

ارزیابی عملکرد آشکارساز یون سازی نوری در سنجش تولوئن هوا

سید رضا عظیمی پیرسرایی^۱، حسن اصلیان مهابادی^۲، احمد جنیدی جعفری^۳، محمدرضا مهراسبی^۴

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۱۳

تاریخ ویرایش: ۹۳/۱۲/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۸/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: در حوزه عوامل شیمیایی محیط کار، روش مرسوم برای سنجش ترکیبات آلی فرآر در هوا استفاده از یک گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله‌ای (GC-FID) است که البته دارای محدودیت‌هایی نیز می‌باشد از جمله می‌توان قابلیت دسترسی به آن، نیاز به افراد کارآزموده، صرف وقت و هزینه بالای آنالیز ترکیبات شیمیایی را نام برد. هدف از این مطالعه، بررسی امکان جایگزینی آشکارساز یون سازی نوری (PID) با دستگاه گازکروماتوگراف در سنجش تولوئن هوا به عنوان نماینده ترکیبات آلی فرآر در مطالعات تجربی بود.

روش بررسی: در این مطالعه، تولید دائم غلظت‌های ۵، ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از تولوئن هوا، توسط سامانه طراحی شده در آزمایشگاه و در دامنه رطوبت نسبی ۱۳±۲٪ انجام شد. غلظت تولوئن هوا در خروجی این سامانه، هم با آشکارساز یون سازی نوری و هم با روش مرجع NIOSH سازمان ۱۵۰۱ مورد اندازه‌گیری و مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج این پژوهش نشان داد که بین این دو روش در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ ppm تولوئن در هوا تفاوت معنی‌داری وجود دارد در حالی که در غلظت‌های ۵ و ۲۰ ppm تفاوت معنی‌داری نشان نداد. ضریب همیستگی نتایج این دو روش در دامنه غلظتی ۵ تا ۱۰۰۰ ppm تولوئن هوا، ۰/۹۹۹ بود. ضریب تصحیح برای آشکارساز یون سازی نوری در دامنه غلظتی مورد مطالعه، ۱/۰۵ به دست آمد.

نتیجه گیری: علیرغم تفاوت مقادیر خوانش تولوئن هوا توسط آشکارساز یون سازی نوری (PID) با روش مرجع ۱۵۰۱ سازمان NIOSH پاسخ آن خطی بود؛ بنابراین، در مطالعات مربوط به سنجش تولوئن هوا با استفاده از آشکارساز یون سازی نوری، مقادیر خوانش باید توسط ضریب تصحیح محاسبه شده، اصلاح شوند.

کلیدواژه‌ها: ترکیبات آلی فرآر، تولوئن، آشکارساز یون سازی شعله‌ای (GC-FID)، آشکارساز یون سازی نوری (PID)، روش خوانش مستقیم.

مقدمه

شهرها و مناطق صنعتی در مقادیر متفاوت یافت می‌شوند. حضور این آلینده‌ها در هوا، اتمسفر سمتی ایجاد کرده که امکان بروز بسیاری از بیماری‌ها و سلطان‌ها را فراهم می‌سازد. تولوئن (متیل بنزن) ترکیبی است آروماتیک که دارای حلقة بنزنی و شاخه متیل با خواصی شبیه بنزن ولی با فرآریت کمتر از آن می‌باشد. تولوئن مایعی است قابل اشتعال، شفاف و بی‌رنگ با بویی نافذ که به عنوان حلّال در تهیه رنگ‌ها، جلاها، انواع چسب، لاستیک و پلاستیک، تولید ترکیبات شیمیایی مختلف و در سایر صنایع کاربرد وسیعی دارد.

ترکیبات آلی فرآر (Volatile Organic Compounds VOCs) گروه عمده‌ای از آلینده‌ها را تشکیل می‌دهند که از منابع مختلفی در هوا منتشر می‌شوند. آن‌ها شامل بیش از ۳۰۰ نوع ترکیب شیمیایی مختلف هستند که از میان آن‌ها بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX) مهم‌ترین و متداول‌ترین ترکیبات آلینده هوا را تشکیل می‌دهند و به عنوان نماینده ترکیبات آلی فرآر در مطالعات تجربی مورد توجه قرار گیرند. این ترکیبات در هوای محیط کار، در هواهای بوده‌اند. این ترکیبات در هوای محیط کار، در هواهای

۱- دانشجوی دکترا مهندسی بهداشت حرفه‌ای، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
seyedreza.azimi@modares.ac.ir

۲- (نویسنده مسؤول) دانشیار مهندسی بهداشت حرفه‌ای، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
asilia_h@modares.ac.ir

۳- دانشیار مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
ahmad_jonidi@yahoo.com

۴- دانشیار مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت زنجان، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران.
zmehr@zums.ac.ir



یا راندمان حذف محاسبه می‌شود). روش مرسوم برای سنجش ترکیبات آلی فرآر هوایبرد استفاده از یک گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله‌ای است. این دستگاه دارای مزایایی از قبیل صحت و روایی مناسب، عملکرد اختصاصی و تشخیص یا به عبارتی تفکیک ترکیبات آلی فرآر است و از آن می‌توان به صورت online در خروجی سامانه جریان پیوسته تولید آلاینده‌ها در آزمایشگاه برای شناسایی آن‌ها استفاده کرد. با این حال، برخی محدودیت در کار با این وسیله وجود دارد که شامل امکان در دسترس بودن، نیازمندی به افراد مجبوب و آموزش دیده، صرف وقت زیاد و هزینه‌های بالای آنالیز ترکیبات شیمیایی و تعمیر و نگهداری آن می‌باشد. مهم‌ترین محدودیت در کار با یک گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله‌ای هنگامی است که برای آنالیز هر نمونه وارد شده، مدت زمانی طولانی صرف می‌شود که بیشتر از دوره زمانی مورد نیاز برای ارزیابی کارایی سامانه حذف (reactor) می‌باشد.

