

راهنمای نمونه برداری و آنالیز آلاینده های شیمیایی محیط کار (جلد ۲)

(مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش های آنالیز NIOSH)

ترجمه و تدوین:
گروه عوامل شیمیایی و سموم
مرکز سلامت محیط و کار
وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی



وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
مرکز سلامت محیط و کار

سال ۱۴۰۴







- عنوان و نام پدیدآور : راهنمای نمونه‌برداری و آنالیز آلاینده‌های شیمیایی محیط کار (جلد ۲) : مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش‌های ارزیابی NIOSH/ نویسنده جعفر جندقی... [و دیگران]؛ ترجمه و تدوین گروه عوامل شیمیایی و سموم مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی.
- مشخصات نشر : تهران: وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، ۱۴۰۴.
- مشخصات ظاهری : ۱۲۱ ص.: جدول.
- شابک دوره : ۹-۷۰-۵۹۶۴-۶۲۲-۹۷۸
- شابک جلد ۲ : ۳-۷۲-۵۹۶۴-۶۲۲-۹۷۸
- وضعیت فهرست نویسی : فیپا
- نویسندگان : جعفر جندقی، فریده گل‌بابایی، فاطمه صادقی‌گلوردی، فاطمه بهبویه جوزم، نفیسه نصیرزاده، سقراط عمری‌شکفتیک، منیره خادم، مهدی علی‌گل، شاهرخ زمردی، نگین پورپرموز، شریفه باعشی جاسکی، منصوره صادقی‌گوربندی، نجمه افشار، حجت اله حیدری، سید قوام‌الدین عطاری.
- یادداشت : کتابنامه.
- موضوع : آلاینده‌ها -- تجزیه و آزمایش
Pollutants -- Analysis
آلاینده‌ها
Pollutants
- شناسه افزوده : جندقی، جعفر، ۱۳۴۷-
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی. مرکز سلامت محیط و کار. گروه عوامل شیمیایی و سموم
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
- شناسه افزوده : Iran. Ministry of Health and Medical Education
- رده بندی کنگره : ۱۹۳TD
- رده بندی دیویی : ۶۲۸/۵۲
- شماره کتابشناسی ملی : ۱۰۰۹۲۷۲۰
- اطلاعات رکورد کتابشناسی : فیپا

اعضای گروه ترجمه، تدوین و ویرایش

نام و نام خانوادگی	سمت
دکتر جعفر جندقی	مسئول طرح
دکتر فریده گلبابایی	ناظر طرح
دکتر فاطمه صادقی گلوردی	مجری طرح
مهندس فاطمه بهبویه	مجری طرح
دکتر نفیسه نصیرزاده	مترجم و ویراستار
مهندس سقراط عمری شکفتیک	مترجم و ویراستار
دکتر منیره خادم	مترجم و ویراستار
مهندس مهدی علی گل	ویراستار
مهندس شاهرخ زمردی	مترجم
مهندس نگین پورپر موز	مترجم
مهندس شریفه باعشی جاسکی	مترجم
مهندس منصوره صادقی گوربندی	مترجم
مهندس نجمه افشار	مترجم
مهندس حجت اله حیدری	مترجم
دکتر سید قوام الدین عطاری	مترجم

درباره کتاب راهنمای روش‌های آنالیز NIOSH:

موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی^۱ (NIOSH) یک آژانس فدرال در ایالات متحده بوده؛ که مسئول انجام تحقیقات و ارائه توصیه‌هایی برای پیشگیری از آسیب‌ها و بیماری‌های ناشی از کار است. NIOSH بخشی از مرکز کنترل و پیشگیری از بیماری^۲ (CDC) در دپارتمان سلامت و خدمات انسانی ایالات متحده می‌باشد. راهنمای روش‌های ارزیابی NIOSH (NMAM)^۳ مجموعه‌ای از روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز معتبری بوده که در سطح جهان برای ارزیابی مواجهه‌های شغلی در زمینه بهداشت صنعتی (شغلی) و یا بهداشت حرفه‌ای استفاده می‌شود. روش‌هایی که در NMAM منتشر شده‌اند، با توجه به اهداف مواجهه در محیط‌های کاری، ارزیابی و اعتبارسنجی می‌شوند. روش‌های NIOSH در درجه اول به نمونه‌برداری و ارزیابی هوای محل کار می‌پردازند، اما NMAM برای نمونه‌های بیولوژیکی، سطحی، پوستی و فله‌ای نیز راهنماهایی را پیشنهاد می‌کند. در NMAM، به‌غیر از خود روش‌ها، فصل‌هایی وجود دارد که پیش‌زمینه و راهنمایی را ارائه می‌نماید؛ که تعدادی دیگر از موضوعات را نیز پوشش می‌دهد. این فصول؛ برای افرادی که از روش‌های NIOSH استفاده می‌کنند؛ اطلاعات ارزشمندی را درباره تضمین کیفیت، راهنمای نمونه‌برداری، توسعه و ارزیابی روش، جمع‌آوری آئروسول و ... فراهم می‌کنند. همچنین فصل‌های NMAM منبع مناسبی را ارائه می‌کنند؛ که اغلب می‌توانند اطلاعات فنی موجود در جاهای دیگر متن‌ها را تقویت نمایند. این راهنماها به طور مداوم به‌روزرسانی می‌گردد، زیرا این روش‌ها یا تجدیدنظر شده و یا روش‌های جدیدتری ایجاد می‌شوند. NMAM به صورت آنلاین در صفحه وب (www.cdc.gov/niosh/nmam) NIOSH منتشر شده و در سراسر جهان به صورت آنلاین و رایگان در دسترس است. کاربران می‌توانند برای اطلاع از جدیدترین روش‌ها و فصل‌های راهنمای نمونه‌برداری و آنالیز به وبسایت فوق مراجعه نمایند.

1. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)
2. Centers for Disease Control and Prevention (CDC)
3. The NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)

پیشگفتار:

همگام با پیشرفت تکنولوژی و استفاده روز افزون از مواد شیمیایی در محیط کار، بروز اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با آنها نیز در میان شاغلین افزایش یافته است. به منظور کنترل مواجهه و کاهش اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با این مواد، لازم است پس از شناسایی، به ارزیابی خطرات و ریسک‌های بهداشتی ناشی از آنها پرداخته شود. بخش مهمی از فرآیند ارزیابی، اندازه‌گیری و تعیین مقدار کمی مواد شیمیایی است؛ که مطابق با روش‌های استاندارد ملی و بین‌المللی ارائه شده توسط سازمان‌های مرتبط انجام می‌گیرد. با توجه به این امر، در مجموعه حاضر روش‌های اندازه‌گیری و ارزیابی مهم‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط‌های کاری ارائه می‌شود؛ که می‌تواند مورد استفاده کارشناسان بهداشت حرفه‌ای فعال در زمینه‌های بازرسی، بخش خصوصی، صنایع و نیز کارشناسان آزمایشگاه‌های بهداشت حرفه‌ای قرار گیرد.

در تدوین این راهنما ضمن بهره‌گیری از آخرین دستاوردهای علمی، از تجربه کارشناسان و متخصصین حوزه ستادی مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، اساتید برجسته دانشگاهی و همکاران فعال در حوزه بهداشت حرفه‌ای سراسر کشور استفاده شده است. تمام تلاش مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت این بود که محصولی فاخر و شایسته ارائه نماید؛ تا بتواند توسط همکاران در سراسر کشور و کاربران سایر سازمان‌ها و دستگاه‌های اجرایی و بعضاً عموم مردم قابل استفاده باشد. به هر حال این مجموعه نیز ممکن است دارای نواقص و کاستی‌هایی باشد؛ که بدینوسیله از همه متخصصین، کارشناسان و صاحب‌نظران ارجمند دعوت می‌شود با ارائه نظرات و پیشنهادات خود، ما را در ارتقاء سطح علمی و نزدیکتر کردن هر چه بیشتر محتوای این راهنما به نیازهای روز جامعه یاری نمایند؛ تا در ویراست‌های بعدی بکار گرفته شود.

به منظور دسترسی بهتر کاربران به این مجموعه، فایل الکترونیکی این راهنما بر روی تارگه‌های وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی (وبدا) و مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت قرار گرفته و تنها نسخه‌های بسیار محدودی از آنها به چاپ رسیده است. بر خود وظیفه می‌دانیم که از زحمات تمام دست‌اندرکاران کارگروه ترجمه، تدوین و انتشار این راهنما، صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و پیشاپیش از تمامی کسانی که با ارائه پیشنهادات اصلاحی خود، ما را در بهبود کیفیت این مجموعه یاری خواهند نمود؛ صمیمانه سپاسگزاریم.

دکتر جعفر جندقی

رئیس مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت

مقدمه مترجمان

تغییر در شیوه زندگی، نیاز به محصولات جدید و استفاده از تکنولوژی‌های نو، سبب گردیده؛ که فهرست مواد شیمیایی مورد مصرف در صنعت روز به روز فزونی یابد. علیرغم پیشرفت‌های علمی بشر در مورد شناخت و آگاهی از اثرات سوء مواد شیمیایی، در بسیاری از موارد، دانش انسانی در مورد آن‌ها محدود می‌باشد. از این رو لازم است نسبت به پایش مواجهه شاغلین و ثبت آن‌ها اقدام گردد، تا بتوان در مقاطع زمانی مختلف همزمان با پایش‌های بیولوژیکی، داده‌ها و اطلاعات جمع‌آوری شده را به کمک متخصصین اپیدمیولوژی شغلی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. این داده‌ها همچنین می‌توانند ما را در بازنگری صحیح حدود مجاز مواجهه شغلی در آینده یاری نمایند. به منظور دستیابی به این هدف، همسان‌سازی روش‌های سنجش در سطح کشور، یک ضرورت دانسته می‌شود؛ تا بتوان با اطمینان نسبت به تحلیل نتایج سنجش و ارتباط آن با پایش‌های بیولوژیکی و اثرات زیان‌آور مواد شیمیایی در بین شاغلین اقدام نمود.

این راهنما شامل هشت جلد می‌باشد که روش‌های نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه نمونه‌های هوا، برای تعداد قابل توجهی از ترکیبات شیمیایی در آن‌ها ارائه شده است. در ابتدای هر جلد از کتاب، سرفصل کلی تمامی جلدها آورده شده‌است؛ تا کاربران بتوانند با مراجعه به هر جلد، روش مورد نظر خود را پیدا کرده و به آن استفاده نمایند. همچنین واژه‌نامه‌ای در انتهای تمامی جلدها تهیه شده‌است؛ که به ارائه اطلاعات درباره واژه‌ها، عبارات و اصطلاحات ارائه شده در این راهنما می‌پردازد. امید است بتوان در آینده، نسبت به تکمیل این راهنما و ارائه روش‌های معتبر در نمونه‌برداری و سنجش برای سایر ترکیبات شیمیایی و نیز بازنگری این مجموعه اقدام گردد.

سر فصل ها

جلد اول	جلد دوم
- مقدمه - هدف و دامنه - نحوه استفاده از راهنمای روش های نمونه برداری و آنالیز NIOSH - توسعه و ارزیابی روش ها - عدم قطعیت اندازه گیری و محدوده دقت روش NIOSH - ملاحظات کلی برای نمونه برداری از آلاینده های موجود در هوا - فاکتورهای موثر بر نمونه برداری آئروسول ها - نمونه برداری و خصوصیات بیو آئروسول ها	- اندازه منافذ فیلتر و جمع آوری نمونه آئروسول - سنجش الیاف - نمونه برداری از فلزات و آنالیز ترکیبات محلول فلزی - پایش دود ناشی از گازوئیل در محیط های کار - آنالیز نانولوله های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی فیلترهای استرسلولزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی انتقالی - واژه نامه اختصارات، تعاریف و نمادها
جلد سوم (روش ها)	جلد چهارم (روش ها)
- ذراتی که در جای دیگر طبقه بندی نشده اند/ ذرات کل - وینیل استات - ترکیبات نیتروآروماتیک - اسید کلرواستیک - p-کلروفنول - فرمالدهید - کتون - آنیسیدین - متیل بروماید - گلو تارآلدهید - والرالدهید	- گازهای آلی و معدنی با طیف سنجی FTIR - ترکیبات آلی فرار از، C1-C10/ روش کانیستر - هیدروکینون - تیرام - روتنون - پیرتروم - بنزویل پروکساید - استریکنین - آرسنیک آلی - p- نیتروآنلین - ذرات دیزل (به عنوان کربن عنصری) - کربن سیاه - ترکیبات آلی قلع - بنزیدین و ۳،۳- دی متیل بنزیدین - سیالات فلزکاری (MWF)
جلد پنجم (روش ها)	
- کلریدهای متیل قلع - آفت کش های ارگانوفسفره - آفت کش های آلی نیتروژن - فرمالدئید روی گرد و غبار (چوب یا پارچه) - آرسین - فسفین - هیدروژن سیانید	- سولفوریل فلوراید - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - آمونیاک - سرب - مونوکسید کربن - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - عناصر با نمونه بردار کپسول داخلی سلولزی - آزبست و سایر الیاف با PCM

جلد ششم (روش‌ها)	جلد هفتم (روش‌ها)
- اکسید روی - کروم شش ظرفیتی - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی قابل استنشاق، توسط دستگاه مادون قرمز - کوارتز در گرد و غبار معدن ذغال سنگ قابل تنفس، توسط IR - کروم شش ظرفیتی بوسیله یون کروماتوگرافی - سرب - کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتری قابل حمل میدانی - بریلیم در هوا به وسیله فلورومتری - ذرات فلوراید و اسید هیدروفلوریک - اسیدهای فرار با کروماتوگرافی یونی - اسیدهای غیر فرار (اسید سولفوریک و اسید فسفریک) - تولوئن در خون - عناصر در بافت - فلوراید در ادرار - ۵ و ۲ هگزاندیون در ادرار - استن و متیل اتیل کتون در ادرار - تری کلرید بوتیلتن در ادرار - O- کرزول در ادرار	- S- بنزیل مرکپتوریک اسید و S- فنیل مرکپتوریک اسید در ادرار - ۳- برومو پروپیونیک اسید در ادرار - تری کلرواستیک اسید در ادرار - آزبست (کریزوتایل) - متامفتامین و مواد مخدر غیرقانونی، پیش سازها - متامفتامین و داروهای غیرمجاز - بریلیم در سطح (به روش فلورومتری) - متامفتامین روی سطوح با روش کروماتوگرافی مایع/طیف سنجی جرمی

جلد هشتم (روش‌ها)

