the selected adsorbent, and a standard chamber was used to generate specific benzene concentrations for sampling. Subsequently, the variables influencing the performance of the needle trap—specifically, sampling and desorption parameters—were optimized to achieve maximum efficiency using response surface methodology and Design Expert 11 software. Finally, the efficiency of the developed method was evaluated in a real-world environment and compared with the NIOSH 1501 method.

Results: Sampling temperature and humidity had an inverse relationship with the peak response rate, such that the sampler performed better at low temperature and humidity. The adsorbent's ability to retain the analyte, despite its high vapor pressure, was deemed satisfactory, with analyte loss after 5 days measured at 5%. The maximum desorption occurred at 275°C and 3 minutes. The instrumental and quantitative detection limits were calculated to be 0.011 µg/L⁻¹ and 0.029 µg/L⁻¹ of air, respectively. The relative standard deviation (RSD) as an indicator of the repeatability of the method under study was also 5.38%. In a comparative study, the performance of the needle trap was evaluated to be better than the NIOSH method.

Conclusion: The needle trap method and the hydroxyl fullerene nanostructure adsorbent have a good performance in sampling benzene in air and are recommended for occupational and environmental monitoring.

Keywords: Benzene, Needle trap, Fullerene hydroxyl, Air sampling

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Qahri Saremi S., Mansouri N., Heidari M., Shekarritz M., Ahmad Panahi H. Application of a Needle Trap Sampler Containing Hydroxyl Fullerene Nanoparticles for Benzene Sampling in Air. *J Health Saf Work*. 2025; 15(2): 254-270.

* Corresponding Author Email: mheidari1360@gmail.com

Copyright © 2025 The Authors.

Published by Tehran University of Medical Sciences

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

1. INTRODUCTION

Benzene, a volatile organic compound and known carcinogen, is a significant air pollutant causing health risks like blood toxicity and leukemia. It is released into the environment through exhaust gases from industrial processes and vehicles. Current methods for sampling benzene, such as EPA TO-14A and NIOSH 1501, often involve toxic solvents or are complex and costly. The needle trap method, introduced in 2001, is an efficient, solvent-free technique for air sampling and analysis, using adsorbents placed in a needle. In this study, hydroxylated fullerene nanoparticles were used as the adsorbent for benzene sampling, and the method's performance was optimized and

compared with the NIOSH 1501 method using real-world samples.

2. MATERIAL AND METHODS

In this study, benzene (C₆H₆) was analyzed using hydroxylated fullerene nanoparticles (C₆₀(OH)_n) as the adsorbent. Gas chromatography with a flame ionization detector (FID) and RTX-1 capillary column was used for analysis. The setup included a low-flow sampling pump, syringe pump, and a dynamic concentration chamber for benzene preparation. Sampling was done using a needle trap, and after sampling, thermal desorption was performed for analysis. The needle trap was prepared using a 21-gauge spinal needle

Table 1: ANOVA results for benzene sampling in a linear model

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	8.989E+11	4	2.247E+11	30.66	< 0.0001
Benzene H-F. Sampling Temp.	1.601E+10	1	1.601E+10	2.19	0.15
Benzene H-F. Humidity	1.542E+11	1	1.542E+11	21.04	0.0001
Benzene H-F. Sampling Flow	5.051E+11	1	5.051E+11	68.93	< 0.0001
Benzene H-F. Sampling Time	2.235E+11	1	2.235E+11	30.50	< 0.0001
Residual	1.759E+11	24	7.328E+09		
Lack of Fit	1.644E+11	20	8.222E+09	2.87	0.1577
Pure Error	1.144E+10	4	2.861E+09		
Cor Total	1.075E+12	28			

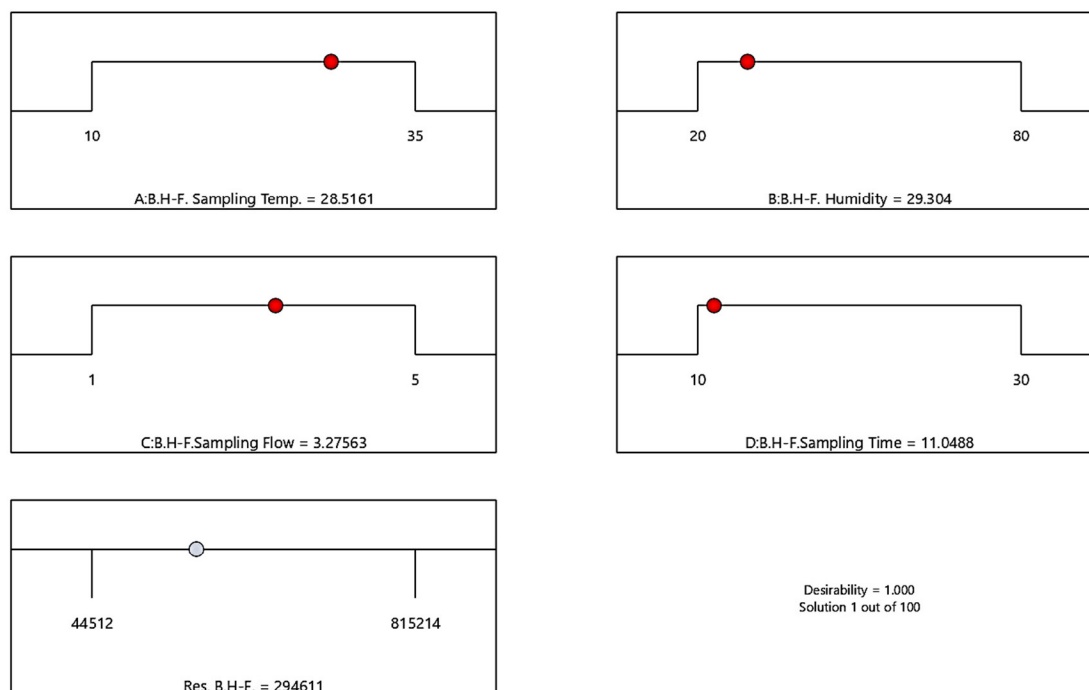


Fig. 1: Sampling parameter optimization step diagram

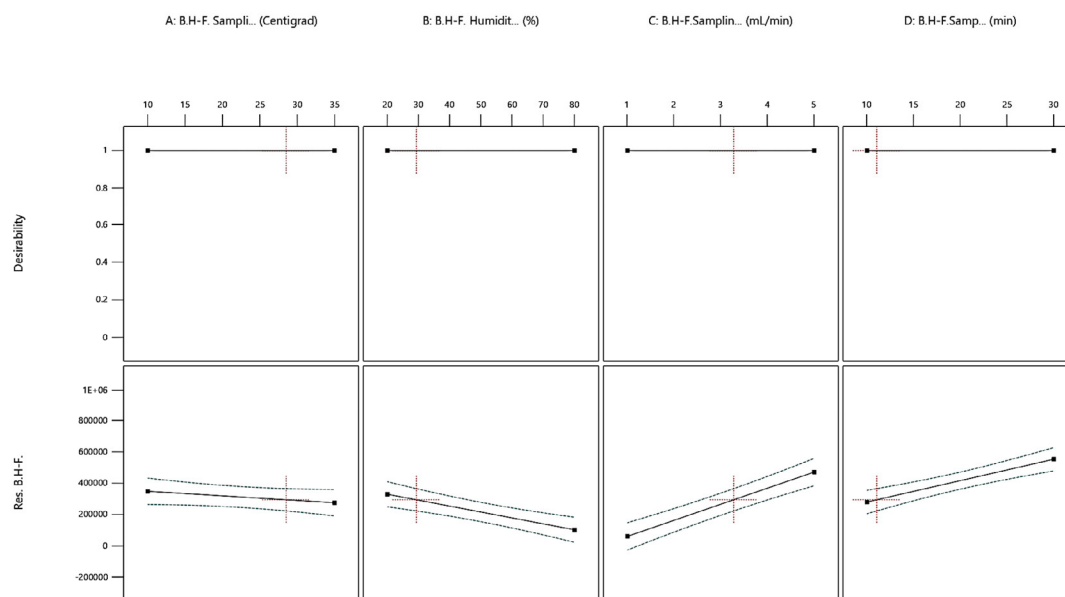


Fig. 2: Relationship between sampling parameters and the level of response received