به عبارتی اگر زمان ماند یک ترکیب شیمیایی در آنالیز با دستگاه گازکروماتوگراف به صورت online طولانی بوده و بیشتر از فواصل زمانی باشد که ترکیب مورد نظر باید مجدداً سنجش شود؛ در واقع پژوهشگر امکان استفاده عملى از این دستگاه را نخواهد داشت. دیگر محدودیت مهم آن، وقتی ظاهر می‌شود که برای سنجش آلاینده‌های تولیدی در هوا توسط سامانه جریان پیوسته، نیاز به دانستن مقادیر حداقل و حداکثر غلظت در قبل و بعد از سامانه حذف (reactor) است. به عبارتی، اگر تغییرات غلظتی در فواصل بین زمان ماند نمونه وارد شده به گازکروماتوگراف رخ دهد؛ برخی اطلاعات مربوط به کارایی سامانه حذف (reactor) از دست می‌رود. این محدودیتها پژوهشگر را به سوی به کارگیری روش‌های جایگزین خوانش مستقیم برای سنجش ترکیبات آلی فرآر هوایبرد به‌ویژه استفاده از آشکارسازهای یون سازی نوری متمایل می‌کند. آشکارساز یون سازی نوری (PID) برای غلبه بر محدودیت‌های گفته شده؛ توسعه یافته است. این

امروزه در برخی از کشورها از تولوئن برای بهبود کیفیت سوخت موتورهای احتراق داخلی و افزایش عدد اکتان بنزین، به عنوان ماده افزودنی استفاده می‌شود. مطالعات سم‌شناسی تولوئن در مورد انسان به‌ویژه در تماس‌های مزمن به‌خوبی شناخته شده است که شامل اثر بر روی سیستم اعصاب مرکزی (CNS) و محیطی (PNS) به صورت تحریک همراه باحالت سرخوشی و مستی، بر هم خوردن تعادل، لرزش اندام‌ها، احساس وزوز در گوش، تار شدن دید، عدم کنترل عضلات، تشنج، تحریک چشم‌ها و مخاط بینی، احساس ضعف و خستگی و بالاخره آسیب به کلیه‌ها و کبد می‌باشد. در مواجهه حاد با بخارات تولوئن در هوا، علائم و نشانه‌های اختلال در عملکرد روی سیستم اعصاب مرکزی، ضعف و خستگی، خواب‌آلودگی، سردرد و حالت تهوع مشاهده شده است [۵-۱]. از جنبه‌های سرطان‌شناسی، سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) تولوئن را در گروه ۳ از مواد سرطان‌زا قرار داده و انجمن دولتی متخصصان بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) آن را در گروه A4 مواد شیمیایی طبقه‌بندی کرده است. گرچه مقدار حد آستانه مواجهه آن بر مبنای میانگین وزنی- زمانی (TLV-TWA) در سال‌های قبل برابر ۱۰۰ ppm بود ولی در سال ۲۰۰۶، ۲۰۰ ppm و در حال حاضر (سال ۲۰۱۴) برابر ۲۰ ppm تعیین شده است که نشان از اهمیت اثرات سمی آن دارد [۶-۷]. با توجه به اثرات تولوئن بر سلامتی انسان و محیط‌زیست، روش‌های مختلفی از جمله جذب شیمیایی و فیزیکی، اکسیداسیون حرارتی و کاتالیتیکی و فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱ برای حذف آن از هوای آلوده به کار می‌رود که بسیاری از آن‌ها در حوزه عوامل شیمیایی محیط کار در بهداشت حرفه‌ای و نیز بهداشت محیط در قالب پژوهش‌های آزمایشگاهی و تجربی انجام می‌شود [۸]. یکی از نکات مهم در این‌گونه مطالعات، سنجش تغییرات غلظتی آلاینده هوایبرد در قبل و بعد از سامانه حذف^۲ است تا کارایی روش به کار رفته، مشخص گردد (معمولًاً در صد

¹. Advanced Oxidation Process= AOP². Reactor

یون سازی نوری را با روش استاندارد مقایسه کردند. یافته های آنان خطی بودن ارتباط دو روش را تائید کرد [۱۴]. عملکرد آشکارساز یون سازی نوری در مقایسه با روش استاندارد در مطالعات لی و همکاران و همچنین بارسکی و همکاران مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نظر آنان، رطوبت بر عملکرد آن مؤثر می باشد با این حال، به هنگام ثابت ماندن رطوبت نسبی، پاسخ آشکارساز یون سازی نوری خطی و در هر شرایط رطوبت نسبی، مقدار خوانش آشکارساز یون سازی نوری کمتر از مقدار واقعی بود [۱۵، ۱۶]. ریسمانچیان و همکاران، عملکرد آشکارساز یون سازی نوری را به عنوان جایگزینی برای گازکروماتوگراف در اندازه گیری مخلوطی از سه ایزومر زایلن (از غلظت ۱۰ تا ۲۶۰ ppm) بررسی کردند. یافته های آنان نشان داد که بین نتایج (PID) و روش مرجع NIOSH در شرایط رطوبت نسبی صفر درصد، ۰٪ و ۰٪ و ۰٪ وجود دارد. همچنین همبستگی کلی برابر ۰/۹۸ بود. در مطالعه آنان، آزمون های آماری اختلاف معنی داری بین غلظت های واقعی در روش مرجع NIOSH و نتایج آشکارساز یون سازی نوری نشان داد [۹].