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - ان بوتیل گلیسیدیل - ترکیبات نیتروآروماتیک - پارا-کلروبنزوتری فلورید - پروپیلن اکسید - پیریدین - ترپن‌ها - تتراهیدروفوران - ترپانتین - ئیدروکربن‌های هالوژنه - هیدروکربن‌های آروماتیک - ۱، ۱-دی‌کلرو-۱-نیتروآتان - هیدروکربن‌هایی با نقطه جوش ۳۶-۲۱۶ درجه سانتیگراد - آلومینیوم و ترکیبات آن - استیک انیدرید - آمونیاک - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی به روش اسپکتروفوتومتری - کروم شش ظرفیتی با اسپکتروفوتومتری قابل حمل - متانول - متیلن کلراید | <ul style="list-style-type: none"> - ۱ و ۲- بروموپروپان - ۱، ۲، ۲- تترا برومواتان - ۱، ۲، ۲- تترا کلروآتان - اسید استیک - استونیتریل - اکریلونیتریل - الکل ترکیب شده - الکل‌های نوع اول - الکل نوع دوم - الکل نوع سوم - الکل نوع چهارم - آلایل کلرید - آمین‌های آروماتیک - ترکیبات اتانول آمین - بتا-کلرو پیرین - دی‌کلرودی فلوئورومتان - تری فلوئوروبرومومتان - استرها ی نوع اول - هیدروکربن‌ها - کتون‌های نوع اول - کتون‌های نوع دوم - متیل سلوسولو استات - نفتا |
|--|---|

Contents

۱۱	فهرست
۱۳	فصل یک
۱۳	اندازه منافذ (پورسایز) فیلترها و جمع‌آوری نمونه آنروسل
۱۴	۱. مقدمه
۱۴	۲. ساختار فیزیکی فیلترها
۱۵	۳. تعیین قطر منافذ معادل
۱۷	۴. چگونه یک فیلتر، آنروسل ذرات را جمع‌آوری می‌کند؟
۲۰	۵. بازده فیلتر آنروسل و اندازه منافذ
۲۲	۶. اهمیت اندازه منافذ
۲۳	۷. انتخاب فیلتر
۲۴	۸. نتیجه‌گیری
۲۴	۹. منابع
۲۶	سنجش الیاف
۲۶	فصل دوم
۲۷	۱. مقدمه
۲۹	۲. ابعاد الیاف
۳۰	۳. شمارش با میکروسکوپ نوری فازکنتراست (PCM)
۳۶	۴. میکروسکوپ نور پلاریزه کننده (PLM) برای مواد بالک (هتیس از بلرون [۱۹۹۳])
۳۹	۵. میکروسکوپ الکترونی
۴۰	۶. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۰	۷. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۴۲	۸. تشخیص نوری (پراکندگی نور)
۴۲	۹. طبقه بندی الیاف
۴۳	۱۰. نتیجه گیری
۴۴	۱۱. منابع
۵۰	نمونه برداری از فلزات و آنالیز ترکیبات محلول فلزی
۵۰	فصل سوم
۵۱	۱. مقدمه
۵۱	۲. ترکیبات فلزی محلول و نامحلول
۵۲	۳. اثرات سلامتی
۵۳	۴. ملاحظات مربوط به نمونه‌برداری
۵۴	۵. ملاحظات مربوط به آنالیز
۵۵	۶. روش ISO برای فلزات و متالوئیدهای محلول

۵۸	۷. خلاصه
۵۸	۸. منابع
۶۱	پیوست
۶۵	پایش دود ناشی از گازوئیل در محیط کلر
۶۵	فصل چهارم
۶۶	۱. مقدمه
۶۹	۲. روش آنالیز
۸۴	۳. مقایسه بین آزمایشگاهی
۸۷	۴. معیارهای مواجهه شغلی (ایالات متحده)
۸۸	۵ خلاصه
۸۹	۶. منابع
۹۷	آنالیز نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی فیلترهای استر سلولزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی انتقالی
۹۷	فصل پنجم
۹۸	۱. مقدمه
۹۸	۲. آماده‌سازی نمونه
۱۰۱	۳. روش شمارش و آنالیز با TEM
۱۱۱	۴. نتیجه‌گیری
۱۱۱	۵. منابع
۱۱۳	آنالیز نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی فیلترهای استر سلولزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی انتقالی
۱۱۳	فصل ششم

فصل یک

اندازه منافذ (پورسایز) فیلتر و جمع آوری نمونه آئروسول

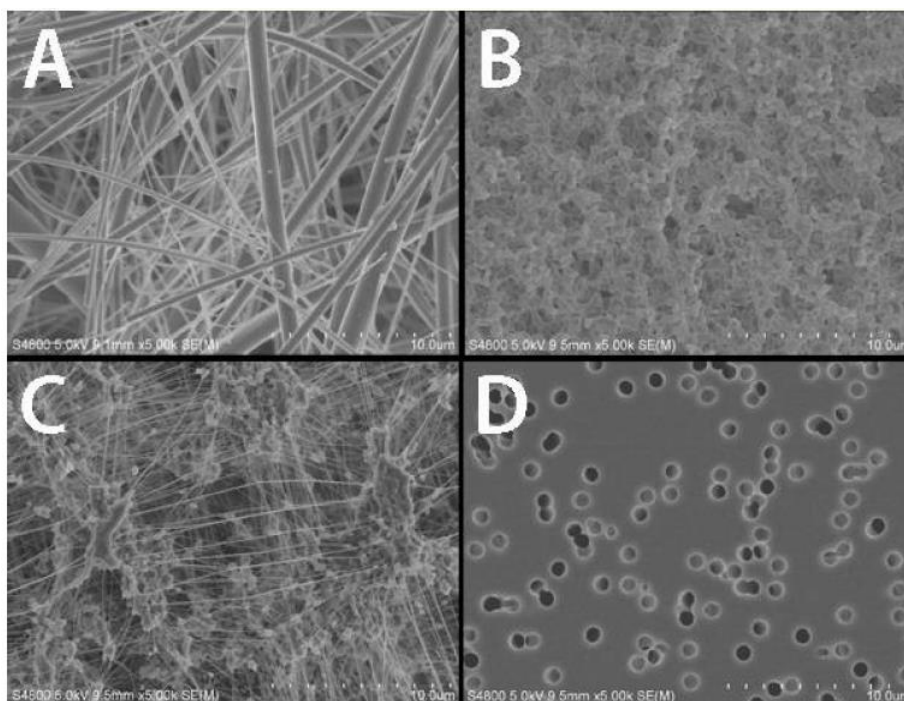
نگارش: William G. Lindsley NIOSH، PhD

۱. مقدمه

فیلترهای نمونه‌برداری آئروسول، معمولاً برای جمع‌آوری ذرات معلق در هوا، به‌منظور آنالیز در بهداشت حرفه‌ای و پایش محیط‌زیست، استفاده می‌شوند. ویژگی‌های فیلتر ارائه‌شده توسط سازنده، اغلب شامل "اندازه منافذ" یا "قطر معادل منافذ" است. اندازه منافذ نیز توسط آژانس‌های دولتی و سازمان‌های استاندارد نوشته‌شده و در بسیاری از روش‌های نمونه‌برداری ذرات مشخص شده است. متأسفانه، اندازه منافذ یک فیلتر اغلب به‌اشتباه درک می‌شود که می‌تواند منجر به تفسیر نادرست نتایج تست و انتخاب فیلترهایی با مقاومت جریان بسیار بالاتر از آنچه که برای یک کاربرد خاص موردنیاز است، شود. هدف از این جستار، بحث درمورد نحوه کارکرد فیلترهای آئروسول است و اینکه قطر منافذ معادل در واقع به چه معنا است. سپس توضیح می‌دهد که چگونه این اطلاعات باید در هنگام انتخاب فیلترها و تفسیر داده‌ها استفاده شوند. بیشتر اطلاعات و اصطلاحات ارائه شده در اینجا از هیندس [۱۹۹۹]، براک [۱۹۸۳]، لیپمن [۲۰۰۱] و راینور و همکاران [۲۰۱۱] گرفته شده‌اند. همه این منابع بحث عمیق‌تری در مورد نظریه فیلترها و استفاده از آن‌ها ارائه می‌دهند و اگر اطلاعات بیشتر موردنظر است، استفاده از آن‌ها بسیار توصیه می‌شود.

۲. ساختار فیزیکی فیلترها

برای درک اینکه اصطلاح "اندازه منافذ" چه مواردی را درباره فیلترها بیان می‌کند و چه مواردی را شامل نمی‌شود، بحث را با نگاهی به ساختارهای فیزیکی انواع مختلف فیلترها شروع می‌کنیم. بیشتر فیلترهای مورد استفاده در نمونه‌برداری آئروسول در یکی از سه دسته زیر قرار می‌گیرند: فیلترهای فیبری، مانند فیلتر فیبر شیشه‌ای (فایبرگلاس) نشان داده‌شده در شکل یک A، که شامل یک شبکه فشرده از فیبرها با جهت‌گیری‌های تصادفی است. فیلترهای غشایی متخلخل، از جمله آن‌هایی که از استر سلولزی مخلوط (MCE) یا پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) ساخته شده‌اند، که ساختار پیچیده‌ای با مسیرهای پیچ‌درپیچ در میان الیاف فیلتر دارند و در شکل‌های یک B و یک C نشان داده‌شده‌اند. یک فیلتر منافذ مویرگی، شامل یک لایه نازک و صاف پلی‌کربنات (PC) یا پلی‌اتیلن-ترفتالات (PET) با منافذ مدور است، همان‌طور که در شکل یک D نشان داده‌شده است. این فیلترها همچنین فیلترهای منافذ مستقیم یا فیلترهای غشایی شیاردار (به دلیل روش تولید) یا فیلترهای نوکلئوپور نامیده می‌شوند.



شکل ۱: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای چهار نوع فیلتر. علامت‌های تیک عمودی بالای "۱۰،۰" میکرومتر " در گوشه سمت راست پایین هر عکس، یک میکرومتر از هم فاصله دارند. طول کل مقیاس ۱۰ میکرومتر است. A: فیلتر فیبر شیشه‌ای با قطر منافذ معادل ۱ میکرومتر. B: فیلتر استرسلولزی مخلوط (MCE) با قطر حفره معادل ۰،۸ میکرومتر. C: فیلتر پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) با قطر منافذ معادل ۳ میکرومتر. D: فیلتر منافذ مویرگی پلی‌کربنات با اندازه منافذ ۱ میکرومتر.

۳. تعیین قطر معادل منافذ

اندازه منافذ یک فیلتر چقدر است؟ برای فیلتر منافذ مویرگی، تعیین اندازه منافذ نسبتاً ساده است: منافذ مدور و یکنواخت هستند و مستقیماً از میان الیاف فیلتر عبور می‌کنند، بنابراین اندازه منافذ برابر با قطر منافذ است. این چیزی است که بسیاری از مردم، وقتی به اندازه منافذ فکر می‌کنند، تصور می‌کنند. با این حال، انواع دیگر فیلترها این ساختارهای منافذ ساده را ندارند. الیاف فیلتر مسیره‌ای پیچیده‌ای را تشکیل می‌دهند و خطوط جریان هوا هنگام عبور از فیلتر می‌پیچند و می‌چرخند. بنابراین، از آنجاکه این فیلترها یک بعد واضح و ساده ندارند که منافذ آن‌ها را مشخص کند، از "قطر منافذ معادل" برای توصیف فیلترها استفاده می‌شود. این یک راه مفید برای دسته‌بندی فیلترها با دهانه‌های مختلف و برای اطمینان از ویژگی‌های عملکردی یکسان است. هنگامی که یک سازنده اندازه منافذ یک فیلتر را مشخص می‌کند، قطر منفذ واقعی را برای فیلترهای منافذ مویرگی و قطر منافذ معادل آن را برای انواع دیگر فیلترها گزارش می‌کند.

قطر منافذ معادل معمولاً با یک "تست نقطه حباب" اندازه‌گیری می‌شود [ASTM 2011]. این تست نسبتاً ساده است، غیرمخرب است و یک کنترل کیفیت خوب برای فیلتر فراهم می‌کند. تست نقطه حباب به این صورت عمل می‌کند: تصور کنید که شما یک فیلتر منافذ مویرگی ایده‌آل با منافذ صاف و قطر یکنواخت دارید، همان‌طور که در شکل دو نشان داده شده است. حال تصور کنید که در یک طرف این فیلتر هوا و در طرف دیگر مایعی وجود دارد که فیلتر را مرطوب می‌کند. اگر فشار هوا کم باشد، کشش سطحی

مایع مانع از عبور حباب هوا از فیلتر خواهد شد. اگر به آرامی فشار هوا را افزایش دهید، در برخی نقاط به اندازه کافی بالا خواهد بود تا بر کشش سطحی غلبه کند و جریان قابل مشاهده‌ای از حباب‌های هوا تولید خواهد شد. این فشار نقطه حباب نامیده می‌شود. قطر حفره را می‌توان از فشار نقطه حباب و با این فرمول محاسبه کرد [براک ۱۹۸۳]:

(معادله ۱)

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \times 10^6$$

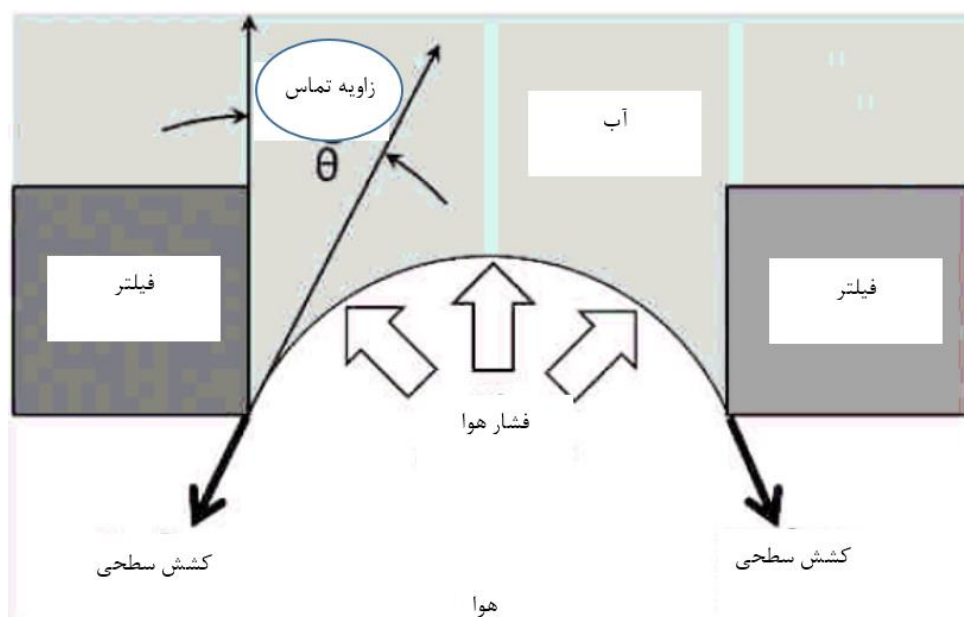
جایی که:

D = قطر حفره (میکرومتر)

P = فشار هوای نقطه حباب (Pa)

γ = کشش سطحی مایع (N/m)

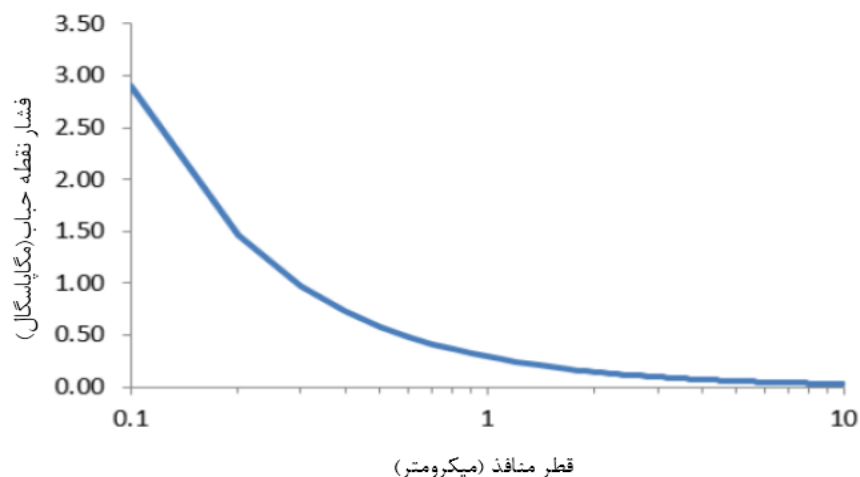
θ = زاویه تماس بین مایع و الیاف فیلتر



شکل ۲: اصل تست نقطه حباب

توجه داشته باشید که با کوچک‌تر شدن قطر منافذ، فشار هوای بیشتری برای عبور هوا از فیلتر ایده‌آل مورد نیاز است (شکل سه). بنابراین، شما می‌توانید فیلتر واقعی خود را بردارید و ببینید که چقدر فشار هوا برای حباب‌کردن هوا از طریق آن مورد نیاز است.