Table 2: The analytical performance of NTD packed with hydroxyl fullerene in analysing Benzene

Analyte	LOD (μgL^{-1})	LOQ (μgL^{-1})	LDR (μgL^{-1})	R ²	RSD% (n=5)
Benzene	0.011	0.029	0.1-250	0.9968	5.38

filled with adsorbent and glass wool. It was heated to 290°C to eliminate impurities. Experimental conditions were optimized using response surface methodology (RSM), with variables such as temperature, humidity, time, and flow rate studied for sampling and desorption. Breakthrough volume (BTV) was measured by connecting two needle traps in series. Hold time of the analyte on the adsorbent was tested by storing the traps for up to 7 days. Repeatability was evaluated by sampling benzene at different concentrations. The method's accuracy was validated by determining the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) and the linear dynamic range (LDRS) of the benzene calibration curve.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Sampling variables

Four sampling variables (temperature, relative humidity, flow rate, and sampling time) were optimized at three levels. ANOVA analysis showed that relative humidity, flow rate, and sampling time significantly affected needle trap performance,

while temperature did not (p -value > 0.05). The model suggested by the software had a good fit ($R^2 = 0.8091$), and the optimal conditions for maximum performance were 11 minutes of sampling at a 3 mL/min flow rate, 29% humidity, and 28.5°C temperature.

Desorption variables

The optimal desorption conditions were a temperature of 275°C maintained for 3 minutes.

Both time and temperature had significant effects (p -value < 0.05), and the model showed good fit (R^2).

Breakthrough volume

The breakthrough volume for the needle trap with 1.5 cm of hydroxylated fullerene adsorbent in benzene sampling was 1100 ml.

Repeatability

The repeatability of the measurements showed a range of relative standard deviations (RSD%) from 4.1 to 7.3%.

Method validation

The method was validated with good analytical performance for benzene detection, as shown in the results table for LOD, LOQ, LDR, and R^2 .

NTD performance in field conditions

The needle trap method was compared with the NIOSH 1501 method for benzene analysis in a tile factory. Both methods were used for five repetitions, and results were compared for accuracy and consistency. This study evaluated the performance of a needle trap device (NTD) filled with hydroxylated fullerene nanoparticles for sampling and analyzing benzene in air. Environmental factors such as temperature, relative humidity, flow rate, and sampling time were assessed for their impact on the device's efficiency. Higher temperatures typically reduce adsorption, while relative humidity slightly affects the performance by competing with benzene molecules or causing adsorbent particles to clump together. The study also examined instrumental factors like desorption time and temperature, finding that optimal desorption occurred at 265-273°C and 3.8-4.3 minutes, similar to previous studies. The needle trap's ability to retain benzene, even with its high volatility, was demonstrated

by retaining 95% of benzene after 5 days at room temperature, offering an advantage over the NIOSH 1501 method. Additionally, the use of nanostructured adsorbents improved breakthrough volume, enabling sampling at higher analyte concentrations and longer sampling times. Reproducibility tests confirmed good repeatability of the method, with detection limits similar to those found in prior studies. The results suggest that the proposed needle trap method provides effective and reliable benzene sampling with minimal measurement errors.

4. CONCLUSIONS

This study evaluated a needle trap device filled with hydroxylated fullerene nanoparticles for benzene air sampling in both lab and field settings. The method's key advantages include single-step sample preparation, pre-concentration, and extraction, along with cost-effectiveness and the elimination of solvent use. Combining these benefits with high-surface-area, carbon-based nanoporous adsorbents results in a precise and efficient method for assessing environmental and occupational exposures. However, due to high pressure drop, it is recommended to use adsorbents with higher selectivity and surface area.

کاربرد نمونه بردار تله سوزنی حاوی نانوذرات هیدروکسیل فولرن برای نمونه برداری از بنزن در هوا

صالح قهری صارمی^۱، نبی‌اله منصوری^۱، محمود حیدری^{۲*}، مرضیه شکرریز^۳، همایون احمد پناهی^۴

^۱گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
^۲گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران.

^۳پژوهشکده توسعه فناوری های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین دستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

^۴گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۳/۱۲

چکیده

مقدمه: ارزیابی آلاینده های هوا با استفاده از روش های سبز ریزاستخراج که نیازی به استفاده از حلال ندارند و نمونه برداری و آنالیز آنالیت را در قالب یک مرحله انجام می دهند، توجه زیادی را به خود اختصاص داده اند. در این مطالعه روش ریز استخراج تله ی سوزنی توسعه داده شد و جاذب هیدروکسیل فولرن به منظور نمونه برداری از بنزن در هوا مورد استفاده قرار گرفت.

روش کار: تله های سوزنی با طول یکسان از جاذب هیروکسیل فولرن به منظور بررسی متغیرهای موثر بر عملکرد در دو بخش نمونه برداری و واجذب، جهت دستیابی به حداکثر راندمان با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بهینه سازی قرار گرفتند. در نهایت کارایی روش مورد مطالعه در محیط واقعی نیز ارزیابی شد و با روش NIOSH ۱۵۰۱ مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته ها: یافته های تحقیق نشان داد دما و رطوبت نمونه برداری با میزان پیک پاسخ دریافتی رابطه معکوس داشت به نحوی که نمونه بردار در دما و رطوبت پایین عملکرد بهتری را از خود نشان داد. توانایی جاذب در نگهداشت آنالیت، مناسب ارزیابی شد به طوری که مقدار آنالیت از دست رفته، پس از گذشت ۵ روز به میزان ۵ درصد تعیین گردید. حداکثر واجذب در دمای ۲۷۵ درجه سانتی گراد و زمان ۳ دقیقه رخ داد. حد تشخیص دستگاهی و کمی به ترتیب $0.11 \mu\text{g/L}$ و $0.29 \mu\text{g/L}$ هوا، محاسبه شد. انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) به عنوان شاخص بررسی تکرار پذیری روش مورد مطالعه نیز ۵/۳۸ درصد به دست آمد. در مطالعه ی مقایسه ای، عملکرد تله سوزنی بهتر از روش NIOSH ارزیابی گردید.

نتیجه گیری: روش تله سوزنی و جاذب نانوساختار هیدروکسیل فولرن عملکرد مناسبی در نمونه برداری از بنزن در هوا دارد و جهت پایش های شغلی و محیط زیستی توصیه می شود.

کلمات کلیدی: بنزن، تله سوزنی، هیدروکسیل فولرن، نمونه برداری هوا

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبه: mheidari1360@gmail.com

مقدمه

ترکیبات آلی فرار مانند بنزن دسته ای از آلاینده های سمی هستند که موجب آلودگی هوای داخلی و بیرونی شده و حتی در غلظت های کم باعث ایجاد مشکلات محیط زیستی و بهداشتی می شوند (۱). بنزن توسط آژانس بین المللی تحقیقات سرطان به عنوان یک ترکیب سرطان زا در گروه ۱ طبقه بندی شده است (۲). همزمان با تولید جهانی بنزن، مقادیر قابل توجهی از آن در قالب گاز اگرز به محیط پخش می گردد که اثرات بسیار زیان باری به محیط زیست و سلامت انسان وارد می سازد (۳). قرار گرفتن در معرض بنزن می تواند موجب مسمومیت خون، کم خونی آپلاستیک (آپلازی)، لوسمی، آسیب به سیستم عصبی مرکزی و تولید مثل شود (۳، ۴).