هدف از مطالعه حاضر، ارزیابی آشکارساز یون سازی Phocheck (PID) دستگاه خوانش مستقیم Tiger در سنجش تولوئن هوا (به عنوان نماینده ای از ترکیبات آنی فرآر) در دامنه غلظتی ۵ تا ۱۰۰۰ (ppm) و رطوبت نسبی $13 \pm 2\%$ بود تا امکان استفاده از آن در مطالعات تجربی به جای آشکارساز یون سازی شعله ای (FID) دستگاه گازکروماتوگراف بررسی شود.

روش بررسی

طراحی و تنظیم سامانه آزمایشگاهی تولید پیوسته تولوئن در هوا: در این مطالعه برای تولید غلظت های مشخصی از تولوئن در هوا به طور پیوسته، سامانه ای طراحی و تنظیم شد که اجزای آن در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تهیه غلظت های ۵، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ (ppm) از تولوئن ساخت مِرک

آشکارساز توانایی اندازه گیری گروهی از ترکیبات آلی فرآر را در دامنه غلظتی ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰ ppm داراست. ساده ترین تغییر نگرش در کاربرد آشکارساز یون سازی نوری، سنجش آلاینده های هوایی در محل تولید یا انتشار توسط آن و همزمان اندازه گیری آلاینده ها با استفاده از آشکارساز یون سازی شعله ای است که مستلزم ارسال نمونه های جمع آوری شده از هوا به آزمایشگاه و آنالیز توسط گازکروماتوگراف می باشد. سپس با مقایسه نتایج به دست آمده از این دو روش؛ منحنی یا ضریب همبستگی مربوطه تعیین می شود [۹-۱۱]. کوئی و همکاران، در مطالعه ای به منظور بررسی عملکرد آشکارساز یون سازی نوری در سنجش ایزوبوتیلن هوا و همزمان، نمونه برداری با زغال فعال و آنالیز آن توسط گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله ای، همبستگی به دست آمده را به صورت معادله زیر ارائه کردند: معادله (۱)

$$\log(\text{GC total ppm}) = -0.042 + 1.05 \log(\text{PID ppm})$$

این شیوه برای سنجش آلاینده های ناشی از فرایندهای مختلف پاشش رنگ در هوای محیط های کاری که حاوی ترکیباتی نظیر قطران نفت، حلال های معدنی، ایزوبوتیل استات، ایزوبوتیل الکل، ایزوبروپانول، تولوئن، زایلن ها، اتیل بنزن و متیل اتیل کتون بود؛ استفاده شد [۱۲]. دراموند اندازه گیری بخارات بنزن را توسط آشکارساز یون سازی نوری به هنگام بارگیری رانندگان تانکر حمل سوخت مورد بررسی قرار داد. میانگین غلظت بنزن نیز با استفاده از لوله زغال فعال و آنالیز آن در آزمایشگاه توسط گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله ای تعیین شد [۱۳]. وی ارتباط بین غلظت بنزن اندازه گیری شده توسط آشکارساز یون سازی نوری (PID) و شعله ای (FID) را به صورت زیر بیان کرد: معادله (۲)

$$\text{Benzene ppm} = 0.2 (\text{PID ppm})$$

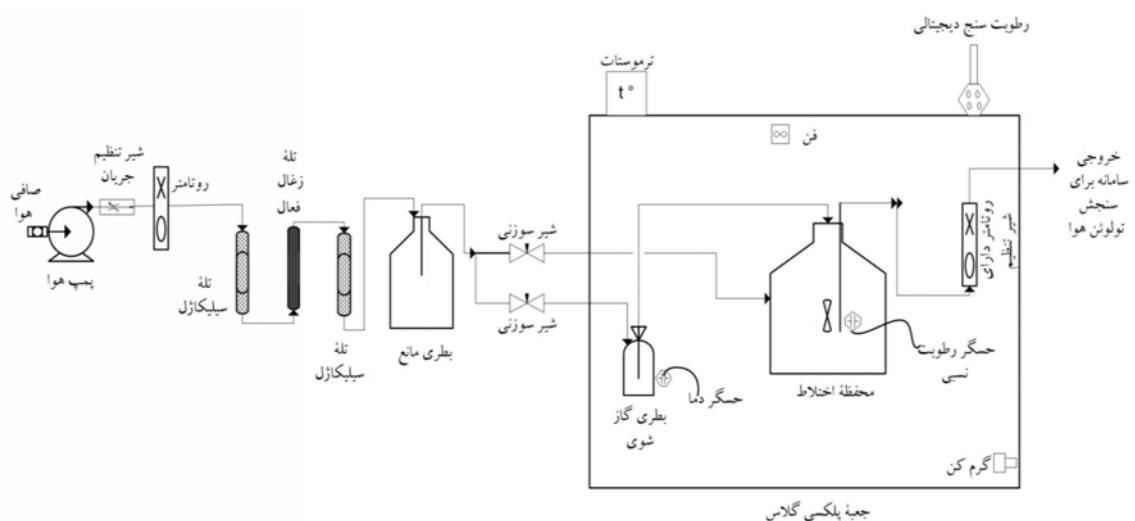
در مطالعه ای دیگر، پیروت و همکاران نتایج آشکارساز