سپس می‌توانید، با استفاده از معادله یک، اندازه منافذ یک فیلتر ایده‌آل را محاسبه کنید که به همان مقدار فشار هوا برای تشکیل حباب نیاز دارد. اندازه منافذ یک فیلتر ایده‌آل، با نقطه حباب مشابه فیلتر واقعی شما، "قطر منافذ معادل" فیلتر شما است.



شکل ۳: قطر منافذ برابر فشار هوا برای فیلتر ایده‌آل در تست نقطه حباب. منحنی با استفاده از آب (که دارای کشش سطحی ۷۲.۸ mN/m) به عنوان مایع محاسبه شده است. فرض بر این است که آب الیاف فیلتر را کاملاً خیس می‌کند و بنابراین زاویه تماس صفر درجه ($\theta = 0$) است. با استفاده از معادله یک محاسبه انجام می‌شود.

در این مرحله باید دو نکته را در نظر گرفت. اول، از آنجاکه فشار هوای کمتری برای عبور حباب‌ها از منافذ بزرگ‌تر، نسبت به منافذ کوچک‌تر، مورد نیاز است، تست نقطه حباب اندازه بزرگ‌ترین منافذ در فیلتر را نشان می‌دهد، نه میانگین منافذ را. به همین دلیل، تست نقطه حباب برای کنترل کیفیت فیلترها مفید است، زیرا نشان خواهد داد که آیا نقص یا منافذ بسیار بزرگ وجود دارند یا خیر. با این حال، اگر فیلتر طیف گسترده‌ای از اندازه‌های منافذ را داشته باشد، بیشتر منافذ، کوچک‌تر از قطر منافذ معادل تعیین‌شده توسط این تست خواهند بود.

دوم، قطر منافذ معادل، یک نقطه مرجع مناسب برای توصیف و مقایسه فیلترهایی از یک نوع، اما نه از انواع مختلف، فراهم می‌کند. به عنوان مثال، دهانه‌های یک فیلتر غشایی متخلخل، با قطر منافذ معادل پنج میکرومتر، تا حدودی بزرگ‌تر از دهانه‌های یک فیلتر غشایی متخلخل، با قطر منافذ معادل یک میکرومتر، خواهد بود. با این حال، اندازه منافذ انواع مختلف فیلترها را نمی‌توان به طور معنی‌داری مقایسه کرد؛ یک فیلتر مویرگی با اندازه منافذ یک میکرومتر شباهت کمی به یک فیلتر غشایی متخلخل با قطر منافذ معادل یک میکرومتر دارد.

۴. چگونه یک فیلتر، آئروسول ذرات را جمع‌آوری می‌کند؟

حال که متوجه شدیم قطر منافذ معادل چگونه تعیین می‌شود، بیایید در مورد چگونگی ارتباط آن با نمونه‌برداری آئروسول بحث کنیم. ابتدا باید بررسی کنیم که فیلترهای نمونه‌برداری آئروسول چگونه ذرات معلق در هوا را جمع‌آوری می‌کنند. تصور عمومی از نحوه عملکرد یک فیلتر هوا، فرایندی شبیه به غربال یا الک است - یعنی یک فیلتر، مانند یک ورق یا توری با سوراخ‌هایی با اندازه خاص است، و ذرات بزرگ‌تر از سوراخ‌ها بر روی فیلتر جمع می‌شوند، در حالی که ذرات کوچک‌تر از سوراخ‌ها، از آن‌ها عبور می‌کنند.

اما، در واقع، فیلتراسیون آئروسول بسیار پیچیده‌تر از آن چیزی است که این مدل ساده نشان می‌دهد. تنها یکی از نتایج این پیچیدگی این است که فیلترهای آئروسول می‌توانند ذرات بسیار کوچک‌تر از اندازه منافذ فیلتر را به‌طور موثری جمع‌آوری کنند.

هنگامی که یک جریان هوای حاوی ذرات معلق در هوا از یک فیلتر عبور می‌کند، ذرات براساس پنج مکانیزم جمع‌آوری می‌شوند (شکل چهار):

(۱) *مسدودسازی*: مسدودسازی^۱ زمانی رخ می‌دهد که یک ذره در حال حرکت با جریان هوا، با الیاف فیلتر تماس پیدا می‌کند. ذرات مسدودسازی شده هم شامل ذرات بزرگ‌تر از منافذ فیلتر می‌شوند و هم شامل ذراتی که کوچک‌تر از منافذ فیلتر هستند؛ اما با دنبال کردن جریان هوا، به‌اندازه کافی به سطح فیلتر نزدیک می‌شوند. هرچه قطر ذره به قطر دهانه فیلتر نزدیک‌تر باشد، احتمال رخ دادن مسدودسازی بیشتر است. مسدودسازی می‌تواند در جمع‌آوری فیبرها و دیگر ذرات آئروسول نامنظم بسیار مهم باشد؛ زیرا یک ذره طویل با احتمال بیشتری در تماس با فیلتر قرار می‌گیرد، به‌خصوص اگر در جهت جریان یا در حال سقوط باشد.

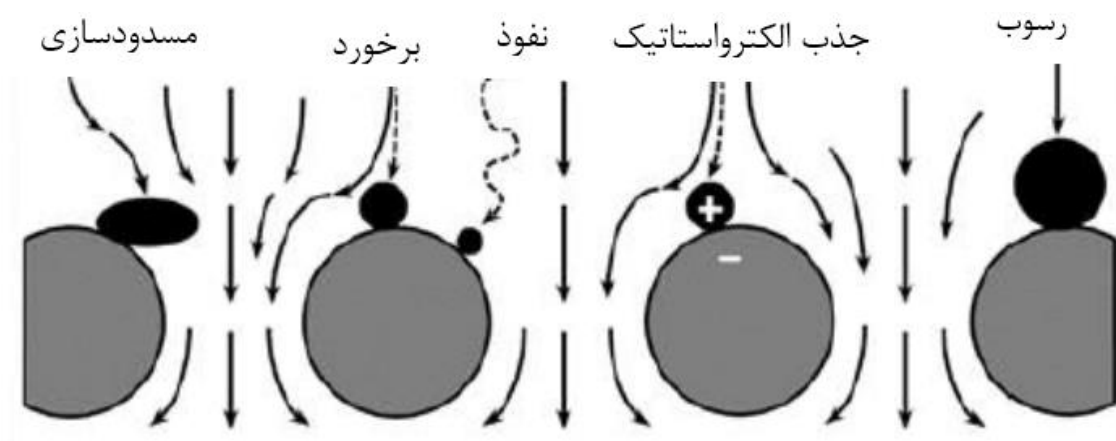
(۲) *برخورد*: مکانیزم جذب بر اثر برخورد^۲ در مورد ذرات معلق درشت اتفاق می‌افتد. ممان اینرسی ذرات درشت بالاتر از حدی است که بتوانند همراه با جریان هوا حرکت کرده و از منافذ فیلتر عبور کنند. بنابراین، این ذرات از مسیر جریان هوا جدا شده و هر جا به الیاف برخورد کنند، متوقف می‌شوند. هرچه قطر الیاف فیلتر کوچک‌تر باشد، سرعت جریان هوا بیشتر باشد و یا اندازه ذرات معلق بزرگ‌تر باشد، اینرسی بیشتر شده و فرایند جذب بهتر صورت می‌گیرد. برخورد، شبیه به برخورد یک حشره با شیشه جلوی خودرویی است که در بزرگراه حرکت می‌کند. مولکول‌های هوا می‌توانند به‌سرعت جهت خود را تغییر دهند و به سمت بالا و سقف خودرو حرکت کنند، اما اینرسی این حشره باعث می‌شود که مسیر خود را آهسته‌تر تغییر دهد و به شیشه جلو برخورد کند. احتمال اینکه یک ذره بر اثر برخورد رسوب کند، متناسب با چگالی، سرعت و قطر ذره، افزایش می‌یابد. برخورد معمولاً برای ذرات بزرگ‌تر (حدود یک میکرومتر و بزرگ‌تر)، به دلیل اینرسی بیشتر آن‌ها، مهم‌تر است.

(۳) *نفوذ*: حرکت براونی باعث می‌شود ذرات کوچک آئروسول به‌صورت تصادفی حرکت کرده و در جریان هوا پراکنده شوند. اگر ذرات با الیاف فیلتر برخورد کنند، می‌توانند روی آن رسوب کنند. نفوذ^۳ برای ذرات حدود ۰/۱ میکرومتر و کوچک‌تر بسیار مهم است.

(۴) *جذب الکترواستاتیک*: فیلترهای نمونه‌برداری آئروسول ممکن است حامل بار الکترواستاتیکی باشند که می‌توانند ذرات باردار معلق در هوا را جذب کنند. الیاف فیلتر باردار همچنین می‌توانند با القای یک دوقطبی درون ذره، ذرات خنثی را جذب کنند و ذرات باردار می‌توانند توسط نیروهای تصویر^۴ (نیروهای ایجاد شده در هنگام القای بار مخالف در الیاف فیلتر) به الیاف فیلتر خنثی جذب شوند. جذب الکترواستاتیک^۵، به‌خصوص برای فیلترهای تری‌ت شده با الکترت (فیلترهایی که دارای بارهای الکترواستاتیک دائمی هستند)، مهم است.

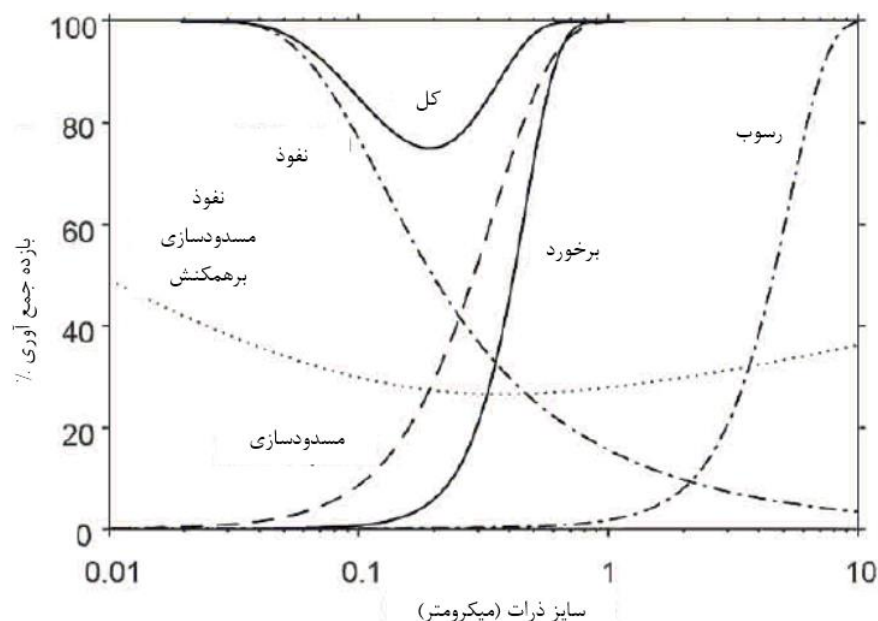
-
1. Interception
 2. Impaction
 3. Diffusion
 4. Image Forces
 5. Electrostatic Attraction

(۵) رسوب: رسوب^۱ (یا ته‌نشینی) زمانی رخ می‌دهد که ذرات به دلیل نیروهای گرانشی بر روی صافی سقوط می‌کنند. رسوب، به‌طور کلی، تنها برای ذرات بسیار بزرگ، سرعت جریان‌های بسیار آهسته و اگر هوا به سمت پایین جریان داشته باشد، قابل‌توجه است. به همین دلیل در اکثر نمونه‌برداری‌های آئروسول در محیط کار، ذرات کمی توسط رسوب جمع‌آوری می‌شوند.



شکل ۴: مکانیزم‌های جمع‌آوری ذرات آئروسول. انواع مختلف فیلترها ساختارهای متفاوتی دارند، اما همه آن‌ها ذرات را براساس مکانیزم‌های نشان داده‌شده در اینجا جمع‌آوری می‌کنند. اهمیت نسبی مکانیزم‌های مختلف جمع‌آوری به اندازه، شکل، چگالی و بار الکترواستاتیک ذرات آئروسول و سرعت جریان هوا از طریق فیلتر بستگی دارد.

یک مثال از بازده جمع‌آوری براساس هر مکانیزم، برای اندازه‌های مختلف ذرات آئروسول، در شکل پنج نشان داده‌شده است. اثربخشی و اهمیت نسبی این مکانیزم‌ها به عوامل زیادی بستگی دارد. به‌عنوان مثال، سرعت جریان بالاتر، با افزایش تکانه ذرات، به نفع برخورد است، درحالی‌که سرعت جریان پایین‌تر، زمان بیشتری را برای نفوذ ذرات به سطح فیلتر فراهم می‌کند. یک فیلتر و یا آئروسول بسیار باردار، رسوب الکترواستاتیک را تقویت خواهد کرد. فیبرها و ذرات با اشکال نامنظم یا ساختارهای شاخه‌ای، احتمال بیشتری برای مسدودسازی دارند. بازده جمع‌آوری فیلتر برای نانوذرات، از ۱۰ نانومتر تا حداقل دو نانومتر، بالا باقی می‌ماند؛ تصور می‌شود که بازده جمع‌آوری برای نانوذرات کوچک‌تر از دو نانومتر ممکن است، به دلیل بازگشت حرارتی، کاهش یابد، اما این موضوع هنوز در حال بررسی است [گیوهچی و تان ۲۰۱۴؛ وانگ و ترونویل ۲۰۱۴].