روش های مختلفی برای نمونه برداری و تعیین مقدار بنزن در هوا مانند EPA TO-14A، EPA TO-17 و NIOSH 1501 توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و موسسه ملی بهداشت و ایمنی شغلی معرفی شده اند. در این روش ها برای جمع آوری نمونه ی هوا از لوله جاذب و کنیستر استفاده می شود (۵، ۶). برخی از آن ها جهت استخراج آنالیت، مبتنی بر استفاده از حلال هایی هستند که به طور عمده سمی و خطرناک هستند (۷، ۸). برخی دیگر روش هایی پیچیده، پرهزینه، زمان بر بوده و حمل و نقل نمونه های برداشت شده در آنها جهت انتقال به آزمایشگاه، متحمل سختی های فراوان می باشد (۹، ۱۰). مواجهه محیطی با بنزن به دلیل فرار بودن آن عمدتاً از طریق استنشاق صورت می گیرد (۱۱). منابع بنزن موجود در هوا می تواند هم طبیعی و هم انسان ساخت باشد. آتش سوزی جنگل ها، آتش فشان ها، احتراق ناقص سوخت های فسیلی مانند نفت خام و بنزین در فرآیندهای صنعتی و وسایل نقلیه موتوری از منابع مهم این آلاینده محسوب می شوند (۱۲). مواجهه شغلی با بنزن نیز در صنایع شیمیایی به دلیل استفاده گسترده به عنوان حلال و همچنین واکنش دهنده در سنتز بسیاری از ترکیبات مانند پلاستیک، رزین و الیاف رخ می دهد (۱۳).

روش تله ی سوزنی به عنوان یک روش نوین نمونه

برداری و آنالیز مبتنی بر استخراج فاز جامد (SPE) در سال ۲۰۰۱ میلادی توسط پاولیشین و همکارانش معرفی گردید (۱۴-۱۷). در این روش که به صورت فعال و بر اساس اصل دیفیوژن صورت می پذیرد، مقدار مشخصی جاذب داخل سوزن بارگذاری شده و طی نمونه برداری آنالیت ها در جاذب به دام افتاده و در نهایت با تزریق مستقیم سوزن به محل تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی، واجذب حرارتی انجام می شود (۳، ۱۸-۲۰). امروزه از روش تله ی سوزنی برای استخراج آنالیت ها از ماتریس های مختلفی همچون نمونه های هوا، آب و بیولوژیک استفاده می شود (۱۰). این روش کاربر پسند، قادر است نمونه برداری، استخراج، آماده سازی و تعیین میزان آلاینده های محیط زیستی را در قالب یک مرحله انجام دهد (۱۸، ۱۹). سازگاری با اصول پایداری و سبز بودن به واسطه عدم نیاز به استفاده از حلال از دیگر مزایای این روش به حساب می آید (۱۸).

در این روش می توان از جاذب های مختلفی بهره برد (۱، ۱۸، ۲۱). لذا نوع جاذب به کار رفته، نقش اساسی در عملکرد آن در نمونه برداری و آنالیز ترکیبات مدنظر دارد (۲۲). انواع جاذب های تجاری و سنتز شده برای ترکیبات مختلف، قابل استفاده است (۳). به عنوان مثال در مطالعه ای از جاذب دی وینیل بنزن جهت نمونه برداری و آنالیز ترکیبات آلی نیمه فرار در هوا استفاده شد (۱۵). در مطالعه ای دیگر از تله سوزنی پر شده با نانولوله های چند دیواره جهت نمونه برداری و آنالیز ترکیبات فرار ارگانوهالوژن در هوا استفاده گردید (۲۳). انتخاب جاذب معمولاً بر اساس مشخصات آنالیت هدف صورت می پذیرد (۲۴). اخیراً در زمینه های تحقیقاتی متنوع، استفاده از مواد نانو متخلخل به عنوان جاذب توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است (۲۰). در میان جاذب های با عملکرد مطلوب، ساختارهای مبتنی بر کربن به دلیل سنتز کم هزینه، خواص سطحی قابل کنترل، راندمان جذب بالا، پایداری در دماهای بالا و بازیابی آسان به طور گسترده ای استفاده می شوند (۲۵). مواد متخلخل بر پایه ی کربن با تنوع مختلف در ساختار،

مورفولوژی، مساحت سطح و گروه‌های عاملی می‌تواند در روش تله سوزنی به عنوان جاذب به کار گرفته شود (۲۶). فولرن یک دگر شکل کربن است که فرم‌های مختلفی از آن وجود دارد اما C60 رایج‌ترین آن‌هاست. دارای ۶۰ اتم کربن و سازه‌ای متشکل از ۲۰ حلقه‌ی شش ضلعی و ۱۲ حلقه‌ی پنج ضلعی است (۲۷). این ماده به خاطر اندازه، شکل انعطاف‌پذیر، تعاملات مولکولی، جذب و خواص هدایتی به طور گسترده‌ای در محیط زیست و فناوری‌های نوین به کار گرفته می‌شود (۲۵). از سوی دیگر مطالعات حاکی از آن است که اصلاح فولرن باعث بهبود ظرفیت جذب آن می‌گردد. لذا می‌توان با دوپ کردن و اتصال آن با گروه‌های عاملی مختلف به این مهم دست یافت (۲۸). مشتقات محلول در آب فولرن، کاربرد گسترده‌ای در علوم و تکنولوژی دارند (۲۹). فولرنول یک ماده آمورف با رنگ قهوه‌ای تیره است که دسته‌ای از مواد کروی نانوکربنی به حساب می‌آید. این ماده دارای تعدادی گروه هیدروکسیل می‌باشد که به عنوان گروه‌های عاملی آبدوست بر روی سطح کربن آبگریز فولرنول عمل می‌کنند (۳۰).

بر اساس مطالعات انجام شده، این ماده تا کنون در تکنیک تله سوزنی جهت نمونه برداری از آلاینده‌های هوا استفاده نشده است. لذا در این مطالعه از نانوذرات هیدروکسیل فولرن به عنوان جاذب برای نمونه برداری از بنزن در هوا استفاده گردید. برای بهینه‌سازی پارامترهای نمونه برداری و واجذب نیز از روش سطح پاسخ استفاده شد. روش سطح پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری مناسب برای ساخت مدل‌ها و تجزیه و تحلیل مسائلی است که در آن چندین متغیر مستقل یا عامل قابل کنترل، بر یک متغیر یا پاسخ وابسته تأثیر می‌گذارند (۳۱). در نهایت عملکرد تله‌ی سوزنی پر شده با جاذب مورد نظر با استفاده از نمونه‌های واقعی و مقایسه با روش NIOSH 1501 مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش کار

در این مطالعه از بنزن (C_6H_6 , Merck) به عنوان

آنالیت و پودر نانوذرات هیدروکسیل فولرن ($C_{60}(OH)_n$) خریداری شده از آکادمی ملی علوم چین به عنوان جاذب استفاده شد و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک و همچنین اسپکترومتر تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo آمریکا مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) به همراه ستون موئین RTX-1 به طول ۳۰ m و قطر داخلی $5 \mu m$ و ضخامت $0.53 mm$ جهت آنالیز نمونه‌ها استفاده شد. برنامه‌ی دمایی ستون از ۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شد و با نرخ افزایش ۶ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه در مدت زمان تقریباً ۲۴ دقیقه، تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. سایر تجهیزات شامل پمپ نمونه برداری فردی دبی پایین مدل SKC ساخت کشور آمریکا، پمپ سرنگی مدل JMS SP-510 ساخت کشور ژاپن، سوزن نخاعی گیج ۲۱ ساخت شرکت Kosan کشور ژاپن، هیگرومتر دیجیتال مدل Testoterm ساخت کشور آلمان، اتاقک دارای یک عدد لامپ التهابی متصل به ترموستات، محفظه‌ی شیشه‌ای نیز در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند. برای ساخت غلظت معین از آنالیت‌های مورد بررسی از یک اتاقک پویای تراکم استاندارد مجهز به سنسور حرارتی استفاده شد. هوا پس از عبور از یک محفظه‌ی حاوی لامپ التهابی متصل به ترموستات وارد اتاقک می‌شود و به وسیله‌ی این تمهیدات، تنظیم دمای داخلی آن با دقتی مطلوب، میسر می‌گردد. رطوبت نسبی آن نیز توسط هیگرومتر دیجیتال، پایش و توسط یک دستگاه رطوبت زن در سطح مورد نیاز تنظیم می‌شود. جهت تنظیم غلظت بنزن در داخل اتاقک از سرنگ پمپ با قابلیت تزریق $1-999 \text{ mLh}^{-1}$ از آنالیت، استفاده شد. سپس برای نمونه برداری با تله‌ی سوزنی، یک پمپ نمونه بردار فردی دبی پایین به کار گرفته شد که پس از کالیبراسیون، دبی ثابت 3 mLmin^{-1} را فراهم کرد. هنگام نمونه برداری، سپتوم انتهایی تله‌ی سوزنی برداشته شد و به پمپ نمونه برداری متصل گردید. سوراخ جانبی نیز با

مرکب مرکزی (CCD) بهینه سازی گردید. با بررسی شاخص p -value، متغیر بی معنی ($p > 0.05$) از مدل های پیشنهاد شده توسط نرم افزار حذف گردید. همچنین کیفیت مدل های پیشنهادی بر اساس ضرایب همبستگی بررسی شدند. در ادامه برای نشان دادن تاثیرات متغیرهای مستقل بر پاسخ ها، از کانتور مدل های رگرسیونی و طرح های سه بعدی استفاده شد.