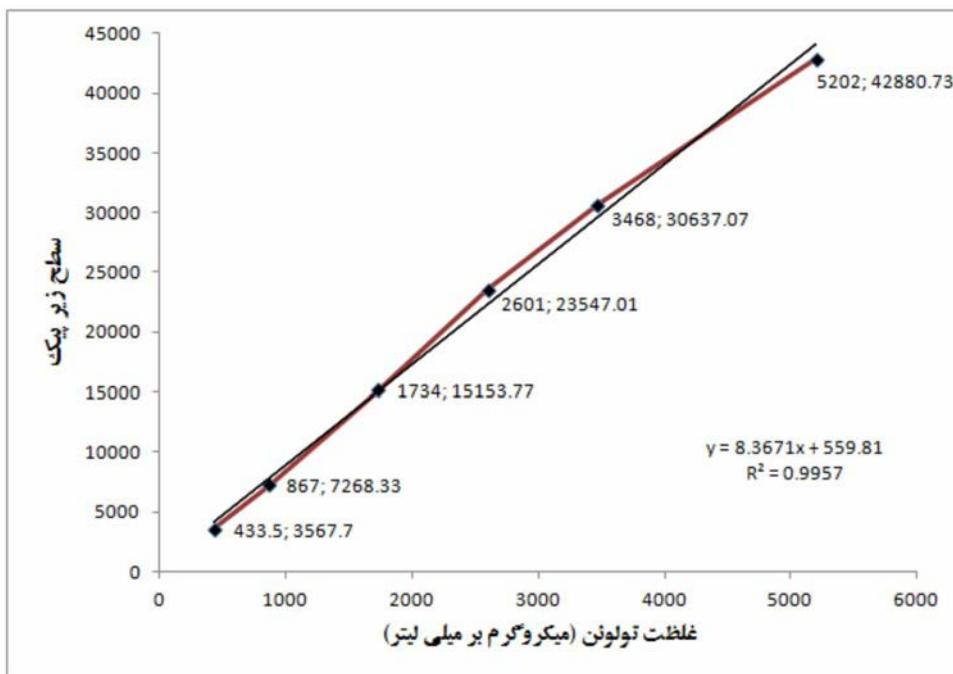
داخل محفظه اختلاط، پیوسته پایش و تمام آزمایش‌ها در رطوبت نسبی $13\pm 2\%$ انجام شد.

سنجهش تولوئن هوا به روش مرجع NIOSH: بر طبق روش مرجع NIOSH ۱۵۰۱، نمونه‌برداری از خروجی سامانه آزمایشگاهی در مدت ۲۰ دقیقه و با استفاده از SKC Cat. No226 (۲۰/۴۰ mesh) ۰۱ Lot #2000 و پمپ نمونه‌برداری 224-44 XR model SKC Inc, UK با میزان جریان حجمی 200 ml/min انجام شد. پمپ نمونه‌برداری هوا در محل انجام آزمایش توسط حباب صابون در دیمی مورد نظر کالیبره گردید و به منظور اطمینان از صحت عملکرد پمپ، میزان مکش آن مجدداً با استفاده از کالیبراتور الکترونیکی (DryCal® DC-Lite Bios) بازبینی شد. نمونه‌های هوا جمع‌آوری شده از خروجی سامانه آزمایشگاهی، توسط دستگاه گازکروماتوگراف ساخت شرکت Agilent مدل 7890A مجهز به آشکارساز یون سازی شعله‌ای (FID) با ستون مویین (5% Phenyl 95% dimethylpolysiloxane, 30m \times 0.32 mm ID, 0.25 μm film thickness) آنالیز گردید. دمای محل تزریق نمونه و آشکارساز به ترتیب ۳۰۰ و ۲۵۰ درجه سلسیوس با نسبت تقسیم نمونه ۱:۱ و برنامه‌ریزی دمایی 40°C با زمان ماند ۲

آلمان (3-GC grade CAS# 108-88-3) استفاده شد و هواخودی سامانه توسط روتامتر دارای شیر تنظیم، در میزان جریان هوا ۱ لیتر بر دقیقه، نگه داشته شد. به منظور تداوم جریان غلظت ثابتی از تولوئن در هوا از روش تولید بخار بر مبنای رابطه آنتواین که فشار بخار مایع بستگی به دما و میزان تبخیر از سطح مایع دارد؛ استفاده شد [۱۷-۱۹]. برای تنظیم دما و کنترل غلظت، بطری گازشوی ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی تولوئن مایع و اتصالات پس از آن به همراه محفظه اختلاط و اجزای دیگر سامانه، مطابق شکل ۱ درون جعبه پلکسی گلاس شفاف به ضخامت ۵ میلی‌متر قرار گرفتند. از یک گرم کن، ترمومترات و حسگر مربوطه (Han Young Nux Co.Ltd, model BR6_FDMP4 Temp controller) برای تنظیم و حفظ دمای داخل جعبه پلکسی گلاس در دمای $31/7$ درجه سلسیوس استفاده شد (محفظه هم‌دمایی). حسگر دما در جداره بطری گازشوی حاوی مایع تولوئن نصب گردید. برای اطمینان از عملکرد سامانه تنظیم دما، به طور متناوب با استفاده از دما‌سنج دیجیتالی testo 625 دمای داخل محفظه هم‌دمایی پایش می‌شد. میزان رطوبت نسبی نیز با نصب حسگر دستگاه رطوبت‌سنج الکترونیکی (SAMWON ENG, model SU-503B %RH controller



شکل ۱- اجزای سامانه آزمایشگاهی تولید پیوسته تولوئن در هوا



(GC-FID)

در غلظت 100 ppm در هوا و دمای $22/5^\circ\text{C}$ و فشار $750 \text{ میلی متر جیوه}$ کالیبره شده است. در هر غلظت تولیدی، قبل و بعد از هر نمونه برداری با روش مرجع NIOSH و در فواصل هر 20 دقیقه، دستگاه خوانش مستقیم Phocheck Tiger در خروجی سامانه تولید تولوئن قرار گرفته و مقدار خوانش آن ثبت گردید.