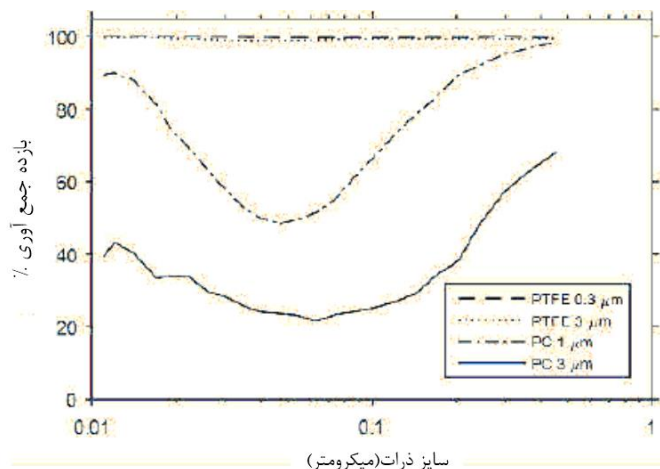
شکل ۵: بازده نظری جمع‌آوری، براساس مکانیزم‌های جمع‌آوری ذرات آئروسول، برای یک فیلتر فیبری به ضخامت یک میلی‌متر با فیبرهای دو میکرومتری و سرعت هوای ۱۰ سانتی‌متر بر ثانیه. نفوذ-مسدودسازی، برهمکنش جمع‌آوری ذرات به دلیل افزایش مسدودسازی توسط نفوذ ذرات است. سطح فیلتر به صورت افقی در نظر گرفته می‌شود و هوا به سمت پایین به داخل آن جریان می‌یابد که رسوب‌گذاری را افزایش می‌دهد. بازده کل، جمع‌آوری فیلتر را با توجه به ترکیب همه مکانیزم‌ها نشان می‌دهد. جمع‌آوری الکترواستاتیکی را شامل نمی‌شود؛ زیرا مدل‌سازی آن بسیار دشوار است. این محاسبات براساس "بازده تک فیبری" برای فیلترها بود، که با جزئیات بیشتر در هیندز [۱۹۹۹] توضیح داده شده است. شکل از هیندز گرفته شده است [۱۹۹۹].

۵. بازده آئروسول فیلتر و اندازه منافذ

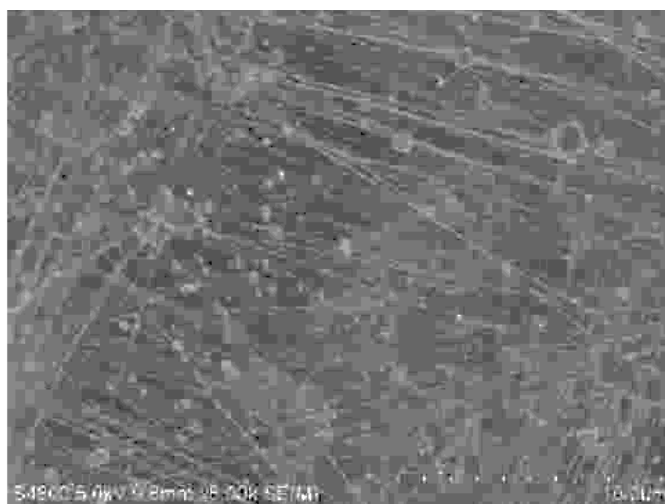
اکنون با در نظر گرفتن این مکانیزم‌های جمع‌آوری، در مورد ساختارهای انواع مختلف فیلتر نشان داده شده در شکل شماره ۱ فکر کنید. فیلترهای فیبری و غشایی متخلخل، منافذ ساده و تعریف شده‌ای مانند الک یا توری ساده ندارند. در عوض، این فیلترها مسیرهایی با طیف گسترده‌ای از اندازه‌ها و انواع اشکال نامنظم دارند. بنابراین، ذراتی که وارد این فیلترها می‌شوند، مجبور به دنبال کردن یک مسیر پرپیچ‌وخم هستند که احتمال مسدودسازی ذرات، برخورد با فیلتر، یا پخش شدن بر روی آن را، تا حد زیادی، افزایش می‌دهد. به همین دلیل، احتمال اینکه یک ذره توسط یکی از این فیلترها جمع‌آوری شود، بسیار بیشتر از چیزی است که می‌توان براساس اندازه منافذ بیان شده (که قطر منافذ معادل فیلترها است) تصور کرد. فیلترهای منافذ مویرگی یک مسیر مستقیم‌تر را از طریق فیلتر فراهم می‌کنند، اما حتی در این مورد نیز مسدودسازی، برخورد و نفوذ برای جمع‌آوری ذرات کوچک‌تر از اندازه منافذ، به دلیل مکانیزم‌های رسوب مورد بحث در بخش قبل و نشان داده شده در شکل ۴، عمل می‌کند.

اثر ساختارهای این فیلترها و مکانیزم‌های جمع‌آوری ذرات آئروسول که در مورد آن‌ها بحث کردیم، را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد. این نمودار نشان می‌دهد که چگونه ذرات با اندازه‌های مختلف، توسط فیلترهای غشایی متخلخل دارای مسیرهای جریان پرپیچ‌وخم با قطر منافذ معادل ۰٫۳ و سه میکرومتر و فیلترهای منافذ مویرگی با قطر منافذ یک و سه میکرومتر، جمع‌آوری می‌شوند. توجه داشته باشید که برای همه اندازه‌های ذرات، راندمان جمع‌آوری $\geq 99.7\%$ درصد برای فیلترهای غشایی متخلخل ۰٫۳ میکرومتر و $\leq 98.4\%$ درصد برای فیلترهای غشایی متخلخل ۳ میکرومتر است، حتی اگر ذرات استفاده شده در آزمایش بسیار کوچک‌تر از قطر منافذ معادل فیلترها باشند. راندمان جمع‌آوری فیلترهای منافذ مویرگی به میزان قابل توجهی کمتر است، اما این فیلترها همچنان قادر به

جمع‌آوری ذرات بسیار کوچک‌تر از اندازه منافذ خود هستند. این را می‌توان در شکل ۷ نیز مشاهده کرد، که ذرات آئروسول NaCl زیرمیکرونی را نشان می‌دهد که با استفاده از یک فیلتر غشایی متخلخل ۳ میکرومتری جمع‌آوری شده‌اند. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که قطر منافذ معادل یک فیلتر، اندازه ذرات معلق در هوا را که فیلتر جمع‌آوری می‌کند نشان نمی‌دهد و ساختار فیلتر تأثیر بسیار بیشتری بر ویژگی‌های مجموعه دارد.



شکل ۶: قطر ذرات آئروسول در برابر بازده جمع‌آوری فیلترهای غشایی متخلخل پلی‌تترافلوئورو اتیلن (PTFE) با قطر منافذ معادل ۰,۳ میکرومتر و سه میکرومتر و فیلترهای منافذ مویرگی پلی‌کربنات (PC) با اندازه منافذ یک و سه میکرومتر. تفاوت در عملکرد، به دلیل مواد مختلف مورد استفاده برای ساخت فیلترها نیست، بلکه بیشتر به این دلیل است که فیلترهای غشایی متخلخل مسیرهای پرپیچ‌وخمی دارند که احتمال رسوب ذرات را تا حد زیادی افزایش می‌دهد، درحالی که فیلترهای منافذ مویرگی دارای منافذ صاف‌تر هستند. بازده جمع‌آوری، درصدی از ذرات موجود در جریان هوا است که توسط فیلتر جمع‌آوری می‌شود. سرعت سطح (میانگین سرعت جریان هوا به داخل فیلتر) برای فیلتر PTFE ۰,۳ میکرومتر، ۳,۵ سانتی‌متر بر ثانیه و برای سایر فیلترها ۱۶ سانتی‌متر بر ثانیه است. ذرات آئروسول، NaCl بودند. شکل از برتون و همکاران گرفته شده است [۲۰۰۷].



شکل ۷: ذرات آئروسول NaCl جمع‌آوری شده با استفاده از یک فیلتر غشایی متخلخل PTFE با قطر منافذ معادل سه میکرومتر در یک سرعت سطحی ۸,۳ سانتی‌متر بر ثانیه. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات بسیار کوچک‌تر از سه میکرومتر توسط فیلتر جذب شده‌اند.

همچنین، توجه به این نکته مهم است که بازده جمع‌آوری فیلترهای منافذ مویرگی، با کاهش اندازه ذرات به ۰,۰۴۷ و ۰,۰۶۳ میکرومتر، کاهش می‌یابد، و سپس با کاهش بیشتر اندازه ذرات، افزایش می‌یابد. این پدیده در انواع دیگر فیلترها نیز دیده می‌شود. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود، این اتفاق به این دلیل رخ می‌دهد که "برخورد" با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد و باعث می‌شود منحنی بازده جمع‌آوری کلی، به سمت پایین شیب پیدا کند. با این حال، با کوچک‌تر شدن ذرات، "نفوذ" به یک مکانیزم جمع‌آوری مهم‌تر تبدیل می‌شود و بازده جمع‌آوری افزایش می‌یابد. اندازه ذره‌ای که بازده جمع‌آوری برای آن کم‌ترین است، "نافذترین اندازه ذره" یا MPPS نامیده می‌شود. MPPS برای فیلترهای متفاوت، بسته به سرعت جریان هوا، بارهای الکترواستاتیک ذرات و فیلتر، مقدار ذراتی که بر روی فیلتر رسوب می‌کنند و عوامل دیگر، متفاوت خواهد بود [الی و لیو ۱۹۸۰؛ مارتین و مویر ۲۰۰۰].

۶. اهمیت اندازه منافذ

چرا درک اندازه منافذ مهم است؟ اول، یک محقق ممکن است به اشتباه فرض کند که یک نمونه آئروسول جمع‌آوری شده توسط یک فیلتر، تنها شامل ذرات بزرگ‌تر از اندازه منافذ بیان‌شده فیلتر است؛ در حالی که در واقع فیلتر ذرات کوچک‌تر را نیز جمع‌آوری می‌کند. این فرض می‌تواند منجر به تفسیر نادرست نتایج آزمایش و درک نادرست از ویژگی‌ها و اندازه واقعی آئروسول نمونه‌برداری شده شود. یک محقق همچنین ممکن است به اشتباه سعی کند از یک فیلتر با اندازه منافذ مشخص، به عنوان یک پیش‌فیلتر برای حذف ذرات بزرگ‌تر، قبل از جمع‌آوری نمونه استفاده کند؛ در این حالت، بسیاری از ذرات آئروسول کوچک‌تر نیز حذف خواهند شد و قرار گرفتن واقعی در معرض ذرات کوچک را می‌توان به شدت دست کم گرفت.

دوم، ممکن است به اشتباه تصور شود که دو فیلتر با اندازه منافذ یکسان دارای ویژگی‌های جمع‌آوری یکسان هستند. در واقع این به هیچ وجه برای انواع مختلف فیلترها درست نیست. همان‌طور که در شکل شش دیده می‌شود، بازده جمع‌آوری یک فیلتر غشایی متخلخل، با قطر منافذ معادل داده شده، می‌تواند بسیار بیشتر از یک فیلتر منافذ مویرگی، با همان اندازه منافذ، باشد.

سوم، فیلتری با اندازه منافذ کوچک‌تر، نسبت به فیلتری از همان نوع با اندازه منافذ بزرگ‌تر، معمولاً مقاومت بیشتری در برابر جریان دارد (و در نتیجه افت فشار بیشتری در سراسر فیلتر ایجاد می‌کند) [برویر ۲۰۱۲]. بنابراین، یک پمپ نمونه‌برداری آئروسول باید یک خلاء قوی‌تر برای کشیدن هوا، با همان سرعت جریان، از طریق یک فیلتر با اندازه منافذ کوچک‌تر ایجاد کند. اگر یک فیلتر با اندازه منافذ بسیار کوچک بر این اساس اشتباه انتخاب شود که "اندازه منافذ کوچک برای جمع‌آوری تمام ذرات معلق در هوا کافی است"، آنگاه پمپ ممکن است نتواند به سرعت جریان مطلوب برسد یا ممکن است نتواند سرعت جریان مطلوب را حفظ کند؛ زیرا فیلتر با ذرات پر می‌شود و مقاومت جریان افزایش می‌یابد. این امر ممکن است باعث شود نمونه جمع‌آوری شده کوچک‌تر از حد انتظار باشد. اگر پمپ نمونه‌برداری با باتری کار کند، ممکن است زمان کارکرد آن تا حد زیادی کاهش یابد و حتی ممکن است پمپ پیش از موعد خاموش شود.

۲. انتخاب فیلتر

با توجه به تمامی موارد ذکر شده، بهترین راه برای انتخاب فیلتر آئروسول برای یک برنامه خاص چیست؟

اولین گام، در نظر گرفتن هدف نمونه‌برداری و چگونگی پردازش نمونه‌ها است. به عنوان مثال، فیلترهای منافذ مویرگی پلی‌کربنات اغلب زمانی استفاده می‌شوند که نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار می‌گیرند. فیبرها معمولاً با استفاده از فیلترهای مخلوط استر سلولزی جمع‌آوری می‌شوند که می‌توان آن‌ها را برای شمارش با میکروسکوپ فاز کنتراست، شفاف کرد. غبارهای قلیایی با استفاده از فیلترهای PTFE جمع‌آوری می‌شوند که امکان آنالیز با تیتراسیون را فراهم می‌کنند. برای آنالیز وزن‌سنجی، فیلترهایی که نیازمند رطوبت‌سنجی نیستند و وزن ثابتی دارند، مانند PVC، مورد نیاز است. ویژگی‌های ذرات آئروسول جمع‌آوری شده نیز بر انتخاب فیلتر تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، بیوآئروسول‌ها، زمانی که روی فیلترها جمع‌آوری می‌شوند، ممکن است به دلیل آسیب یا خشک شدن، قابلیت حیات خود را از دست بدهند. قطرات آئروسول مایع در هوا تقریباً مانند ذرات جامد عمل می‌کنند، اما هنگامی که جمع‌آوری می‌شوند، می‌توانند الیاف را بپوشانند و به قطرات بزرگ‌تری تبدیل شوند که می‌تواند کارایی جمع‌آوری فیلتر را کاهش دهد [چاروت و همکاران ۲۰۱۰؛ کنتال و همکاران ۲۰۰۴]. علاوه بر این، روغن‌ها می‌توانند نواحی باردار فیلترهای پوشش داده شده با الکتروبا را پنهان کنند، که می‌تواند تا حد زیادی جمع‌آوری ذرات را با مکانیسم‌های الکترواستاتیکی کاهش دهد [بارت و روسو، ۱۹۹۸]. گام بعدی این است که ببینیم آیا روش تست توصیه شده‌ای برای ذرات آئروسول مورد نظر منتشر شده است یا خیر. سازمان‌هایی مانند مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی (NIOSH)، اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA)، آژانس حفاظت از محیط‌زیست (EPA)، کنفرانس متخصصان بهداشت صنعتی دولتی آمریکا (ACGIH) و ASTM بین‌المللی (که قبلاً به عنوان انجمن مواد و آزمون آمریکا شناخته می‌شد)، روش‌های تست برای انواع آئروسول‌ها را منتشر می‌کنند که شامل ویژگی‌های فیلترها نیز می‌شود. به عنوان مثال، در کتابچه راهنمای روش‌های تحلیلی NIOSH، روش ۰۶۰۰ برای نمونه‌برداری از ذرات قابل تنفس، استفاده از یک سیکلون با اندازه منافذ ۵٫۰ میکرومتری، فیلتر پلی‌وینیل کلراید یا فیلتر غشایی آب‌گریز معادل، پشتیبانی شده با یک نگهدارنده کاست فیلتر (ترجیحاً رسانا) را توصیف می‌کند.