اندازه گیری حجم گذر شکست

جهت اندازه گیری حجم گذر شکست (BTV) دو تله ی سوزنی را که از نظر میزان جاذب به کار رفته درون آن ها و افت فشار شبیه هم بودند، به صورت سری به یکدیگر متصل شدند. نمونه برداری از غلظت $200 \mu\text{g/L}$ از بنزن در شرایط بهینه نمونه برداری، از درون اتاقک استاندارد با دبی 3 mL/min انجام شد. پس از هر 100 mL نمونه برداری، تله های سوزنی از یکدیگر جدا و تله ی سوزنی دوم جهت جاذب آنالیت به قسمت تزریق کروماتوگرافی گازی متصل گردید.

بررسی زمان نگهداشت

مدت زمان ماند آنالیت روی جاذب بعد از نمونه برداری، موضوع مهمی است به خصوص در مواردی که از تله سوزنی برای نمونه برداریهای میدانی استفاده می شود. برای بررسی این مهم، از آنالیت هدف در غلظت های یکسان و در شرایط بهینه، نمونه برداری صورت گرفت. طرفین تله های سوزنی و سوراخ جانبی آن ها، مهر و موم شد و در دمای اتاق (25°C) به مدت ۱ الی ۷ روز نگهداری شدند. سپس در زمان های مقرر با استفاده از کروماتوگرافی گازی تحت شرایط بهینه ی جاذب آنالیز شدند و مساحت سطح زیر پیک آنها با نمونه هایی که بلافاصله بعد از نمونه برداری بررسی شدند مورد مقایسه قرار گرفتند.

بررسی تکرارپذیری

برای محاسبه تکرارپذیری با استفاده از ۵ تله سوزنی

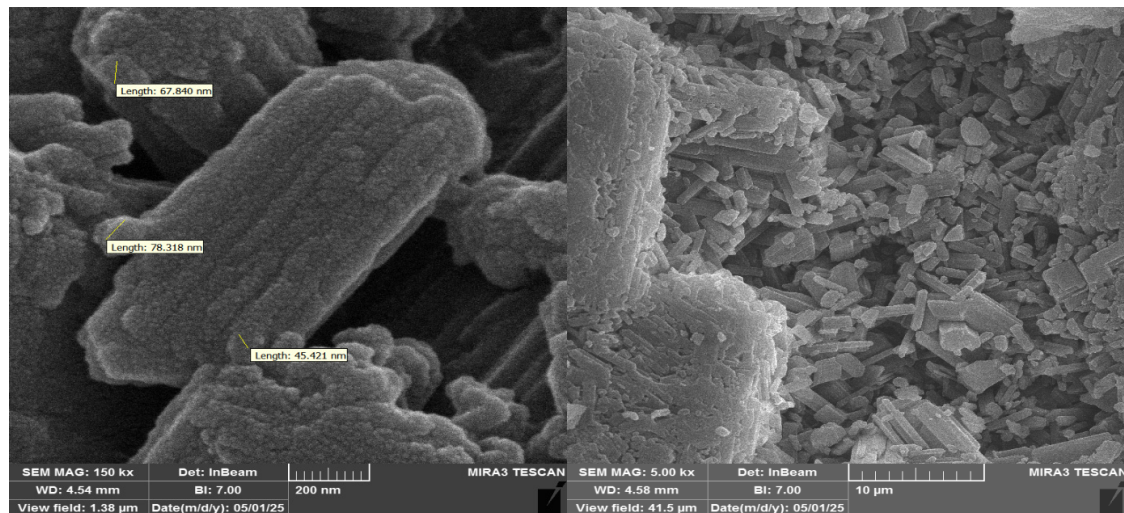
سپتوم دیگر، مسدود گردید تا عبور هوای حاوی آنالیت، فقط از بستر جاذب صورت پذیرد. پس از پایان فرآیند نمونه برداری، تله سوزنی از پمپ نمونه برداری جدا و قسمت انتهایی آن توسط سپتوم مسدود گردید. سوراخ جانبی مجدد باز شد تا با اتصال به بخش تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی و عبور گاز حامل از بستر جاذب، واجذب آنالیت صورت پذیرد.

آماده سازی تله سوزنی

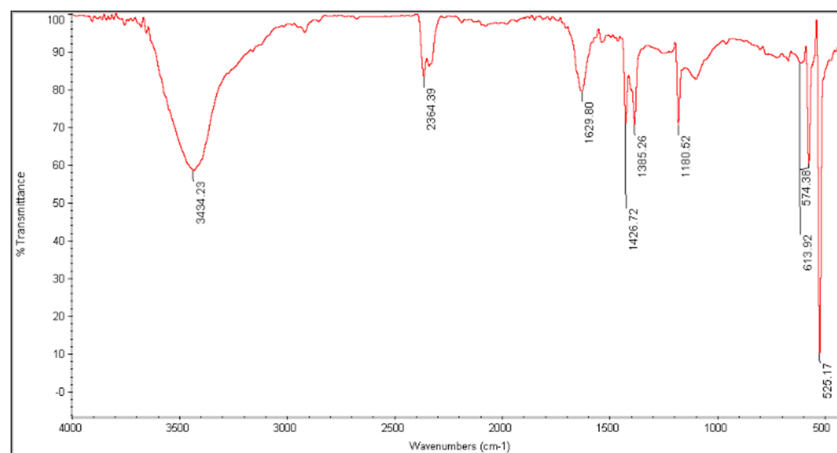
برای آماده کردن تله ی سوزنی از سوزن نخاعی گیج ۲۱ با قطر خارجی $819 \mu\text{m}$ و طول $8/89$ سانتی متر استفاده شد. سپس $1/5$ سانتی متر از طول سوزن به فاصله $0/8$ سانتی متر از قسمت انتهایی سوزن، توسط جاذب پر شد و برای تثبیت جاذب از دو طرف با پشم شیشه به طول ۳ سانتی متر مهار شد. قابل ذکر است برای جلوگیری از گرفتگی نمونه بردار و افزایش نفوذپذیری، از دانه های شیشه به نسبت ۱:۱ با جاذب استفاده گردید. سپس نمونه بردار به مدت ۳ ساعت در دمای 290°C درجه سانتی گراد، در بخش تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی قرار گرفت. در نهایت با استفاده از پمپ سرنگی و عبور دادن گاز حامل نیتروژن از درون آن، ناخالصی های موجود از بین رفت.

طراحی آزمایش

در این مطالعه به منظور یافتن بهترین شرایط، بهینه سازی متغیرها در دو گروه متغیرهای نمونه برداری و متغیرهای واجذب با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و نرم افزار Design Expert نسخه ۱۱ صورت پذیرفت. متغیرهای نمونه برداری شامل دما (10°C ، 20°C و 30°C درجه سانتیگراد)، رطوبت (20% ، 50% و 80% درصد)، زمان (10 ، 20 و 30 دقیقه) و دبی نمونه برداری (1 ، 3 و 5 میلی لیتر بر دقیقه) همگی در سه سطح توسط طرح باکس بنکن (BBD) و معادله ی خطی (Linear) و متغیرهای واجذب نیز شامل دما (250°C ، 260°C ، 270°C ، 280°C و 290°C درجه سانتیگراد) و زمان ($1-5$ دقیقه) در پنج سطح توسط طرح



شکل ۱: تصاویر FE-SEM هیدروکسیل فولرن



شکل ۲: طیف سنجی FT-IR هیدروکسیل فولرن

به نرخ سیگنال به نویز ۳ و ۱۰ کاهش یافت و در نهایت محدوده های دینامیک خطی (LDR_{S}) مربوط به نمودار کالیبراسیون بنزن تعیین شد.