دقیقه سپس رسیدن دما به 150°C و نرخ افزایش دمای برابر با $20^\circ\text{C}/\text{min}$ و زمان ماند 3 دقیقه تنظیم شد. میزان جریان گاز حامل (نیتروژن)، گاز هیدروژن و هوا برای تأمین شعله آشکارساز به ترتیب $2/6 \text{ mL/min}$ ، 300 mL/min و 30 mL/min بود. غلظت تولوئن در نمونه‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون رسم شده (شکل ۲) محاسبه گردید.

سنجهش تولوئن هوا با آشکارساز یون سازی نوری (PID): اندازه‌گیری غلظت تولوئن به طور همزمان با استفاده از دستگاه خوانش مستقیم Phocheck Tiger ساخت شرکت Ionscience کشور انگلستان مجهز به آشکارساز یون سازی نوری (PID) با لامپ $10/6$ الکترون‌ولت، انجام شد. در ابتدا این دستگاه از جنبه نرم‌افزاری برای سنجهش بخارات تولوئن، طبق دستورالعمل سازنده تنظیم گردید. یک پمپ داخلی تعییه شده در آن، جریانی از هوا را با میزان حدود ml/min به سمت آشکارساز می‌کشد. دستگاه خوانش 220 مستقیم Phocheck Tiger توسط سازنده با ایزو بوتیلن

یافته‌ها

غلظت‌های 5 ، 20 ، 50 ، 100 ، 200 ، 500 و 1000 ppm از تولوئن در هوا خروجی سامانه آزمایشگاهی جریان پیوسته با دبی 1 لیتر بر دقیقه و رطوبت $13\pm2\%$ توسط دو روش شرح داده شده، مورد آزمایش قرار گرفت. در جدول 1 ، میانگین و انحراف استاندارد غلظت‌های تولوئن همراه با ضریب تصحیح برای آشکارساز یون سازی نوری ارائه شده است. در اینجا، ضریب تصحیح (CF)، نسبت غلظت تولوئن اندازه‌گیری شده در آنالیز با دستگاه گازکروماتوگراف به



جدول ۱- نتایج سنجش تولوئن هوا با آشکارساز یون سازی نوری (PID) دستگاه Phocheck و روش مرجع NIOSH 1501

تولوئن هوا	دستگاه Phocheck در خوانش	ضریب تصحیح (CF) برای سنجش تولوئن هوا در روش مرجع NIOSH	سنجش تولوئن هوا توسط دستگاه Phocheck میانگین	غلهٔت مورد سنجش تولوئن هوا
		(ppm)	(انحراف معیار) (ppm)	(ppm)
۱/۰۴		۵/۰۱ (۰/۲۳)	۴/۸۲ (۰/۴۲)	۵
۱/۰۷		۲۰/۵۳ (۳/۳۱)	۱۹/۰۱ (۲/۶۷)	۲۰
۱/۰۸		۵۳/۴۳ (۶/۱۰)	۴۹/۴۷ (۳/۹۶)	*۵۰
۱/۱۰		۱۱۳/۲۸ (۳/۰۸)	۱۰۲/۵۷ (۵/۳۷)	*۱۰۰
۱/۰۴		۲۱۲/۸۵ (۶/۲۷)	۲۰۴/۰۷ (۷/۲۲)	*۲۰۰
۱/۰۲		۵۱۳/۹۳ (۵/۶۲)	۵۰۱/۶۷ (۶/۹۲)	*۵۰۰
۱/۰۱		۱۰۱۶/۵۳ (۵/۱۲)	۱۰۰۸/۱۹ (۷/۱۵)	*۱۰۰۰

* اختلاف معنی داری مشاهده شد ($p < 0.05$)

جدول ۲- ضریب تغییرات سنجش تولوئن هوا با آشکارساز یون سازی نوری (PID) دستگاه Phocheck و روش مرجع NIOSH 1501

ضریب تغییرات (CV) در روش مرجع NIOSH	ضریب تغییرات (CV) در خوانش با دستگاه Phocheck	غلهٔت مورد سنجش تولوئن هوا (ppm)
۴/۵۸	۸/۷۱	۵
۱۶/۱۵	۱۴/۹۸	۲۰
۱۱/۱۲	۱۲/۰۱	۵۰
۲/۷۲	۵/۲۳	۱۰۰
۲/۹۷	۳/۵۴	۲۰۰
۱/۰۹	۱/۳۷	۵۰۰
۰/۵۱	۰/۷۱	۱۰۰۰

۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ضریب تغییرات کاهش یافته است. به عبارتی در غلظت‌های بالا (بیشتر از ۱۰۰ ppm) برای هر دو دستگاه سنجش تولوئن، پاسخ بهتری مشاهده شد. ضریب همبستگی بین نتایج دو روش در دامنه غلظتی ۵ تا ۱۰۰۰ ppm برابر ۰/۹۹۹ بود. شکل ۳، خط رگرسیون مربوط به آن را نشان می‌دهد. ضریب همبستگی بین مقادیر به دست آمده از این دو روش برای غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ ppm و نیز دامنه غلظتی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ به ترتیب ۰/۹۹۹ و ۱/۰ به دست آمد. معادلات شماره ۳ تا ۵ رابطه خط رگرسیون را به ترتیب برای مقادیر غلظتی کمتر از ۱۰۰ ppm، ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm معادله (۳) داده است:

$$y = 1.1049x - 0.5803 \quad (3)$$

معادله (۴)

سنجش غلظت تولوئن توسط آشکارساز یون سازی نوری (PID) دستگاه خوانش مستقیم Tiger به دست آمد. برای مثال، اگر خوانش غلظت تولوئن توسط آشکارساز (PID) برابر ۲۰۰ ppm باشد با در نظر گرفتن ضریب تصحیح ۱/۰۵، غلظت آن در آنالیز با آشکارساز یون سازی شعله‌ای (FID) دستگاه گازکروماتوگراف برابر ۲۱۰ ppm می‌شود. در دامنه غلظتی ۵ ppm تا ۱۰۰۰ میانگین ضریب تغییرات (CV) در آشکارساز یون سازی نوری و روش مرجع NIOSH به ترتیب $5/43 (\pm 5/88)$ و $5/63 (\pm 5/85)$ به دست آمد.

همان‌گونه که در جدول ۲، دیده می‌شود در هر دو روش با افزایش غلظت تولوئن از ۵ ppm تا ۵۰۰ ppm تغییرات نیز افزایش داشته در حالی که از غلظت

در هر دو روش برای سنجش غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰ ppm تولوئن در هوا، در مقایسه با غلظت‌های کمتر از آن، ضریب تغییرات (CV) پایین بود. آزمون t زوج، تففاوت معنی‌داری برای ضریب تغییرات (CV) در غلظت‌های مورد سنجش تولوئن نشان نداد ($p > 0.1$).

ضریب همبستگی به دست آمده در مطالعهٔ ما $r^2 = 0.99$ با نتایج پیروت و همکارانش و نیز با ضریب $r^2 = 0.97$ گزارش شده توسط کوفی و همکاران، مشابه بود [۱۴، ۲۱].

ضریب تصحیح برای آشکارساز PID در مطالعهٔ ما برابر ۱/۰۵ به دست آمد که نشانهٔ تفاوت ۵ درصدی است که می‌تواند ناشی از کالیبره شدن دستگاه با ایزو بوتیلن باشد. ریسمانچیان و همکاران در سال ۲۰۱۲ عملکرد آشکارساز یون سازی نوری (PID) نوعی از دستگاه Phocheck را در اندازه‌گیری سه ایزومر زایلن در هوا با آنالیز آن‌ها توسط گازکروماتوگراف مجهز به آشکارساز یون سازی شعله‌ای (FID) مقایسه کردند.

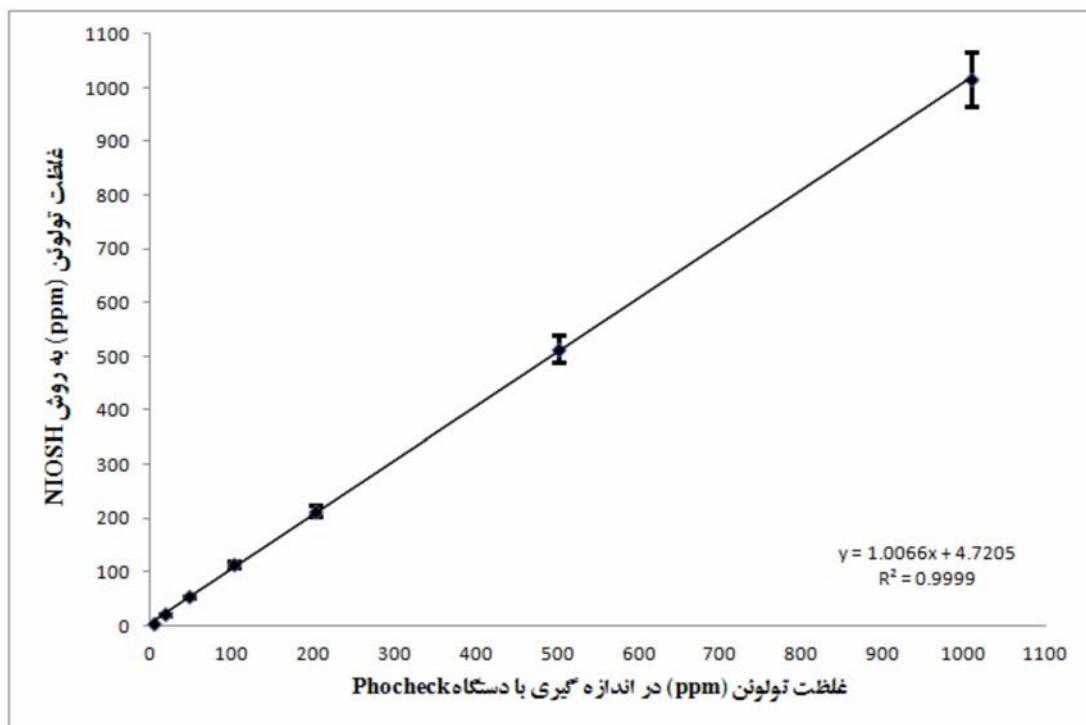
$$y = 0.9986x + 10.568$$

$$\gamma = 1.0066x + 4.7205$$

معادله (۵)