اگر روش استاندارد در دسترس نباشد، ویژگی‌های انواع مختلف فیلترها را می‌توان در متون مرجع، مانند مواردی که توسط لیپمن [۲۰۰۱] و راینور و همکارانش [۲۰۱۱] نوشته شده است، یافت. جستجو در متون علمی همچنین می‌تواند نتایج حاصل از آزمایش فیلترهای مختلف برای جمع‌آوری انواع مختلف ذرات معلق در هوا را به دست دهد. به عنوان مثال، اطلاعات مربوط به مقاومت جریان

بسیاری از انواع فیلترها و لوله‌های نمونه‌برداری را می‌توان در بروئر [۲۰۱۲] و سو و همکارانش [۲۰۱۶] یافت. آن‌ها به‌تازگی ۲۹ فیلتر آئروسول تجاری موجود را آزمایش کرده و مقاومت جریان و بازده جمع‌آوری آن‌ها را گزارش کرده‌اند. تولیدکنندگان فیلتر اغلب اطلاعاتی درمورد ویژگی‌های جمع‌آوری فیلترهای خود و فیلترهای پیشنهادی برای کاربردهای مختلف ارائه می‌دهند. درنهایت، لازم به ذکر است که عملکرد جمع‌آوری فیلتر می‌تواند به نرخ جریان، ویژگی‌های ذرات آئروسول، نوع فیلتر و سازنده آن وابسته باشد. بنابراین، هنگام تعمیم نتایج از یک وضعیت نمونه‌برداری، به مجموعه‌ای از شرایط مختلف، باید دقت شود.

۸. نتیجه‌گیری

"قطر منافذ معادل" یک روش مفید برای دسته‌بندی فیلترها و آزمایش سازگاری درمورد ویژگی‌های فیلترها فراهم می‌کند. بااین‌حال، نباید آن را به عنوان نشانه‌ای از اندازه ذرات آئروسول که توسط فیلترها جمع‌آوری خواهند شد، تعبیر کرد. درک بهتر معنای اصطلاح اندازه منافذ، ساختارهای انواع مختلف فیلترها و مکانیزم‌هایی که ذرات آئروسول براساس آن‌ها جمع‌آوری می‌شوند، به انتخاب یک فیلتر برای یک کاربرد خاص و تفسیر صحیح نتایج نمونه‌برداری آئروسول کمک خواهد کرد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از ژیل بارتون، GE Healthcare، لئونید ترکویچ، نانسی برتون، استفان مارتین و سلین کالینز، از مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی، به خاطر مشاوره و کمک‌هایشان تشکر می‌کند. تصاویر فیلتر توسط دایان شوگلریری، از مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی، گرفته شده‌است.

تذکر

اشاره به هر شرکت یا محصولی به منزله تایید مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی نیست. به‌علاوه، استناد به وب‌سایت‌های خارج از مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی به منزله تایید مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی از سازمان‌های حمایت‌کننده مالی یا برنامه‌ها یا محصولات آن‌ها نیست. علاوه‌براین، مؤسسه ملی سلامت و ایمنی شغلی مسئول محتوای این وب‌سایت‌ها نیست. تمام آدرس‌های وب مورد اشاره در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

۹. منابع

ASTM [2011]. Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test. ASTM F316 - 03(2011). West Conshohocken, PA: ASTM.

Barrett LW, Rousseau AD [1998]. Aerosol loading performance of electret filter media. AIHA J 59(8):532-539.

Breuer D [2012]. Flow resistance of samplers for personal monitoring in work areas and requirements for sampling pump performance. J Occup Environ Hyg 9(2):D25-D32.

Brock TD [1983]. Membrane filtration: a user's guide and reference manual. Madison, WI: Science Tech.

Burton NC, Grinshpun SA, Reponen T [2007]. Physical collection efficiency of filter materials for bacteria and viruses. Ann Occup Hyg 51(2):143-151.

Charvet A, Gonthier Y, Gonze E, Bernis A [2010]. Experimental and modelled efficiencies during the filtration of a liquid aerosol with a fibrous medium. Chemical Engineering Science 65(5):1875-1886.

Contal P, Simao I, Thomas D, Frising T, Callé S, Anpert-Collin IC, Bémer D [2004]. Clogging

Lee KW, Liu BYH [1980]. On the minimum efficiency and the most penetrating particle size for fibrous filters. *Journal of the Air Pollution Control Association* 30(4): 377-381.

Lippmann M [2001]. Filters and Filter Holders. In: Cohen BS, McCammon CS Jr., eds. *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, pp. 281-314.

Martin SB Jr., Moyer ES [2000]. Electrostatic respirator filter media: filter efficiency and most penetrating particle size effects. *Appl Occup Environ Hyg* 15(8):609-617.

NIOSH [2003]. NIOSH manual of analytical methods (NMAM). 4th ed., 3rd supplement. Schlecht PC, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication 2003-154 [<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/>].

NIOSH [2014]. NIOSH manual of analytical methods (NMAM). 5th ed. Ashley K, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2014-151 [<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>].

Raynor PC, Leith D, Lee KW, Mukund R [2011]. Sampling and analysis using filters. In: Kulkarni P, Baron PA, Willeke K, eds. *Aerosol measurement : principles, techniques, and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, pp. 107-128.

Soo J-C, Monaghan K, Lee T, Kashon M, Harper M [2016]. Air sampling filtration media: Collection efficiency for respirable size-selective sampling. *Aerosol Sci Technol* 50(1):76-87.

Wang J, Tronville P [2014]. Toward standardized test methods to determine the effectiveness of filtration media against airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 16(6):1-33.

فصل دوم

سنجش الیاف

نکات: Paul A. Baron, Ph.D., NIOSH

اقتباس شده از Baron [2001]

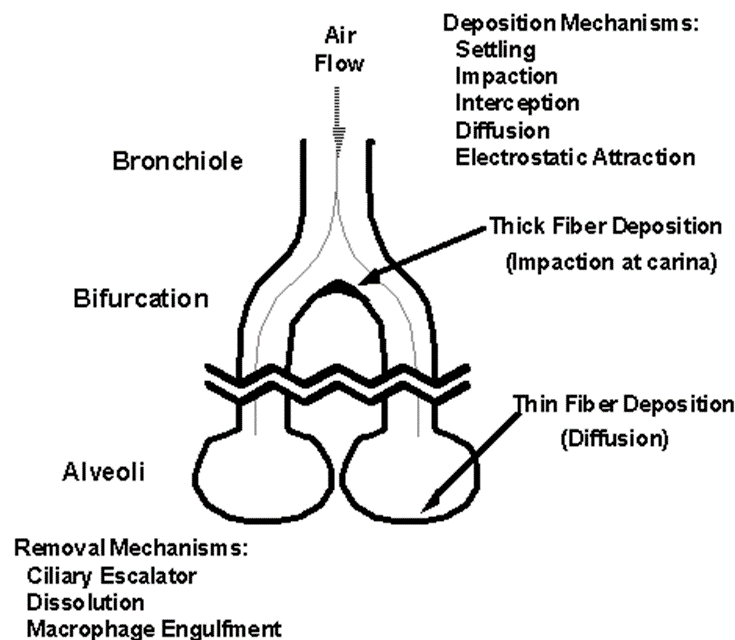
تیم "روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز آلاینده‌های شیمیایی محیط کار" از Chen Wang، Joe Fernback و Alan Dozier برای بررسی دقیق این فصل تشکر می‌کند.

۱. مقدمه

در سال های اخیر، بیماری های مرتبط با الیاف، انگیزه زیادی برای تحقیقات در زمینه آن ها را فراهم کرده اند. آزیست نوعی لیف است که بیشتر با بیماری ها مرتبط بوده است. "آزیست" یک اصطلاح تجاری است که به اشکال لیفی چندین ماده معدنی که برای اهداف مشابه استفاده می شوند، اطلاق می شود و شامل کریزوتایل، آموزیت، کروسیدولیت و اشکال لیفی ترمولایت، آنتوفیلیت و اکتینولیت است. سه بیماری اولیه مرتبط با مواجهه با آزیست عبارتند از آزیستوزیس، که نتیجه التهاب و تشکیل کلاژن در بافت ریه است؛ سرطان ریه؛ و مزوتلیوما، که شکل نادری از سرطان است که با پوشش اطراف ریه ها مرتبط است. نظریه اخیر که سمیت الیاف را توصیف می کند نشان می دهد که دوز، ابعاد و ماندگاری لیف در مایع ریه، سه عامل اصلی تعیین کننده سمیت آن هستند [Lippmann 1990].

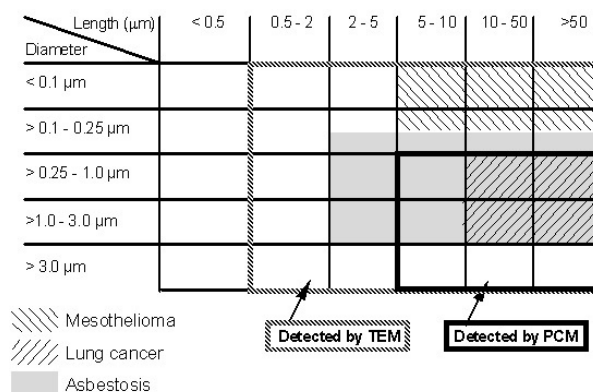
دوز، یا تعداد فیبرهای ته نشین شده در ریه ها، عامل مهم و واضحی در تعیین احتمال بیماری است. هم قطر و هم طول لیف در رسوب آن ها در ریه ها و مدت زمان احتمالی ماندگاری آن ها در ریه ها مهم هستند. شکل ۱، برخی از عوامل تعیین کننده در رسوب و پاکسازی الیاف در ریه ها را نشان می دهد. تصور می شود که طول لیف مهم است؛ زیرا ماکروفاژهایی که معمولاً ذرات را از ریه ها پاکسازی می کنند، نمی توانند الیافی با طول های بزرگ تر از قطر خودشان را بلعند.

بنابراین، لیف های بلندتر به احتمال زیاد برای مدت طولانی در ریه ها باقی می مانند. ماکروفاژها در طی فرآیند تلاش برای بلعیدن الیاف و آزاد کردن سیتوکین های التهابی و سایر مواد شیمیایی در ریه ها، می میرند [Blake et al. 1997]. به نظر می رسد این موضوع و سایر برهم کنش های سلولی با الیاف، باعث ایجاد کلاژن در ریه ها می شود که به عنوان فیبروزیس یا آزیستوزیس شناخته می شود و در یک دوره طولانی تر باعث ایجاد سرطان نیز می شود. قطر لیف نیز مهم است؛ زیرا رفتار آیرودینامیکی لیف نشان می دهد که تنها الیاف با قطر کوچک احتمالاً به راه های هوایی ریه ها (آلوئول ها) می رسند و در آن رسوب می کنند. هرچه قطر لیف کوچکتر باشد، احتمال رسیدن آن به منطقه تبادل گاز بیشتر است. در نهایت، الیافی که در طی چند هفته یا چند ماه در مایع ریه حل می شوند، مانند الیاف خاص شیشه ای، نسبت به الیاف نامحلول تر سمیت کمتری دارند. همچنین تصور می شود که خواص سطحی الیاف بر سمیت آنها تأثیر دارد. آزیست یکی از مواد سمی است که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است و سمپوزیوم های زیادی به بررسی رفتار آن در بدن انسان و حیوانات اختصاص داده شده است [Selikoff and Lee 1978; Rajhans and Sullivan 1981; WHO 1986; ATSDR 1990; Dement 1990].



شکل ۴: طرح کلی مکانیسم هایی که بر رسوب و ماندگاری لیف در ریه ها تأثیر می گذارد. رسوب، به شکل پیچیده ای، به تمام پارامترهای مشخص شده بستگی دارد. با این حال، ذرات با قطر بزرگتر بیشتر تحت تأثیر ته نشینی گرانشی، برخورد و رهگیری (interception) قرار می گیرند و در نتیجه، بیشتر در دستگاه تنفسی رسوب می کنند. نقاط زینی یا کاریناها (saddle points, or carinae) در درخت تنفسی منشعب، اغلب نقطه کانونی برای رسوب الیاف با قطر بزرگتر هستند. ذرات با قطر کوچکتر بیشتر تحت تأثیر انتشار قرار می گیرند و می توانند در مجاری هوایی کوچکتر و منطقه تبادل گاز (آلوئول ها) جمع شوند. حذف ذرات از ریه ها در درجه اول تحت تأثیر مؤثری است که مناطق غیرتبادل گاز ریه ها را پوشش می دهند. مؤثرها مخاط تولید شده در ریه ها و ذرات محبوس شده در آن را در طول چند ساعت تا چند روز از ریه خارج کرده و وارد دستگاه گوارش می کنند. برخی از فیبرها به اندازه ای در مایع ریه محلول هستند که می توانند در عرض چند ماه ناپدید شوند. در نهایت، گلبول های سفید خون یا ماکروفاژها در مناطق تبادل گاز پاره می زنند و ذرات ته نشین شده در آنجا را، به منظور حذف از طریق سیستم لنفاوی، می بلعند. ماکروفاژهای انسانی تقریباً ۱۷ میکرومتر قطر دارند و فقط می توانند ذرات کوچکتر از این اندازه را بلعند. بنابراین، الیاف نازک احتمالاً در ناحیه تبادل گاز رسوب می کنند و از این میان، الیاف بلند نامحلول می توانند به طور نامحدود در ریه ها باقی بمانند.