یافته ها

شکل ظاهری و ساختار سطحی هیدروکسیل فولرن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) بررسی گردید.

جاذب مورد استفاده توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری نیز، مورد بررسی قرار گرفت. ظهور باند کششی مربوط به گروه هیدروکسیل در حوالی cm^{-1}

مشابه از لحاظ میزان جاذب، نمونه برداری از سطوح مختلف بنزن ($500-10 \mu gL^{-1}$) در شرایط بهینه انجام شد و در نهایت برای قضاوت قابلیت تکرارپذیری روش آنالیز مورد مطالعه، از انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD) استفاده شد.

اعتبار سنجی روش

برای اعتبار سنجی روش مورد مطالعه، LOD و LOQ در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور تعیین این دو پارامتر، غلظت آنالیت مورد مطالعه در اتاقک استاندارد به ترتیب برای دستیابی به غلظت های مربوط

جدول ۱: نتایج آنالیز واریانس مدل خطی برای نمونه برداری و تعیین مقدار بنزن توسط نمونه بردار تله ی سوزنی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربع میانگین	F-Value	P-Value Prob > F
مدل خطی	$8/989 \times 10^{11}$	۴	$2/247 \times 10^{11}$	۳۰/۶۶	$< 0/0001$
دما	$1/601 \times 10^{10}$	۱	$1/601 \times 10^{10}$	۲/۱۹	۰/۱۵
رطوبت	$1/542 \times 10^{11}$	۱	$1/542 \times 10^{11}$	۲۱/۰۴	$0/0001$
دبی	$5/051 \times 10^{11}$	۱	$5/051 \times 10^{11}$	۶۸/۹۳	$< 0/0001$
زمان	$2/235 \times 10^{11}$	۱	$2/235 \times 10^{11}$	۳۰/۵۰	$< 0/0001$
خطای باقیمانده	$1/759 \times 10^{11}$	۲۴	$7/328 \times 10^9$		
عدم تناسب	$1/644 \times 10^{11}$	۲۰	$8/222 \times 10^9$	۲/۸۷	۰/۱۵۷۷
خطای خالص	$1/144 \times 10^{10}$	۴	$2/861 \times 10^9$		
جمع کل واریانس	$1/075 \times 10^{12}$	۲۸			

زمان نمونه برداری (D) کم تر از ۰/۰۵ می باشد، لذا در سطح اطمینان ۹۵٪ اهمیت این متغیرها در عملکرد تله ی سوزنی قابل ملاحظه است. از طرفی چون برای متغیر دمای نمونه برداری (A) میزان این آزمون بیش تر از ۰/۰۵ می باشد به عنوان یک متغیر بی معنی از معادله رگرسیون حذف می شود.

ضرایب مدل پیش بینی (پاسخ) در فرمول زیر آورده شده است:

$$\text{Res. Benzene H-F} = 1851.38 \quad (1) \\ - 36531.67 A - 1.134 \times 10^5 B + 2.052 \times 10^5 C + 1.365 \times 10^5 D$$

Res. Benzene H-F: پاسخ (مساحت پیک)

A: دمای نمونه برداری

B: رطوبت نسبی

C: دبی نمونه برداری

D: زمان نمونه برداری

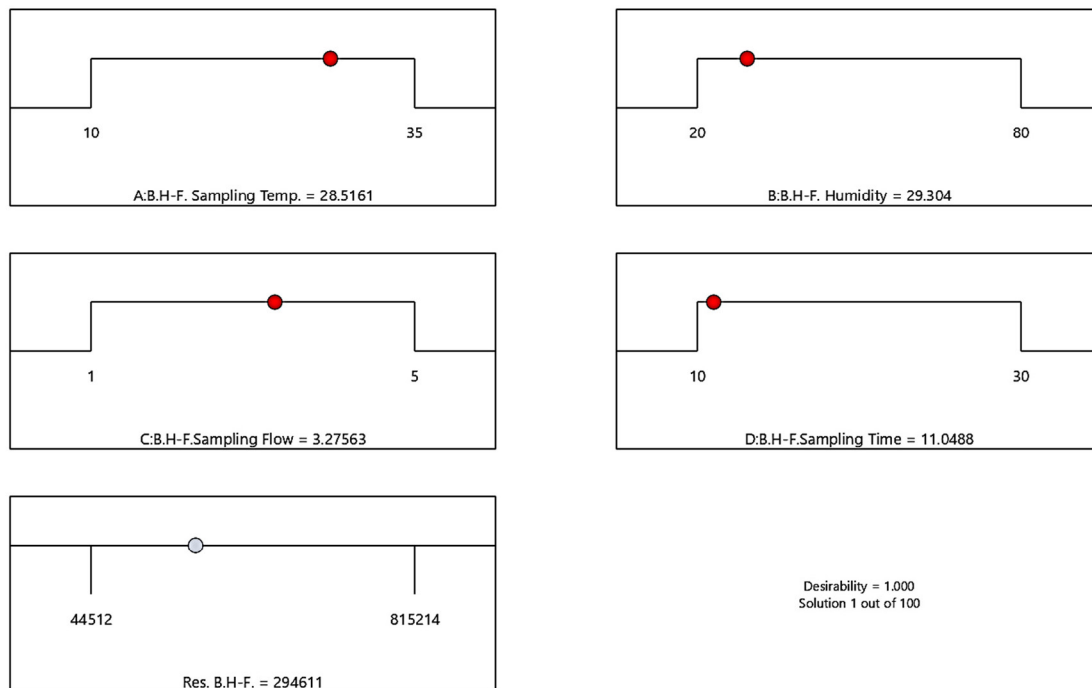
بر اساس نتایج به دست آمده و همان طور که در شکل شماره ۲ دیده می شود، ۱۱ دقیقه نمونه برداری به دبی ۳ میلی لیتر در دقیقه در رطوبت نسبی ۲۹ درصد و دمای ۲۸/۵ درجه سانتی گراد، شرایط بهینه نمونه برداری برای دستیابی به حداکثر عملکرد تله ی سوزنی پر شده به جاذب مورد مطالعه را فراهم می آورد.

۳۴۰۰ همراه با تغییراتی در باندهای ارتعاشی $C=C$ و $C-O$ ، مؤید باند شدن مناسب فولرن با عامل هیدروکسیل می باشد.

متغیرهای نمونه برداری

در این پژوهش به منظور بهینه سازی شرایط نمونه برداری، چهار متغیر دما، رطوبت نسبی، دبی و زمان نمونه برداری در سه سطح مورد بررسی قرار گرفتند. اهمیت و تاثیر هر پارامتر بر عملکرد تله ی سوزنی در قالب آنالیز واریانس (ANOVA) به شرح جدول ذیل می باشد:

مدل خطی (linear) با فرمولاسیون $Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i$ که در آن Y پاسخ، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب متغیر، X_i متغیر مستقل و n تعداد متغیرها می باشد به دلیل کم تر بودن مقدار انحراف استاندارد (Std. Dev.)، معنی دار بودن ($p\text{-value} < 0.05$) و عدم تناسب بی معنی ($Lack\ of\ Fit > 0.05$) به عنوان مدل پیشنهاد شده (Suggested) توسط نرم افزار انتخاب گردید. همچنین مقدار $R\text{-Squared} (R^2) = 0/8091$ (ضریب تشخیص) نشان دهنده همپوشانی مناسب داده های آزمایشگاهی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل ارائه شده می باشد. اهمیت متغیرهای مستقل نمونه برداری، توسط آزمون $p\text{-value}$ تعیین گردید. از آنجا که مقدار $p\text{-value}$ برای متغیرهای رطوبت نسبی (B)، دبی نمونه برداری (C) و



شکل ۳: نمودارهای پله ای بهینه سازی پارامترهای نمونه برداری

تر از ۰/۰۵ بوده که با سطح اطمینان ۹۵٪ بر مدل موثر می باشند. همچنین مقدار R^2 نشان می دهد درصد محسوسی از داده ها توسط مدل تحت پوشش قرار گرفته اند. نتایج نشان داد برای واجذب کامل آنالیت ها از بستر جاذب، تله سوزنی باید به مدت ۳ دقیقه در بخش تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی با دمای ۲۷۵ درجه سانتی گراد باقی بماند و سپس گاز حامل جهت انتقال آنالیت به ستون و تولید پیک پاسخ، از بستر جاذب عبور داده شود.