پہنچ و نتیجہ گپری

در این مطالعه، پاسخ دو روش به کار رفته برای سنجش تولوئن هوا مورد بررسی قرار گرفت. آزمون α زوج تفاوت معنی‌داری در اندازه‌گیری تولوئن هوا توسط دو روش برای غلظت‌های بالاتر از 5.0 ppm نشان داد ($p < 0.05$). به عبارتی، نتایج در این دو روش همسان نبود. با وجود این، بین آشکارساز یون سازی نوری (PID) و روش مرجع NIOSH در سنجش غلظت‌های 5 ppm اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ($p > 0.05$). این تفاوت ناشی از آن می‌باشد که دستگاه خوانش مستقیم Phocheck Tiger توسط سازنده با غلظت 100 ppm از ایزو بوتیلن کالیبراسیون شده است.



شكل ۳- خط رگرسیون همراه با نوار خطا (error bar) غلظت تولوئن هوا در سنجش با دستگاه Phocheck (PID) و روش مرجع NIOSH 1501



تقدیر و تشکر

این مطالعه توسط معاونت پژوهشی دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس در قالب رساله دکترا حمایت مالی شده است و مطالعه حاضر برگرفته از برخی نتایج آن می باشد. نویسندها از همکاری خانم مهندس فرهمند کیا مسئول آزمایشگاه آنالیز دستگاهی و آقای تاران کارشناس ارشد شیمی آلی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زنجان کمال تشکر و قدردانی دارند.

منابع

1. Filley CM, Halliday W, Kleinschmidt-DeMasters BK. The effects of toluene on the central nervous system. *J Neuropathol Exp Neurol*. 2004; 63(1):1-12.
2. Auvinen J, Wirtanen L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atm Environ*. 2008; 42(18):4101-12.
3. Barzegar Shangol A, Mortazavi SB, Asilian H, Kazemian H. Elimination of toluene vapors using natural zeolite treated by copper oxide. *J Kermanshah University Med Sci*. 2013; 17(7):423-30.
4. Barzegar Shangol A, Mortazavi SB, Asilian H, Kazemian H. Catalytic degradation of toluene on manganese oxide catalyst loaded on a natural zeolite support. *Scientific Journal of Review*. 2014; 3(5):345-52.
5. Mathur AK, Majumder CB, Chatterjee Sh. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. *J Hazard Mater*. 2007 Sep 5; 148(1-2):64-74.
6. Fishbein L. Genetic effects of benzene, toluene and xylene. *IARC Sci Publ*. 1988;(85):19-46.
7. ACGIH. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices (TLVs and BEIs). Cincinnati, OH, USA, 2014.
8. Samarghandi M R, Babaee SA, Ahmadian M, Asgari G, Ghorbani Shahna F, Poormohammadi A. Performance Catalytic Ozonation over the Carbosieve in the Removal of Toluene from Waste Air Stream. *Journal of Research in Health Sciences*, 2014; 14 (3):227-32.
9. Rismanchian M, Golbabaei F, Mortazavi Y,

مطالعه آنان در دامنه غلظتی ۱۰ تا ۲۶۰ ppm زایلن و در محدوده رطوبت نسبی به ترتیب صفر درصد، ۰٪ ۲۰ و ۸۰٪ بود. ضریب همبستگی نتایج تحقیق آنان ۰/۹۸۹ و ضریب تصحیح نیز ۱/۲۹ بود. آنان گزارش کردند که اختلاف معنی داری بین نتایج اندازه گیری زایلن با آشکارساز PID و روش مرجع NIOSH وجود داشت ($p<0.001$). گرچه تفاوت هایی در نتایج مطالعه آنان و پژوهش ما ممکن است وجود داشته باشد ولی یافته ها بسیار به هم نزدیک و تقریباً مشابه است. لبوف و همکاران، عملکرد دو وسیله خوانش مستقیم پایش ترکیبات آلی فرآر را با نتایج سنجش توسط زغال فعال، مورد بررسی قرار دادند. یکی از وسائل مجهز به آشکارساز PID و دیگری دارای آشکارساز FID بود. آنان چهار غلظت از سیکلوهگزان (۳۰، ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۷۵ ppm) را در دو شرایط محیطی « 5°C و 38°C » و « 50% و 90% رطوبت نسبی» اندازه گیری کردند. بر طبق گزارش منتشر شده از تحقیق آن ها، در هر دو شرایط، آشکارساز PID نسبت به آشکارساز FID و روش دیگر، پاسخ خطی و مناسبی ارائه داد [۲۲]. از آنجایی که در مطالعه ما، ضریب تعییرات (CV) در غلظت های پایین (کمتر از ۵۰ ppm) نسبت به غلظت های بالاتر (بیشتر از ۵۰ ppm) افزایش نشان داد؛ می توان نتیجه گرفت که خوانش آشکارساز Phocheck Tiger (PID) دستگاه یون سازی نوری (PID) برای تولوئن هوا در غلظت های بالاتر از ۵۰ ppm دارای تکرار پذیری بهتری است و به بیانی دیگر، پاسخ دستگاه کمتر دچار تعییر می شود. این یافته با نتایج تحقیق ریسمانچیان و همکاران ۲۰۱۲، مطابقت دارد. مطالعه ما نشان داد که علیرغم تفاوت در نتایج آشکارساز PID در مقایسه با آشکارساز FID در سنجش تولوئن هوا، پاسخ دستگاه مجهز به آشکارساز PID خطی و قابل قبول بود. با این حال، پیشنهاد می شود به هنگام استفاده از آشکارساز یون سازی نوری (PID) در سنجش ترکیبات آلی فرآر، با توجه به نوع آلینده، ضریب تصحیح آن محاسبه و در گزارش غلظت های خوانده شده، إعمال شود.