تا اواخر دهه ۱۹۶۰، چندین تکنیک برای اندازه گیری آربست مورد استفاده قرار می گرفت [Rajhans and Sullivan 1981]. پیش از آن، به طور گسترده تشخیص داده نشده بود که ماهیت لیفی آربست ارتباط نزدیکی با سمیت آن دارد؛ لذا بسیاری از تکنیک ها شامل جمع آوری ذرات معلق در هوا و شمارش تمام ذرات بزرگ توسط میکروسکوپ نوری، با بزرگنمایی کم، بود. رسوب دهنده های حرارتی، ایمپکتورها (کانیمتر)، ایمپینجرها و رسوب دهنده های الکترواستاتیک همگی برای نمونه برداری از آربست استفاده می شدند. در این دوره اولیه، شاید نخستین تکنیک که در ایالات متحده و بریتانیا مورد استفاده قرار گرفت، استفاده از ایمپینجر مایع باشد. در این روش، ذرات گرد و غبار با قطر آیرودینامیکی حدود یک میکرومتر با دبی ۲٫۷ لیتر در دقیقه نمونه برداری شده و به درون یک مخزن مایع وارد شده و با مایع برخورد می کنند [Rajhans and Sullivan 1981]. پس از نمونه برداری، مقداری از مایع روی لام در یک سلول مخصوص قرار داده می شود، ذرات بزرگتر از پنج میکرومتر شمارش شده و نتایج بر حسب میلیون ها ذره در فوت مکعب گزارش می شوند. ناراضیتی از این روش، ناشی از عدم همبستگی بین غلظت ذرات اندازه گیری شده و بیماری در محل کار بود. [پس از آن]، شاخص های مواجهه مختلفی توسعه یافته اند که تلاش می کنند بخشی از توزیع اندازه لیف را با اثرات سمی آن مرتبط کنند. شاخص های مناسب برای هر یک از بیماری های مرتبط با آربست، به عنوان تابعی از طول و قطر فیبر (شکل دو)، توسط Lippmann پیشنهاد شده است [Lippmann 1988].



شکل ۵: مقایسه محدوده اندازه پیشنهادی الیاف آزبست که باعث بیماری‌های خاص می‌شوند در مقایسه با اندازه‌های الیاف شناسایی شده با استفاده از تکنیک‌های TEM و PCM. احتمال بروز سرطان ریه و مزوتلیوما در سطوح فعلی شغلی و محیطی بیشتر از آزمون‌های PCM می‌تواند تنها بخشی از توزیع کلی الیاف را پوشش دهد. PCM به عنوان شاخص مواجهه کل استفاده می‌شود. TEM می‌تواند کل محدوده اندازه را پوشش دهد، اما اکثر روش‌ها، از طریق انتخاب قواعد بزرگنمایی و شمارش، بر یک محدوده اندازه تأکید می‌کنند.

۲. ابعاد الیاف

الیاف ذراتی هستند که یک بعدشان به طور قابل توجهی بزرگتر از دو بعد دیگر آن‌ها است. الیاف اغلب بر اساس نسبت ابعادشان - یعنی نسبت بعد بزرگ به یکی از ابعاد کوچک - مشخص یا انتخاب می‌شوند. اگر معیار دیگری در نظر گرفته نشود، موادی که معمولاً لیفی در نظر گرفته نمی‌شوند ممکن است دارای کسری از ذرات باشند که معیارهای لیف بودن را دارند. توزیع ابعاد الیاف در یک نمونه معمولاً با فرض یک هندسه استوانه‌ای (یعنی دو بعد کوچک یکسان) برای آن‌ها و اندازه‌گیری طول و قطر چند لیف جداگانه، مشخص می‌شود. توزیع‌های اندازه الیاف موجود در هوا که با آسیاب کردن مواد بالک یا با رهاسازی مکانیکی ذرات در هوا ایجاد می‌شوند، اغلب منجر به توزیع لگ‌نرمال دو بعدی (دو متغیره) می‌شود. چنین توزیعی با پنج پارامتر مشخص می‌شود: طول متوسط هندسی، میانگین هندسی قطر، طول و قطر انحرافات استاندارد هندسی و یک اصطلاح همبستگی که طول را به قطر مرتبط می‌کند [Schneider et al. 1983]. علاوه بر این، چندین پارامتر دیگر که تابعی از طول و قطر هستند، مانند قطر آیرودینامیکی، نیز می‌توانند با توزیع لگ‌نرمال مشخص شوند [Cheng 1986].

اغلب در مباحث مربوط به الیاف فرض بر این است که الیاف ذراتی هستند که می‌توانند به آسانی با چندین پارامتر، همانطور که در بالا نشان داده شد، تعریف شوند. با این حال، توصیف بسیاری از ذرات دنیای واقعی چندان ساده نیست. در واقع، ویژگی‌های دقیق بسیاری از الیاف می‌تواند به شناسایی آنها کمک کند [McCrone 1980]. الیاف اغلب منحنی‌شکل هستند، انتهای باز دارند، یا به طرق دیگر با شکل استوانه‌ای متفاوت هستند. ماده معدنی آزبست از فیبریل‌هایی (با قطر حدود ۰,۰۳ میکرومتر) تشکیل شده است که در کنار هم قرار گرفته‌اند. این ساختار فیبریلار مشخصه کانی‌های آزبستی‌شکل است. هنگامی که ماده معدنی به صورت مکانیکی شکسته می‌شود، الیاف حاصل معمولاً دسته‌هایی از فیبریل هستند. انتهای الیاف می‌توانند از هم جدا شوند، با دسته‌های کوچکتر یا لیف‌های منفرد که از هم جدا شده‌اند، اما همچنان بخشی از لیف باشند. الیاف می‌توانند با چسبیدن سایر ذرات گرد و غبار آلوده شوند و ساختار پیچیده‌ای ایجاد کنند که رفتار آیرودینامیکی آن با الیاف استوانه‌ای مطابقت ندارد. پیچیدگی اشکال الیاف بر تمام تکنیک‌های اندازه‌گیری و جداسازی که در زیر توضیح داده شده است تأثیر می‌گذارد و اغلب مقایسه یک روش با روش دیگر را دشوار می‌کند.

علاوه بر الیاف آزیست، انواع بسیاری از مواد لیفی وجود دارد که برای مقاصد تجاری تولید می شوند. آن ها شامل فایبرگلاس، پشم معدنی، الیاف سرامیکی نسوز، چوب و سایر الیاف گیاهی و الیاف آلی مصنوعی هستند. اکثر این الیاف قطر بزرگتر از الیاف آزیست دارند. از سوی دیگر، نانولوله های کربنی (CNTs) (قطر کمتر از ۰,۰۰۵ میلی متر) اخیراً در مقادیر کم، در مقیاس کوچک تجاری، تولید شده اند و به دلیل استحکام کششی بالا، رسانایی بالا و سایر خواص ویژه، نویدبخش یک ماده تجاری خوب هستند [Liu et al. 1998]. بر خلاف الیاف آزیست که طول ها و قطرهای مجزا دارند (یعنی نسبت ابعاد)، CNT ها عمدتاً به صورت کلوخه های ذرات درهم تنیده هستند و ممکن است حاوی مقادیر متفاوتی کربن بی شکل و فلز کاتالیزور باقیمانده باشند. پیچیدگی و تنوع ساختارها، شمارش ذرات CNT را به یک چالش تبدیل کرده است. تکنیک های اندازه گیری باید متناسب با توزیع اندازه و خواص فیزیکوشیمیایی این مواد باشند.

این بررسی در درجه اول به اندازه گیری الیاف در هوا مربوط می شود. چندین تکنیک وجود دارد که غلظت آزیست و سایر الیاف بالکی را بررسی می کند [Beard and Rook 2001]. یکی از این روش های بالک، میکروسکوپ فازکنتراست، که در زیر مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۳. شمارش با میکروسکوپ نوری فازکنتراست (PCM)

همانطور که بیماری های ناشی از آزیست در دهه ۱۹۶۰ به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفت، استفاده از فیلتر غشایی مبتنی بر سلولز، برای نمونه برداری از آزیست، در ترکیب با میکروسکوپ نوری فازکنتراست با بزرگنمایی بالا (PCM)، برای شمارش الیاف نیز مورد توجه قرار گرفت. این تکنیک شامل جمع آوری الیاف به طور یکنواخت بر روی سطح فیلتر استر سلولزی، قرار دادن تمام فیلتر یا قسمتی از آن بر روی یک اسلاید میکروسکوپ و شفاف کردن آن و مشاهده الیاف در نمونه با بزرگنمایی بالای (X۴۵۰) یک میکروسکوپ نوری فازکنتراست است. در طول سال ها، بسیاری از محققان تلاش کرده اند تا روش PCM را بهبود بخشند و استاندارد کنند. یکی از محققین به نام Walton، در یک بررسی، جنبه های بسیاری از این تکنیک را مورد بحث قرار داده است [Walton 1982]. تنوع بالای نتایج آنالیز و وابستگی روش به مهارت اپراتور، بهبود روش و تحقیق را دشوار کرده است. روش PCM همه الیاف را اندازه گیری نمی کند. معمولاً فقط الیاف با قطرهای بیشتر از ۰,۲۵ میکرومتر قابل مشاهده و شمارش هستند و فقط آنهایی که طول بیشتر از ۵ میکرومتر دارند، بر اساس پروتکل، شمارش می شوند. بنابراین، روش PCM تنها یک شاخص مواجهه است و از این فرض پیروی می کند که آنچه شناسایی می شود با الیافی که واقعاً باعث بیماری می شوند (شکل دو) همبستگی دارد. روش PCM امکان شناسایی (کیفی) الیاف آزیست را نمی دهد. زمانی که این روش در محیط هایی استفاده می شود که غلظتی از الیاف با کسر قابل توجه غیرآزیستی ممکن است وجود داشته باشند، این یک محدودیت مهم است. این را باید هنگام در نظر گرفتن برخی از پارامترهای مورد بحث در زیر، به خاطر داشت. هدف ارزیابی تغییرات در تکنیک PCM ممکن است به این بستگی داشته باشد که آیا سازگاری با آزمایشگاه های دیگر در یک کشور یا در سراسر جهان مهم تر از انجام اندازه گیری هایی است که بیشتر با اثرات سلامتی مرتبط هستند. تعدادی از عوامل موثر بر نتایج آنالیز بررسی شده اند، از جمله موارد زیر:

آ. پارامترهای مربوط به میکروسکوپ

۱) بزرگنمایی میکروسکوپ

سطح دقیق بزرگنمایی میکروسکوپ به طراحی میکروسکوپ بستگی دارد، اما اکثر روش های فعلی از بزرگنمایی کل (X۴۵۰ ±۱۰) در صد) استفاده می کنند. Pang و همکارانش بزرگنمایی X۱۲۵۰ را برای بهبود قابلیت تشخیص الیاف مورد بررسی قرار دادند، اما

این کار در هیچ روش منتشرشده‌ای اتخاذ نشده است [Pang et al. 1989]. Pang همچنین تأثیر استفاده از بزرگنمایی کمتر ($\times 400$) را بررسی کرد و دریافت که تعداد آزیست کریزوتایل شمارش شده با این بزرگنمایی، تا ۲۵ درصد کمتر از حالت معمول بود، اما در تعداد الیاف آموزیت تأثیری نداشت [Pang 2000].

(۲) اپتیک‌های فاز کنتراست

این تکنیک افزایش کنتراست امکان تشخیص الیاف آزیست به قطر ۰,۲۵ میکرومتر برای کریزوتایل و حدود ۰,۱۵ میکرومتر برای آمفیبول‌ها را فراهم می‌کند. سایر تکنیک‌ها مانند میکروسکوپ میدان تاریک ممکن است قابلیت تشخیص بهتری را ارائه دهند، اما ذرات زمینه‌ای غیر فیبری را نیز افزایش دهند.

(۳) اسلاید آزمایشی برای بررسی اپتیک

یک اسلاید آزمایشی ایجاد شد تا امکان بررسی تراز و بزرگنمایی مناسب در میکروسکوپ را فراهم کند [LeGuen et al. 1984]. این کار یک سطح معقول از هماهنگی در راه اندازی و عملکرد میکروسکوپ، از جمله درک بصری اپراتور را تضمین می‌کند. تنظیم نادرست می‌تواند قابلیت تشخیص الیاف را کاهش دهد. همچنین مواردی وجود داشته است که اپتیک "خیلی خوب" بوده و نتایج بالاتر از تعداد مرجع به دست آمده است.

(۴) منطقه شمارش در میدان میکروسکوپ

برخی از اندازه‌گیری‌های اولیه با میکروسکوپ فاز کنتراست با استفاده از یک گرتیکول مستطیلی برای تعیین ناحیه شمارش انجام می‌شود، در حالی که برخی دیگر با استفاده از کل ناحیه مشاهده میکروسکوپ انجام می‌شود. مشخص شد که نواحی بزرگ‌تر مشاهده، منجر به شمارش تعداد کمتری می‌شود، بنابراین گرتیکول والتون-بکت [Walton and Beckett 1977] ساخته شد که به طور اسمی یک ناحیه شمارش با قطر ۱۰۰ میکرومتر را ارائه می‌دهد (منطقه با دقت بیشتری برای هر میکروسکوپ کالیبره شده است) و در تمام روش‌های فعلی گنجانده شده است.

ب. تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه

(۱) نوع فیلتر

تقریباً تمام اندازه‌گیری‌ها با استفاده از فیلترهای استر سلولز مخلوط (MCE) با اندازه منافذ (پورسایز) ۰,۸ میکرومتر انجام می‌شود. هنگام نمونه‌برداری از غلظت‌های پایین، برخی از اندازه‌گیری‌ها با استفاده از فیلترها با پورسایز ۱,۲ میکرومتری انجام می‌شوند تا جریان بالاتری را از فیلتر عبور دهند. فیلترهای با اندازه منافذ کوچکتر برای اطمینان از اینکه الیاف تا حد امکان نزدیک سطح فیلترها ته‌نشین شوند، استفاده می‌شود. این باعث می‌شود که الیاف در یک صفحه ته‌نشین شوند، به طوری که می‌توان آنها را به راحتی با حداقل تغییر تمرکز در طول شمارش فیبر، مشاهده کرد. فیلترهای با اندازه منافذ کوچکتر از ۰,۸ میکرومتر، فقط با پمپ‌های خطی استفاده می‌شوند، زیرا قدرت مکشی که در پمپ‌های نمونه‌برداری فردی وجود دارد، محدود است.