حجم گذر شکست

نتایج نشان داد تله ی سوزنی حاوی ۱/۵ cm از جاذب هیدروکسیل فولرن در نمونه برداری از بنزن با تراکم ثابت $200 \mu\text{gml}^{-1}$ حداقل حجم گذر شکست برابر با ۱۱۰۰ ml است.

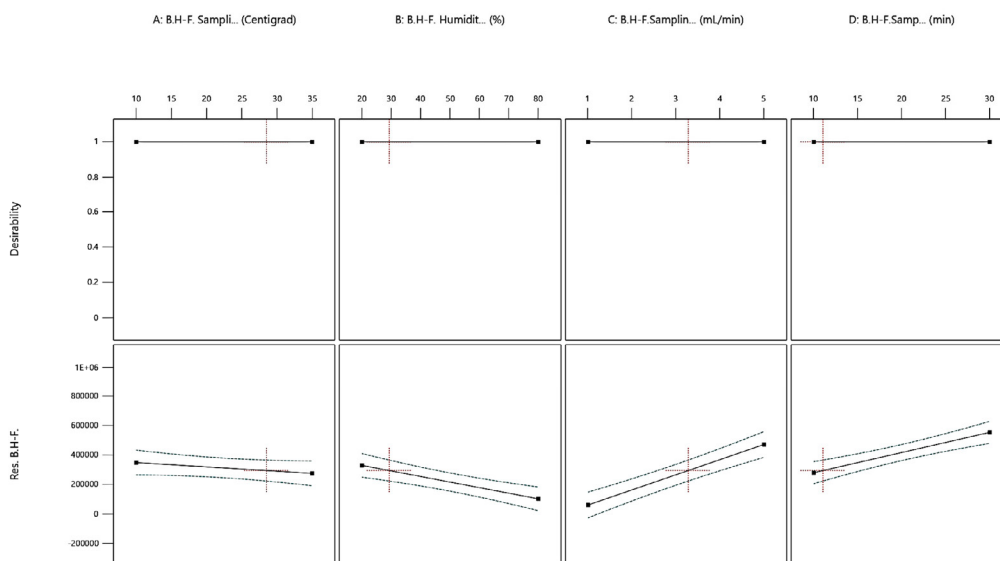
تکرارپذیری

نتایج نشان داد گستره انحراف معیار استاندارد نسبی

در شکل ۳ نیز میزان اثر هر کدام از پارامترهای نمونه برداری بر میزان پاسخ دریافتی نشان داده شده است. همان طور که مشهود است از بین تمامی متغیرهای نمونه برداری، دبی نمونه برداری، بیش ترین اثر را بر پاسخ دریافتی و با آن رابطه ی مستقیم دارد. پس از آن، زمان و رطوبت نسبی به ترتیب بیش ترین اثر را بر پاسخ می گذارند که زمان رابطه ی مستقیم و رطوبت رابطه ای معکوس را با پاسخ دارند. این اطلاعات از میزان ضرایب متغیرهای مستقل در فرمول شماره ۱ نیز قابل استنتاج می باشد.

متغیرهای واجذب

برای رسیدن به بهترین شرایط واجذب، نمونه برداری در شرایط بهینه از غلظت $100 \mu\text{gL}^{-1}$ از هر آنالیت انجام و در ادامه دو متغیر زمان و دمای واجذب در پنج سطح مورد بررسی قرار گرفتند. مدل معادله درجه دوم برای بررسی اثر پارامترها و اثرات متقابل آن ها استفاده گردید. مساحت پیک تولیدی به عنوان پاسخ لحاظ شد. p-value هر دو پارامتر کم



شکل ۴: رابطه بین پارامترهای نمونه برداری و میزان پاسخ دریافتی

جدول ۲: نتایج اندازه گیری حجم گذر شکست تله ی سوزنی پر شده با جاذب هیدروکسی فولرن

حجم هوای نمونه برداری (میلی لیتر)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۰
جرم آنالیت استخراج شده در بخش دوم (میکروگرم)	-	-	-	-	-	-	-	۵	۱۱/۵	۲۳/۸	۴۷/۱
نسبت جرم آنالیت در NTD دوم به اول (درصد)	-	-	-	-	-	-	-	۳/۱	۶/۴	۱۱/۹	۲۱/۴

جدول ۳: مقادیر انحراف معیار استاندارد نسبی آنالیت مورد مطالعه در پنج سطح از غلظت

آنالیت	غلظت (μgL^{-1})	انحراف معیار استاندارد نسبی (RSD%)
بنزن	۱۰	۷/۳
	۵۰	۶/۶
	۱۰۰	۴/۲
	۲۵۰	۴/۷
	۵۰۰	۴/۱

نتایج اندازه گیری ها در بازه ۴/۱ تا ۷/۳ درصد است.

عملکرد تله ی سوزنی در محیط واقعی

پس از انجام فاز آزمایشگاهی و بهینه سازی شرایط نمونه برداری و واجذب، نمونه برداری از واحد چاپ یک کارخانه کاشی با استفاده از هر دو روش تله سوزنی و NIOSH 1501 انجام شد و برای هر روش ۵ بار نمونه

اعتبار بخشی روش

نتایج مربوط به اعتبار سنجی روش مورد مطالعه به شرح جدول زیر می باشد.

جدول ۴: عملکرد تجزیه ای تله ی سوزنی پر شده با جاذب هیدروکسیل فولرن برای آنالیز بنزن

آنالیت	حد تشخیص دستگاه LOD ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	حد تشخیص کمی LOQ ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	گستره دینامیکی خطی LDR ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	ضریب تشخیص R^2	انحراف معیار استاندارد نسبی RSD% (n=5)
بنزن	۰/۰۱۱	۰/۰۲۹	۰/۱- ۲۵۰	۰/۹۹۶۸	۵/۳۸

جدول ۵: مقایسه روش تله سوزنی پر شده با هیدروکسیل فولرن و روش NIOSH 1501 برای آنالیز بنزن

آنالیت	NTD		NIOSH 1501	
	میانگین غلظت (mg/m^3)	RSD%	میانگین غلظت (mg/m^3)	RSD%
بنزن	۰/۲۱	۷/۶	۰/۳۴	۱۳/۱

برداری تکرار شد و نهایتاً نتایج با یکدیگر مقایسه گردید.

بحث

در این مطالعه عملکرد روش تله ی سوزنی پر شده با جاذب نانوذرات هیدروکسیل فولرن برای نمونه برداری و آنالیز بنزن در هوا بررسی شد و تاثیر عوامل محیطی و دستگاهی بر تجزیه و تعیین این آنالیت مورد آزمون قرار گرفت. عملکرد تجزیه ای روش مورد مطالعه با روش NIOSH 1501 مورد مقایسه قرار گرفت.

در مرحله نمونه برداری نقش دما، رطوبت نسبی، دبی و زمان نمونه برداری بر راندمان تله ی سوزنی ارزیابی شد. به طور کلی در فرآیند جذب سطحی، افزایش دما موجب کاهش جذب آنالیت ها می گردد (۳۲). در مطالعه ای که سوری و همکاران روی نمونه برداری از ترکیبات BTEX در هوا به کمک تله ی سوزنی انجام دادند، دمای بهینه نمونه برداری ۳۵/۸ درجه سانتی گراد لحاظ گردید (۱۰). این اختلاف به خاطر فراریت و فشار بخار بالاتر بنزن نسبت به سایر ترکیبات همچون تولوئن می باشد که موجب می شود برای جذب بهتر بر روی بستر جاذب، دمای نمونه برداری پایین تر باشد.