- 15th ed. New York: McGraw-Hill; 1999. P. 5.30-56.
20. NIOSH. Hydrocarbon aromatics, reference method 1501 [Internet]. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-2000.html>.
 21. Coffey CC, LeBouf RF, Lee L, Slaven JE, Martin S. Effect of Calibration and Environmental Condition on the Performance of Direct-Reading Organic Vapor Monitors. *J Occup Environ Hyg*. 2012; 9(11):670-80.
 22. LeBouf RF, Slaven JE, Coffey CC. Effect of calibration environment on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Air Waste Manag Assoc*. 2013; 63(5):528-33.
 - Pourtaghi GH, Rahimi Foroushani A. Evaluation of photoionization detector performance in photocatalytic studies for removing volatile organic compounds. *Int J Env Health Eng*. 2012 Oct 13; 1(1).
 10. Rismanchian M, Jafar Akbari, Keshavarzi R. Photocatalytic removal of gaseous toluene by titanium dioxide coated on nickel foam: Influence of relative humidity and toluene concentration. *Int J Env Health Eng*. 2014 Aug 30; 3(1).
 11. The PID handbook, Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors (PIDs). 3th ed. RAE Systems Inc, San Jose: CA; 2013.
 12. Coy JD, Bigelow PL, Buchan RM, Tessari JD, Parnell JO. Field evaluation of a portable photoionization detector for assessing exposure to solvent mixtures. *Am Ind Hyg Assoc J*. 2000; 61(2):268-74.
 13. Drummond I. "On-the-fly" calibration of direct reading photoionization detectors. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1997; 58(11):802-22.
 14. Poirot P, Subra I, GÉRardin F, Baudin V, Grossmann S, HÉRy M. Determination of Short-term Exposure with a Direct Reading Photoionization Detector. *Ann Occup Hyg*. 2004; 48 (1):75-84.
 15. Barsky JB, Que Hee SS, Clark CS. An evaluation of the response of some portable, direct-reading 10.2 eV and 11.8 eV photoionization detectors and a flame ionization gas chromatograph for organic vapors in high humidity. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1985; 46 (1):9-14.
 16. Lee IN, S.S. Que Hee SS, Clark CS. Additivity of detector responses of a portable direct-reading 10.2 eV photoionization detector and a flame ionization gas chromatograph for atmospheres of multi-component organics: Use of PID/FID ratios. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1987; 48(5): 437-41.
 17. Mofidi AA, Asilian H, Jonidi Jafari A. Adsorption of volatile organic compounds on fluidized activated carbon bed. *Health scope*. 2013; 2(2):84-9.
 18. Mofidi AA, Asilian H, Jonidi Jafari A. Vapors Generation of Volatile organic compounds (VOCs) from pure liquids. *Iran Occupational Health Journal*. 2014; 11(2):75-87
 19. Dean JA. Lange's Handbook of Chemistry. In: Physical Properties, Vapor-Pressure Equations.

Evaluation of photoionization detector performance for measuring the airborne toluene

S.R. Azimi Pirsaraei¹, H. Asilian Mahabadi², A. Jonidi Jafari³, R. Mehrasbi Mohammad⁴

Received: 2014/11/15

Revised: 2015/03/16

Accepted: 2015/05/03

Abstract

Background and aims: In the field of chemical agents at workplaces, traditional measurement method for assessing the volatile organic compounds (VOCs) concentration is using a gas chromatograph generally equipped with a flame ionization detector (GC-FID). However, there are some limitations in working with this equipment including equipment accessibility, necessity of highly trained operators, and the high cost of sample analysis. The aim of this study was to evaluate the performance of photoionization detector (PID) as a substitution for GC-FID in the measurement of toluene as a representative of the VOCs in experimental studies.

Methods: This study was carried out by an experimental set up for generating toluene known concentrations at 5, 20, 50, 100, 200, 500 and 1000 ppm with relative humidity 13% ±2. The concentration values were measured with PID as well as the National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 1501 reference method and results were compared.

Results: The results showed a significant difference between the two methods at concentrations higher than 50 ppm while there was no significant difference at 5 ppm and 20 ppm. The correlation coefficient of the toluene concentrations at 5 to 1000 ppm was 0.999. The correction factor for the PID was 1.05 at the studied concentration range.

Conclusion: Although the results presented by PID were different from those extracted from the NIOSH reference method, the response was linear. Thus, in studies of measuring airborne concentrations of toluene using this type of detector; the reading values must be corrected by the calculated correction factor.

Keywords: Volatile Organic Compounds, Toluene, Flame Ionization Detector, Photo Ionization Detector, Direct Reading Method.

1. PhD student of Occupational Health Engineering, Occupational Health Engineering Department, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. seyedreza.azimi@modares.ac.ir

2. (Corresponding author) Associate Professor of Occupational Health Engineering, Occupational Health Engineering Department, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. asilia_h@modares.ac.ir

3. Associate Professor of Environmental Engineering, Environmental Engineering Department, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. ahmad_jonidi@yahoo.com

4. Associate Professor of Environmental Engineering, Environmental Engineering Department, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran. zmehr@zums.ac.ir