(۲) انتخاب مایع برای شفاف‌سازی فیلتر

مایعی بر روی فیلتر قرار می‌گیرد که ضریب شکست آن با ضریب شکست فیلتر مطابقت دارد، اما تا حد امکان از ضریب شکست الیاف جمع‌آوری شده روی فیلتر فاصله دارد. Rooker و همکاران نشان دادند که تفاوت ضریب شکست بین فیلتر شفاف شده و الیاف

به طور مستقیم به قابلیت تشخیص الیاف با قطر کوچک مرتبط است. یک محلول ویسکوز از دی متیل فتالات و دی اتیل اگزالات مخلوط با مواد فیلتر سلولز معمولاً در دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ استفاده می شد. با این حال، به یک نمونه دائمی منجر نشد، چراکه باعث می شد کریستالیزه شدن پایه و حرکت الیاف، اغلب چند روز پس از آماده سازی نمونه، اتفاق بیافتد. اسلایدهای دائمی برای اهداف تضمین کیفیت مورد نیاز بود و تکنیک آماده سازی نمونه نیز کند بود و نیاز به مهارت داشت. یک تکنیک شفاف سازی سریع فیلتر مبتنی بر استون توسعه یافته است که می تواند با خیال راحت در فیلد مورد استفاده قرار گیرد [Baron and Pickford 1986]. پس از شفاف سازی، فیلترها با تری استین پوشانده شدند تا الیاف را احاطه کنند. این کار منجر به ایجاد نمونه ای با طول عمر طولانی تر (معمولاً از ماه ها تا سال ها) شد و در حال حاضر برای اکثر روش ها اختصاصی شده است. تکنیک دیگر از رزینی به نام Euparal برای احاطه کردن الیاف استفاده می کند و منجر به آماده سازی دائمی اسلاید می شود [Ogden et al. 1986].

(۳) بارگذاری فیلتر

تعداد الیاف روی فیلتر معمولاً در محدوده بارگذاری مشخصی تعیین می شود تا از شمارش ثابت اطمینان حاصل شود. Cherrie و همکاران با استفاده از تکنیک رقت سریالی نشان دادند که راندمان شمارش تابعی از غلظت الیاف روی فیلتر است [Cherrie et al. 1986]. در بارهای بسیار کم فیلتر (کمتر از ۱۰۰ فیبر بر میلی متر مربع) تمایل به شمارش بالا، نسبت به محدوده متوسط غلظت ها (۱۰۰-۱۳۰۰ فیبر در میلی متر مربع)، وجود داشت، که در آن شمارش تابع خطی بارگذاری بود. این "شمارش بیش از حد" ظاهراً به دلیل دید بیشتر الیاف در یک میدان بینایی تمیز بود. این اثر هم برای شمارنده های انسانی و هم برای یک سیستم آنالیز تصویر مورد بررسی قرار گرفت. در بارهای فیلتر بالا (بیشتر از ۱۳۰۰ فیبر بر میلی متر مربع)، کم شماری به دلیل همپوشانی الیاف با یکدیگر و با ذرات غیرلیفی، رخ داد. اکثر روش های منتشر شده نشان می دهند که شمارش بهینه در محدوده ۱۰۰-۱۳۰۰ فیبر بر میلی متر مربع رخ می دهد، در حالی که برخی روش ها محدوده را به کمتر از ۶۵۰ فیبر در میلی متر مربع کاهش داده اند.

(۴) قوانین شمارش الیاف

قوانین اساسی شمارش لیف برای اکثر روش های فعلی نشان می دهد که یک لیف قابل شمارش باید بلندتر از ۵ میکرومتر، باریکتر از ۳ میکرومتر و دارای نسبت ابعادی بیشتر از ۳:۱ باشد. این قوانین به این دلیل انتخاب شدند که تشخیص فیبرهای کوتاه تر توسط میکروسکوپ نوری دشوار بود و نسبت ابعاد ۳:۱ برای تمایز بین ذرات فیبری و غیر فیبری در محیط های شغلی استفاده شد. در مورد این قوانین بحث و جدل زیادی وجود داشته است. استفاده از یک قطع فیبر طولانی تر، به عنوان مثال، ۱۵-۲۰ میکرومتر، بر اساس دو استدلال جداگانه پیشنهاد شده است: اول اینکه اکثر الیاف آزبست نسبتاً بلند و نازک هستند (با نسبت ابعادی بالا) و قطع فیبر طولانی تر برای الیافی که واقعاً آزبست هستند، طبق تعاریف کانی شناسی، تمایز بهتری ایجاد می کند [Wylie 1979]؛ و دوم اینکه فیبرهایی که وارد ریه می شوند، اگر کوتاه تر از حدود ۱۵ میکرومتر باشند، به راحتی توسط ماکروفاژها پاکسازی می شوند [Blake et al. 1997]. فیبرهای بلندتر نمی توانند به راحتی توسط ماکروفاژها بلعیده شوند، بنابراین برای مدت طولانی در ریه ها باقی می ماند و باعث فیبروز می شوند.

معیار نسبت ابعاد نیز مورد تردید قرار گرفته است؛ زیرا بسیاری از ذرات غیر آزبست دارای شکلی هایی هستند که شامل ذراتی با نسبت ابعادی بیشتر از ۳:۱ است. از آنجایی که آزبست و سایر مواد معدنی اغلب حاوی ذرات تک بلوری (single crystal) هستند که معمولاً آزبستی شکل نیستند، استدلال شده است که این تک بلورها یا قطعات صفحه ای شکل نباید شمارش شوند. با این حال، اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA) از حداقل نسبت ابعاد ۳:۱ حمایت کرده است. مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH) خاطرنشان کرده است که به دلیل دشواری زیاد در تشخیص اینکه آیا ذرات با نسبت ابعاد بالا، قطعات صفحه ای شکل هستند یا الیاف

آزبستی شکل، همه این ذرات باید شمارش شوند. چراکه ذرات با نسبت ابعادی بالا ممکن است باعث بیماری شوند، چه آزبستی باشند و چه نباشند.

جنبه های دیگر شمارش الیاف، از جمله نحوه شمارش اشکال غیراستاندارد الیاف، الیاف دارای همپوشانی، ذرات فشرده روی الیاف و دسته های الیاف، مورد بررسی قرار گرفته است. هر یک از این عوامل می تواند تأثیر قابل توجهی در شمارش نهایی داشته باشد. Cowie و Crawford تأثیر برخی از این عوامل را بررسی کردند و تخمین زدند که بیشتر آنها در شمارش نهایی در حدود ۲۰ درصد تفاوت ایجاد می کنند [Cowie and Crawford 1982]. بسیاری از روش هایی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می گیرند، تفاوت های جزئی در تفسیرشان از شمارش الیاف دارند و بنابراین می توانند به تغییر نتایج بین کشورها و سازمان ها بیانجامند.

روش NIOSH 7400 شامل دو مجموعه از قوانین شمارش A و B است. قوانین A برای آزبست استفاده می شود و با قوانین شمارش در روش های قبلی NIOSH سازگار است. قوانین A برای شمارش آزبست توسط OSHA نیز مورد نیاز است. قوانین A محدودیت بالاترین قطر برای شمارش الیاف را ندارند. قوانین B به عنوان جایگزینی برای قوانین A معرفی شدند، زمانی که Cowie و Crawford دریافتند که این قوانین با شمارش PCM های قبلی به بهترین شکل مطابقت دارند، و حتی صحت آن بهبود یافته است [Cowie and Crawford 1982]. قوانین B به طور غیررسمی برای استفاده با الیافی غیرآزبستی پذیرفته شده اند؛ زیرا این قوانین شامل حد بالای قطر ۳ میکرومتر است. این حد بالاترین قطر، به طور قابل توجهی شمارش الیاف با قطر معمولی، مانند شیشه و سلولز، را کاهش می دهد که بعید است در ریه ها رسوب کنند [Breyse et al. 1999].

ج. طرح های تضمین کیفیت

(۱) باز شماری نمونه

اکثر روش ها به شمارنده های جداگانه نیاز دارند که حدود ۱۰ درصد از نمونه های میدانی را باز شماری کنند تا از انسجام روش های شمارش اطمینان حاصل کنند و در مورد نمونه های مشکل دار به آنالیزکننده هشدار دهند. همچنین توصیه می شود که شمارنده ها نمونه هایی داشته باشند که به طور روتین باز شماری شوند تا از شمارش منسجم در آزمایشگاه در طول زمان اطمینان حاصل شود.

یکی از مشکلات در آنالیز خطاهای آنالیزکننده در طول شمارش PCM این است که پس از پایان شمارش یک اسلاید توسط آنالیزکننده، جابجایی فیلدهای جداگانه دشوار است. تفاوت در شمارش بین آنالیزکننده ها اغلب به تغییرات محلی در بارگذاری روی فیلتر نسبت داده شده است. توسعه یک پوشش اسلاید بوسیله Pang که مناطق شمارش را روی نمونه تعریف می کند، این مشکل را حل می کند [Pang 2000]. نواحی روی پوشش با لایه نازکی از طلا و پلاتین و با استفاده از شبکه میکروسکوپ الکترونی به عنوان ماسک، با خلاء پوشانده شده اند. با این کار نواحی مشخصی روی ورقه پوششی باقی می ماند که می توان آن ها را با علامت های شاخص شبکه جای گذاری کرد. بنابراین، فیلدهای خاص در یک نمونه را می توان به راحتی پیدا کرد. با استفاده از این رویکرد، مکان، جهت و شکل هر فیبر را می توان یادداشت کرد و تفاوت در تعداد را می توان لیف-به-لیف تطبیق داد. پوشش ها برای مطالعه دقت شمارش فیبر با مقایسه شمارش معمول فیلدهای مشخص شده با شمارش های مورد توافق گروهی از شمارنده های ذی صلاح استفاده شده اند. مشخص شد که خطاهای اصلی برای نمونه های الیاف کریزوتایل به دلیل الیاف از دست رفته نزدیک به حد دید است، در حالی که خطاهای اصلی برای نمونه های الیاف آموزیت ناشی از اندازه گیری نادرست طول الیاف نزدیک به حد پنج میکرومتر است. بنابراین، نمونه های کریزوتایل معمولاً کم شمارش می شدند (تورش منفی)، در حالی که نمونه های آموزیت تغییرپذیری را با شمارنده های منفرد بالا یا پایین افزایش دادند. هر دوی این خطاها را می توان با آموزش دادن به شمارنده ها، با استفاده از اسلایدهای مرجع از پیش شمارش شده تهیه شده با استفاده از پوشش های Pang، کاهش داد [Pang 2000] (Omega Specialty).

(Instrument Co. Chelmsford MA). علاوه بر این، از این اسلایدهای مرجع می توان به طور معمول برای اطمینان از ثبات در شمارش استفاده کرد. این پوشش ها یا نسخه های اصلاح شده، گام بزرگی در آموزش آنالیزکننده ها و شاید برای بهبود طرح های تضمین کیفیت هستند.

۲) تبادل بین آزمایشگاهی نمونه

Crawford و همکاران دریافتند که استفاده از برنامه های تبادل نمونه در حصول اطمینان از توافق بین آزمایشگاه ها مهم تر از شباهت در جزئیات قوانین شمارش است [Crawford et al. 1982]. بنابراین، تبادل نمونه های میدانی بین آزمایشگاه ها معمولاً برای بهبود انسجام شمارش انجام می شود. چندین تکنیک تضمین کیفیت برای شمارش الیاف آزبست توسط Abell و همکاران شرح داده شده است [Abell et al. 1989]. برای برآورده کردن الزامات روش ۷۴۰۰ برای تبادل نمونه بین آزمایشگاهی، Tombes و Calpin یک رویکرد ساده را با استفاده از آزمون های آماری مناسب توصیف کرده اند [Tombes and Calpin 2002].

۳) نمونه های بررسی کیفیت

به منظور دستیابی به توافق بین آزمایشگاه های داخل یک کشور یا در سطح بین المللی، چندین برنامه، نمونه های یکسان را به آزمایشگاه های شرکت کننده ارسال می کنند تا عملکرد نسبی آنها را ارزیابی کنند [Schlecht and Shulman 1986; Kauffer 1989; Crawford et al. 1992; Arroyo and Rojo 1998]. این برنامه ها بازخوردی را فراهم می کنند، که اغلب به اعتبار آزمایشگاهی مرتبط است، که انگیزه ای برای آزمایشگاه ها فراهم می کند تا اطمینان حاصل کنند که عملکرد آنها مشابه عملکرد آزمایشگاه های دیگر است.

د. تجزیه و تحلیل کیفی الیاف

علاوه بر شمارش ساده الیاف، تکنیک هایی برای ارائه حداقل شناسایی آزمایشی نوع الیاف وجود دارد. استفاده از این تکنیک ها معمولاً شمارش افتراقی (differential counting) نامیده می شود. از شکل فیبر می توان برای محدود کردن نوع فیبر شمارش شده استفاده کرد. به عنوان مثال، الیاف شیشه نسبت به الیاف کریزوتایل مستقیم تر و دارای اضلاع صاف تر هستند. از تکنیک های نور پلاریزه نیز می توان برای شناسایی الیاف با قطر بزرگتر (بزرگتر از یک میکرومتر) استفاده کرد. این روش ها بر اساس خواص نوری مواد از جمله ضریب شکست و کریستالینیت هستند. این تکنیک ها می توانند شناسایی کاملاً مثبتی را برای حضور انواع خاصی از الیاف ارائه دهند، اما کاربرد آن ها محدود به الیاف موجود در هوا محدود است زیرا فقط برای الیاف با قطر بزرگتر عمل می کنند. این تکنیک ها اغلب در آنالیز مواد بالک استفاده می شوند [NIOSH 1994a]. برای اینکه نتایج بین آزمایشگاه ها منسجم باشد، استفاده از تکنیک های شناسایی در گزارش شمارش فیبر با استفاده از روش ۷۴۰۰ مجاز نیست. سردرگمی قابل توجهی در گذشته توسط برخی آزمایشگاه ها ایجاد می شد؛ چراکه از برخی از این تکنیک های شناسایی برای تغییر روش شمارش و سپس در نتایج نهایی استفاده می کردند.

چندین روش شمارش الیاف مبتنی بر PCM توسط سازمان های ملی [NHMRC 1976; HSE 1990] و بین المللی [Asbestos International Association 1979; WHO 1997] منتشر شده است. اکثر کشورها روش هایی بسیار شبیه به روش هایی دارند که در اینجا به آنها اشاره شده است.

ه. حجم نمونه برداری برای کاربردهای کاهش آزبست

نمونه برداری برای آریست پس از کاهش، مستلزم انتخاب حجم نمونه برداری است تا بتوان اطمینان بالایی داشت که هوا استانداردهای غلظت قابل قبولی را دارد. در زیر نمونه ای از نحوه محاسبه این حجم نمونه آورده شده است. این رویکرد فرض می کند که فرد می خواهد پارامترهای نمونه گیری را انتخاب کند تا اطمینان حاصل کند که استاندارد مواجهه موردنظر (مانند NIOSH REL، OSHA PEL، استاندارد پاکسازی EPA) برآورده شده است.