نتایج نشان داد رطوبت نسبی تاثیر اندکی بر عملکرد تله ی سوزنی دارد و افزایش آن موجب کاهش مساحت پیک دریافتی می گردد. انتشار بنزن در هوا به صورت

بخار است. در رطوبت های نسبی پایین مولکول های بخار آب با مولکول های بنزن در جذب سطحی به رقابت پرداخته و موجبات کاهش جذب بنزن را فراهم می آورد. در رطوبت های نسبی بالا نیز با عبور هوای مرطوب از بستر جاذب، ذرات جاذب به هم چسبیده و ذرات بزرگ تر را تشکیل می دهند که موجب کاهش مساحت جذبی ویژه، افزایش افت فشار در مسیر عبوری هوا و در نهایت کاهش جذب بنزن می شود.

در این مطالعه، زمان و دما به عنوان دو پارامتر مهم تجزیه دستگاهی که بر عملکرد و عمر جاذب تاثیر گذار است، مورد بررسی قرار گرفت. هرچه دما و زمان واجذب در بخش تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی کم تر باشد، آنالیت کمتری از بستر جاذب واجذب می شود و هرچه مقدار این دو پارامتر افزایش یابد واجذب کامل تر و سریع تر رخ می دهد اما از عمر جاذب به علت تخریب ساختار آن در دماهای بالا کاسته می شود. لذا بهینه سازی این دو پارامتر بسیار حائز اهمیت است. در مطالعه ای که توسط پور محمدی و همکاران به وسیله تله ی سوزنی پر شده با جاذب تجاری Carbotrap B روی ترکیبات آلی فرار در هوا صورت گرفت، دمای ۲۶۵-۲۷۳ درجه سانتی گراد و زمان ۳/۸-۳/۴ دقیقه به عنوان شرایط بهینه واجذب معرفی گردید (۳۳) که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

جدول ۶: مطالعات مشابه انجام شده با جاذب های مختلف به کار گرفته شده در تله سوزنی جهت تعیین غلظت ترکیبات آلی فرار در هوا

منبع	RSD (%)	LDR (ngml ⁻¹)	R ²	LOQ (ngml ⁻¹)	LOD (ngml ⁻¹)	آنالیت	ماتریس	جاذب
(۱۰)	۵/۵ - ۱۳/۲	۰/۲ - ۲۲۰۰	۰/۹۹۶۳ - ۱	۰/۵۲ - ۱/۴۱	۰/۱۶ - ۰/۵	BTEX	هوا	HKUST-1
(۸)	۰/۱۷ - ۱۲/۰۷	۰/۰۶ - ۱۵۱/۹۶	۰/۸۶ - ۰/۹۸	۰/۰۴ - ۰/۴۸	۰/۰۱ - ۰/۱۴	BTEX	هوا	HA/PANI
(۳۴)	۲-۹	۰/۹۹۲ - ۰/۹۹۸	-	۰/۲۳ - ۲/۱	-	BTEX	هوا	PDMS/DVB/Carboxen
(۳۳)	۴/۳۱ - ۱۲/۶۳	۰/۸۴ - ۰/۹۹	۰/۰۱ - ۰/۱۳	۰/۰۳ - ۰/۰۴	-	BTEX	هوا	Carbotrap B
(۳۵)	۷/۰ - ۱۴/۰	۱/۰ - ۴۰۰	- ۰/۹۹۹۷ ۰/۹۹۸۳	۰/۸ - ۵	۰/۲ - ۱/۵	VOCs	هوا	MF-rGO
مطالعه جاری	۵/۳۸	۰/۱ - ۲۵۰	۰/۹۹۶۸	۰/۰۲۹	۰/۰۱۱	بنزن	هوا	Hydroxyl Fullerene

می گردد و هم این که زمان نمونه برداری، بدون نگرانی از اشباع شدن جاذب افزایش می یابد. استفاده از جاذب نانو ساختار مورد استفاده در این مطالعه به این امر کمک شایانی می کند و نتایج به دست آمده از حجمی که گذر شکست در آن رخ می دهد نیز موید این موضوع است.

بررسی تکرار پذیری نشان داد که تله سوزنی همراه با جاذب پیشنهادی از تکرار پذیری مناسبی برخوردار می باشد. در مطالعه لنگری و همکاران که با تله ی سوزنی پر شده با جاذب چارچوب فلزی - آلی بر پایه زیرکونیوم، جهت نمونه برداری از آمین های آروماتیک انجام شد، تکرار پذیری ۶/۸ - ۱/۳ درصد تعیین گردید (۲۲). در مطالعه ای که سوری و همکاران روی نمونه برداری از ترکیبات BTEX در هوا به کمک تله ی سوزنی انجام داده اند، مقدار حد تشخیص دستگاهی ۰/۵ - ۰/۱۶ میلی گرم بر متر مکعب و مقدار حد تشخیص کمی ۱/۴۱ - ۰/۵۲ میلی گرم بر متر مکعب گزارش شده است (۱۰) که تقریباً مشابه مطالعه حاضر می باشد. مقدار حد تشخیص روش NIOSH 1501 نیز برای نمونه برداری از بنزن ۵۰۰ میلی گرم بر متر مکعب گزارش شده است (۵).

در پایان نتایج این مطالعه با سایر مطالعات مشابه از نظر پارامترهای عملکرد تجزیه ای و سایر پارامترهای مهم همچون درصد انحراف معیار استاندارد (RSD) نسبی و

برای آنکه یک روش نمونه برداری، قابلیت استفاده میدانی داشته باشد، توانایی آن در نگهداشت آنالیت مورد نمونه برداری بسیار حائز اهمیت است چرا که حمل نمونه، غیر قابل اجتناب است. عوامل مختلفی از جمله تمایل جذبی جاذب به آنالیت، محل نگهداری نمونه، میزان تغییر شیمیایی آنالیت و ساختار نمونه بردار بر این پارامتر تاثیرگذارند. یکی از مزایای روش تله سوزنی بر روش توصیه ای NIOSH 1501، عدم وجود فضای خالی در نمونه بردار و کاهش خطای اندازه گیری به دنبال کاهش قدرت فرار آنالیت از بستر جاذب می باشد. هرچه فشار بخار آنالیت بالاتر باشد، نگهداشت آن مشکل تر بوده و واجذب آن در مدت زمانی کوتاه تر الزامی است. لذا قابلیت نگهداشت بنزن با فراریت بالا به میزان ۹۵ درصد بعد از گذشت ۵ روز در دمای اتاق، بیانگر آن است که تله ی سوزنی حاوی جاذب نانو ساختار هیدروکسیل فولرن، توانایی نسبتاً مطلوبی در نگهداری آنالیت مورد نظر داشته است.

تمایل جذبی جاذب به آنالیت و مساحت سطحی جاذب دو عامل موثر بر حجم گذر شکست می باشند به نحوی که با افزایش آن ها، حجم گذر شکست در مقادیر بالاتری از آنالیت رخ می دهد. در این صورت هم امکان نمونه برداری از غلظت های بالای آنالیت فراهم

قبیل انجام آماده سازی، پیش تغلیظ و استخراج در قالب یک مرحله و همچنین ارزان بودن و عدم نیاز به استفاده از حلال به واسطه واجذب حرارتی توسط کروماتوگرافی گازی، آن را تبدیل به روشی مناسب برای تعیین ترکیبات مختلف می کند. تلفیق این مزایا با جاذب های نانو مواد متخلخل بر پایه کربن با سطح جذب بالا و سازگاری با آنالیت های مختلف، روشی کارآمد با دقت و صحت بالا برای ارزیابی تماس های محیط زیستی و شغلی ارائه می دهد. لازم به ذکر است با توجه به این که، افت فشار بالا یکی از محدودیت های روش تله ی سوزنی می باشد، لذا توصیه می شود از جاذب هایی با انتخاب پذیری و مساحت سطح بالاتر استفاده شود.

ضریب تشخیص (R^2) در قالب جدول زیر ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود، مطالعه انجام شده در مقایسه با سایر مطالعات، پارامترهای عملکرد تجزیه ای بسیار قابل قبولی را همراه با حساسیت بالا از خود نشان می دهد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، تله ی سوزنی پر شده با نانوذرات هیدروکسیل فولرن برای نمونه برداری از بنزن موجود در هوا، در دو فاز آزمایشگاهی و میدانی به کار گرفته شد و پارامترهای مهم نمونه برداری و واجذب نیز مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفتند. مزایای این روش از

REFERENCES

1. Rahimpour R, Firoozichahak A, Alizadeh S, Soleymani-Ghoozhdi D, Mehregan F. Application of a needle trap device packed with a MIP@ MOF nano-composite for efficient sampling and determination of airborne diazinon pesticide. RSC. 2022;12(25):16267-76.
2. IARC. Benzene. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 2018;120:1-292.
3. Khoubi J, Ghiasvand A, Bahrami A, Shahna FG, Farhadian M. Needle trap devices packed with an imine-based 2D COF: An innovative tool for the sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. Microchem J. 2024;199:110018.
4. Fenga C, Gangemi S, Costa C. Benzene exposure is associated with epigenetic changes. Mol Med Rep. 2016;13(4):3401-5.
5. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 4th ed. Method 1501: Hydrocarbons, aromatic. Cincinnati (OH): U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention; 2003.
6. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Compendium method TO-14A: determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using Summa® canister sampling and gas chromatographic analysis. EPA/625/R-96/010b. Cincinnati (OH): Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. EPA; 1999.
7. Jalili V, Zendehtdel R, Bahramian A, Barkhordari A. Application of needle trap device based on the carbon aerogel for trace analysis of n-hexane in air samples. Chromatographia. 2019;82:1515-21.
8. Bahrami A, Sanaei N, Ghorbani Shahna F, Habibi Mohraz M, Farhadian M, Research BC. Development of a method based on the needle-trap microextraction filled with hydroxyapatite and polyaniline nanocomposite for determination of volatile organic compounds in the air. Anal Bioanal Chem Res. 2021;8(1):1-14.
9. Baysal E, Uzun UC, Ertaş FN, Goksel O, Pelit L. Development of a new needle trap-based method for the determination of some volatile organic compounds in the indoor environment. Chemosphere. 2021;277:130251.
10. Soury S, Bahrami A, Alizadeh S, Shahna FG, Nematollahi D. Development of a needle trap device packed with HKUST-1 sorbent for sampling and analysis of BTEX in air. Chem Technol. 2022;16(2):314-27.
11. Weisel CP. Benzene exposure: an overview of monitoring methods and their findings. Chem Biol Interact. 2010;184(1-2):58-66.
12. Sekar A, Varghese GK, Varma MR. Analysis of benzene air quality standards, monitoring methods and concentrations in indoor and outdoor environment. Heliyon. 2019;5(11).

13. Chiavarini M, Rosignoli P, Sorbara B, Giacchetta I, Fabiani R. Benzene Exposure and Lung Cancer Risk: A Systematic Review and Meta-Analysis of Human Studies. *Int J Environ Res Public Health*. 2024;21(2):205.
14. 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*. 2001;73(1):47-54.
15. Li H, Bi C, Li X, Xu Y. A needle trap device method for sampling and analysis of semi-volatile organic compounds in air. *Chemosphere*. 2020;250:126284.
16. Wang Z, Han Q, Xia J, Xia L, Ding M, Tang J. Graphene-based solid-phase extraction disk for fast separation and preconcentration of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *J Sep Sci*. 2013;36(11):1834-42.
17. Behfar M, Ghiasvand AR, Yazdankhah F. Reinforced microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted soil samples using an in-needle coated fiber with polypyrrole/graphene oxide nanocomposite. *J Sep Sci*. 2017;40(14):2975-83.
18. Soury S, Nematollahi D, Alizadeh S, Kakaei H, Abbasi A. Needle-trap device packed with the MIL-100 (Fe) metal-organic framework for the extraction of the airborne organochlorine pesticides. *Microchem J*. 2021;171:106866.
19. Hashemi M, Bahrami A, Ghorbani-Shahna F, Afkhami A, Farhadian M, Poormohamadi A. Development of a needle trap device packed with modified PAF-6-MNPs for sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds in air. *RSC*. 2024;14(26):18588-98.
20. Chegeni S, Nouriasl K, Ghiasvand A. A novel needle trap device containing an imine-based covalent organic framework for sampling of PAHs in soil. *Microchem J*. 2023;193:109034.
21. Rahimpour R, Murtada K, Firoozichahak A, Pashaei B, Soleymani-Ghoozhdi D, Serkan H, et al. Urinary bio-monitoring of aromatic amine derivatives by new needle trap device packed with the multi-component adsorbent. *Sci Rep*. 2023;13(1):4243.
22. Langari AAA, Firoozichahak A, Alizadeh S, Nematollahi D, Farhadian M. Efficient extraction of aromatic amines in the air by the needle trap device packed with the zirconium based metal-organic framework sorbent. *RSC Adv*. 2020;10(23):13562-72.
23. 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. *Anal Chim Acta*. 2013;785:67-74.
24. Firoozichahak A, Bahrami A, Ghorbani Shahna F, Alizadeh S, Nematollahi D, Farhadian M. Development of a needle trap device packed with titanium-based metal-organic framework sorbent for extraction of phenolic derivatives in air. *J Sep Sci*. 2020;43(5):1011-18.
25. Agrawal PS, Belkhode PN, Brijpuriya DS, Gouda SP, Rokhum SL. Stimulation in fullerene for adsorbing pollutant gases: a review. *Chem Phys Impact*. 2023;6:100156.
26. Rahimpour R, Soleymani-Ghoozhdi D, Firoozichahak A, Alizadeh S. Needle Trap Device Technique: From Fabrication to Sampling. *Talanta*. 2024:126255.
27. Khangarot RK, Bhatnagar A, Pemawat G. Polymer blend nanocomposites of fullerene for energy storage. *Polymer Blend Nanocomposites for Energy Storage Applications: Elsevier*; 2023. p. 293-310.
28. Sitko R, Musielak M, Serda M, Talik E, Gagor A, Zawisza B, et al. Graphene oxide decorated with fullerene nanoparticles for highly efficient removal of Pb (II) ions and ultrasensitive detection by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Sep Purif Technol*. 2021;277:119450.
29. Semenov K, Charykov N, Postnov V, Sharoyko V, Vorotyntsev I, Galagudza M, et al. Fullerenols: Physicochemical properties and applications. *Prog Solid State Chem*. 2016;44(2):59-74.
30. Kokubo K, Shirakawa S, Kobayashi N, Aoshima H, Oshima T. Facile and scalable synthesis of a highly hydroxylated water-soluble fullerene as a single nanoparticle. *Nano Res*. 2011;4:204-15.
31. Gaitonde V, Karnik S, Davim JP. Minimising burr size in drilling: integrating response surface methodology with particle swarm optimisation. *Mechatronics and Manufacturing Engineering: Elsevier*; 2012. p. 259-92.
32. Heidari M, Rafieiemam M. Performance Assessment of Needle Trap Micro-sampler with Silica-based Carbon Nanotube Composite for Health Monitoring of Perchloroethylene in Laboratory and Field. *Iran Occup Health*. 2017;14(1):37-46.
33. Poormohammadi A, Bahrami A, Farhadian M,

- Shahna FG, 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.
34. Wang A, Fang F, Pawliszyn J. Sampling and determination of volatile organic compounds with needle trap devices. *J Chromatogr A*. 2005;1072(1):127-35.
35. Zare FD, Allahdadlalouni M, Baktash MY, Bagheri H. Reduced graphene oxide-melamine formaldehyde as a highly efficient platform for needle trap microextraction of volatile organic compounds. *Microchem J*. 2020;157:104932.