اگر استاندارد مواجهه موردنظر شامل پایش پاکسازی (clearance monitoring) باشد، برای انجام این محاسبات باید چندین فاکتور ایجاد شود. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) استفاده از PCM را برای برخی از برنامه های پایش پاکسازی مجاز می داند و مشخص می کند که سطح ۰,۰۱ لیف در میلی لیتر رعایت شود. در صفحه خلاصه روش، روش ۷۴۰۰ نشان می دهد که حد تشخیص (LOD) برای آنالیز PCM ۵,۵ لیف در ۱۰۰ فیلد است. این بر اساس تنوع درون آزمایشگاهی است. تفاوت عمده روش ۷۴۰۰ با سایر روش های آنالیز در کتابچه راهنمای روش های آنالیز NIOSH (NMAM) این است که هیچ روش مرجعی برای روش ۷۴۰۰ وجود ندارد. بنابراین، میانگین اجماع، مقدار "واقعی" است و نتایج بین آزمایشگاهی به طور موثر دقت روش را تعریف می کند. تحت عنوان "ارزیابی روش، ب. مقایسه بین آزمایشگاهی"، روش ۷۴۰۰ ابزاری برای محاسبه محدودیت های اطمینان در یک نتیجه آنالیز منفرد ارائه می دهد (معادلات سه و چهار). از معادله سه، تنوع بین آزمایشگاهی در LOD به گونه ای است که حد اطمینان بالای ۹۵ درصد در یک مقدار اندازه گیری شده، ۳۰۰ درصد بیشتر از (یا ۴ برابر) مقدار اندازه گیری شده است.

با استفاده از حد اطمینان بالا، می توان از معادله بخش ۲۱ در روش ۷۴۰۰ برای تخمین حجم نمونه استفاده کرد.

$$\frac{\frac{\text{تعداد الیاف}}{\text{مساحت کل فیلتر}} * \frac{\text{مساحت 100 میدان}}{\text{حجم نمونه برداری}}}{4} = \frac{\text{سطح موردنظر}}{4}$$

با درج مقادیر مناسب، معادله تبدیل می شود به:

$$\frac{\frac{385 \text{ میلی متر مربع} * 5.5 \text{ لیف}}{0.785 \text{ میلی متر مربع}}}{4} = \frac{0.01 \text{ فیبر بر میلی لیتر}}{4}$$

با حل این معادله، برای حجم نمونه ۱۰۸۰ لیتر به دست می آید. این حداقل حجمی است که به یک نمونه اجازه می دهد تا با اطمینان ۹۵ درصد مطابقت با حد ۰,۰۱ لیف بر میلی لیتر را نشان دهد. این مستلزم آن است که نمونه نتیجه کمتر یا مساوی با LOD یا ۵,۵ لیف در هر ۱۰۰ میدان بدهد. شمارش لیف بیشتر، ممکن است همچنان نشان دهد که غلظت به سطح هدف می رسد، اما نه با همان سطح اطمینان. این احتمالاً یک تخمین محافظه کارانه از غلظت است و علاوه بر این از انطباق با استاندارد اطمینان می دهد زیرا غلظت الیاف کم است و همانطور که در بالا نشان داده شد، بارگذاری لیف کم معمولاً بیش از حد برآورد می شود. با این حال، غلظت پس زمینه گرد و غبار غیرلیفی روی فیلتر نیز باید کم باشد تا اطمینان حاصل شود که الیاف پنهان نمی شوند.

م. سایر تکنیک ها

از آنجایی که شمارش الیاف توسط آنالیزکننده های انسانی باعث ایجاد تورش و تنوع نسبتاً بالایی می شود، چندین محقق تلاش کرده اند تا سیستم های شمارش خودکار را توسعه دهند. با افزایش قدرت کامپیوتر در ۲۵ سال اخیر، وسوسه انگیز است که فرض کنیم شمارش الیاف یک مشکل قابل حل است و تلاش های قابل توجهی نیز تاکنون برای توسعه چنین سیستمی انجام شده است. مهم ترین تلاش برای توسعه سیستم شمارش الیاف توسط دانشگاه منچستر و با همکاری اداره بهداشت و ایمنی در بریتانیا انجام شد [Kenny 1984]. برنامه آزیست منچستر (MAP) توانست توافق خوبی با شمارنده های انسانی برای انواع خاصی از نمونه ها داشته باشد. این برنامه برای چندین سال به عنوان یک آنالیزکننده مرجع برای برنامه های نمونه مرجع ایالات متحده و بریتانیا استفاده شد. در نهایت، MAP به عنوان مرجع حذف شد زیرا به اندازه کافی برای همه انواع نمونه ها سازگار نبود.

مشکلات اصلی آنالیز تصویر الیاف آزیست عبارتند از: پیچیدگی بسیاری از اشکال الیاف، از جمله دسته ها، کلوخه ها و الیاف تکه تکه - شده؛ الیاف اغلب به سطح تمرکز وارد و خارج می شوند؛ پس زمینه شامل بسیاری از ذرات و سایر اشکال غیرلیفی است؛ اپتیک های فازکنتراست هاله هایی را در اطراف ذرات موجود در نمونه ایجاد می کنند که می توانند به عنوان الیاف شناسایی شوند؛ و در نهایت، و شاید مهم تر از همه، کنتراست بین الیاف و پس زمینه ضعیف است و بسیاری از الیاف نزدیک به آستانه تشخیص هستند. ارزیابی برنامه MAP نشان داد که بخش قابل توجهی از الیاف به اشتباه به عنوان الیاف چندگانه شناسایی شدند، به هیچ وجه شناسایی نشدند و گروه هایی از ذرات فشرده (compact particles) یا لبه های ذرات بزرگ به عنوان الیاف شناسایی شدند.

Inoue و همکارانش اخیراً نرم افزار آنالیز تصویر را با استفاده از رایانه شخصی مبتنی بر ریزپردازنده (microprocessor-based PC) توسعه داده اند [Inoue et al. 1998]. آزمایشات اولیه نشان می دهد که تقریباً به خوبی شمارنده های انسانی کار می کند. Inoue همچنین میزان عملکرد شمارنده های انسانی و تحلیلگر تصویر را در تشخیص الیاف مشابه در یک نمونه ارزیابی کرد و دریافت که تنها حدود ۵۰ درصد الیاف به طور پیوسته توسط همه شمارنده ها شمارش می شوند، بنابراین سیستم آنالیز تصویر تقریباً به خوبی شمارنده های انسانی عمل می کند [Inoue et al. 1999]. آزمایش بیشتر سیستم آنالیز تصویر مورد نیاز است.

علاوه بر آنالیز تصویر، میکروسکوپ نوری را می توان با استفاده از رایانه شخصی ارتقاء داد تا برای مشاهده آسان تر تصویر، علامت گذاری و اندازه گیری ابعاد لیف و ثبت خودکار فیبر های شمارش شده بهتر عمل کند [Lundgren et al. 1995]. به نظر نمی رسد که این کار دقت شمارش را بهبود بخشد زیرا هنوز آنالیزکننده تصمیم می گیرد که کدام الیاف باید شمارش شوند.

۴. میکروسکوپ نور پلاریزه کننده (PLM) برای مواد بالک (اقتباس از بارون [۱۹۹۳])

در صورت پخش شدن مواد بالک، الیاف آزیست موجود در این مواد می توانند آزاد و در هوا منتقل شوند. به همین دلیل، اندازه گیری میزان آزیست نمونه های بالک مطلوب است. PLM اغلب برای تعیین درصد آزیست موجود در مواد بالک استفاده می شود. EPA در سند مربوط به مواد حاوی آزیست، ۱۹۸۷، مواد حاوی آزیست (ACM) را به عنوان مواد حاوی بیش از یک درصد آزیست با استفاده از روش PLM، که به طور موثر غلظت را بر اساس منطقه مشاهده شده تخمین می زند، تعریف کرده است. در مورد واحدهای درصد آزیست کمی سردرگمی وجود دارد. EPA در ابتدا نشان داد که حد برای ACM یک درصد جرم است [مواد حاوی آزیست، ۱۹۸۷]، اما به دلیل مشکلات در تعیین اصلاحات برای تفاوت در چگالی مواد و در تعیین حجم ذرات، حد به یک درصد بر اساس مساحت تغییر کرد؛ همانگونه که با روش PLM تعیین می شود [EPA 1990b]. OSHA هیچ واحدی برای درصد آزیست در مقررات خود مشخص نکرده است [OSHA 1994].

چندین تکنیک PLM برای شناسایی نوع الیاف و همچنین نیمه کمی کردن درصد مواد فیبری (معمولاً آزیست) در یک نمونه استفاده می شود [McCrone et al. 1978; Middleton 1979; Asbestos-containing materials, 1990; Perkins and

[Harvey 1993; NIOSH 1994a]. این تکنیک ها به شکل ذرات، ضریب شکست و سایر خواص نوری ذرات منفرد بستگی دارند. بسیاری از این تکنیک های PLM نیازمند مشاهده بصری رنگ در فیبر هستند و برای الیاف نازک تر از حدود یک میکرومتر کمتر قابل اعتماد هستند.

آ. نمونه برداری

چندین روش برای به دست آوردن نمونه های بالک نماینده ACM پیشنهاد شده است به نحوی که از قرار گرفتن غیر ضروری در معرض آئروسول آزمون جلوگیری می کند [EPA 1985a,b; Jankovic 1985]. نمونه برداری نماینده ای (Representative sampling) از مواد تجاری ACM اغلب مشکل ساز است. این مواد ممکن است، از نظر غلظت آزمون، بین مکان های نزدیک یکدیگر و حتی در اعماق مختلف همان مکان، به طور قابل توجهی متفاوت باشند. نمونه برداری از مکان های مختلف و نیز ترکیب نمونه ها، به بهبود احتمال به دست آوردن یک نمونه نماینده کمک می کند.

در حین برداشتن نمونه، مواد باید خیس یا مهر و موم شوند. برای به دست آوردن نمونه از عمق کامل مواد، می توان از یک دستگاه کرگیری یا مغزه گیری (coring) کوچک، مانند یک cork borer استفاده کرد. حداقل سه نمونه در هر ۱۰۰۰ فوت مربع ACM باید گرفته شود [مواد حاوی آزمون، ۱۹۸۷]. نمونه باید در یک ظرف محکم و در بسته قرار داده شود. در نهایت، ناحیه نمونه برداری شده باید ترمیم یا مهر و موم شود تا انتشار فیبر بیشتر به حداقل برسد.

نمونه برداری سطحی توسط چندین گروه پیشنهاد شده است، اما هیچ رابطه ای بین الیاف موجود در هوا و الیاف موجود بر روی سطوح وجود ندارد [Chatfield 2000]. بنابراین نمونه برداری از سطح برای الیاف توصیه نمی شود.

ب. آماده سازی نمونه برای آنالیز

آماده سازی نمونه برای آنالیز PLM شامل آسیاب کردن مواد تا محدوده بهینه اندازه ذرات (قطر ۱-۱۵ میکرومتر) و پراکندگی ذرات در مایعی با ضریب شکست معلوم روی یک لام شیشه ای است [Perkins and Harvey 1993]. یکنواختی اندازه ذرات در نمونه آماده شده بسیار مهم است. چند تکه بزرگ از مواد ممکن است حاوی آزمون بیشتری نسبت به صدها ذره بسیار کوچکتر باشند. مواد ترد (Friable material)، یعنی موادی که شکننده هستند یا می توان آنها را با دست خرد کرد، ممکن است به راحتی الیاف را آزاد کند و خطرناک تر در نظر گرفته می شوند. معمولاً آنالیز مواد ترد آسان تر از برخی ACM های دیگر، مانند کاشی های کف وینیل آزمون، هستند که ممکن است نیاز به انحلال یا خاکسترسدن مواد ماتریس داشته باشند تا الیاف جدا شده و در میکروسکوپ قابل مشاهده باشند. قبل و بعد از آماده سازی، نمونه با استریومیکروسکوپ با بزرگنمایی ۱۰-۱۰۰ برابر مشاهده می شود تا یکنواختی نمونه ارزیابی شود و مشاهده شود که آیا مواد لیفی وجود دارد یا خیر.

برخی از موادی که به علت تشابه یا پوشاندن الیاف در شناسایی دقیق الیاف اختلال ایجاد می کنند، می توانند با عملیات فیزیکی بر روی نمونه، حذف شوند. به عنوان مثال، مواد آلی، مانند الیاف سلولزی یا دوده گازوئیل را می توان با خاکسترسازی اکسیژن-پلاسمای دمای پایین، حذف کرد [Baron and Platek 1990]. الیاف چرم و کریزوتایل ظاهر و ضریب شکست مشابهی دارند. چرم را می توان با خاکسترسازی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد جدا کرد [Churchyard and Copeland 1988].

مورفولوژی لیف، یعنی ساختار و شکل آن، می تواند برای کمک به شناسایی آن استفاده شود. مورفولوژی الیاف می تواند نشانه هایی از نوع آن ها بدهد. به عنوان مثال، الیاف کریزوتایل تمایل به انحنای دارند، در حالی که الیاف آمفیبول مستقیم هستند، به خصوص زمانی که کوتاهتر از ۵۰ میکرومتر باشند. الیاف آزمون اغلب دارای انتهای فرسوده یا شکافته هستند، در حالی که الیاف شیشه یا

پشم معدنی معمولاً مستقیم یا کمی خمیده با انتهای شکسته یا پیازدار هستند. بسیاری از الیاف گیاهی مسطح و پیچ خورده هستند و قطر آنها بین ۵-۲۰ میکرومتر است. توجه داشته باشید که توصیه نمی شود که شناسایی را صرفاً بر اساس مورفولوژی انجام دهید.

ضریب شکست و سایر خواص کریستالی لیف را می توان، با اطمینان معقول، برای شناسایی نوع آن استفاده کرد. چندین تکنیک را برای تعیین این خواص می توان در PLM استفاده کرد. هنگام مشاهده در یک میکروسکوپ با فیلترهای پلاریزه متقاطع، الیاف همسانگرد (ایزومتریک یا آمورف) در هنگام چرخش به طور پیوسته درخشان به نظر می رسند، در حالی که الیاف ناهمسانگرد (ساختار کریستالی تک یا دو محوره) روشن به نظر می رسند، اما هنگامی که به زاویه خاموشی (extinction angle) خود، که تابعی از ساختار کریستالی است، می چرخند، ناپدید می شوند. بنابراین، مواد بی شکل مانند شیشه یا الیاف پشم معدنی می توانند به راحتی از آزمون متمایز شوند.

در طی آنالیز PLM، الیاف در مایعی غوطه ور می شوند که دارای ضریب شکست معلوم باشد. هنگامی که یک فیبر دارای ضریب شکست بزرگتری نسبت به محیط سیال اطراف خود است، به نظر می رسد که هاله روشن (خط Becke) اطراف آن فیبر با بالا رفتن کانون میکروسکوپ، به درون آن حرکت می کند؛ وقتی فیبر دارای ضریب شکست کمتری باشد، خط Becke از آن خارج می شود. قرار دادن مواد الیافی در چند سیال با ضریب شکست مختلف باعث می شود تا ضریب شکست فیبر برآورد شود (refractive index to be bracketed).

تغییر پراکندگی یا ضریب شکست یک فیبر براساس طول موج، می تواند برای شناسایی آن استفاده شود. وقتی ذرات در مایعی قرار می گیرند که پراکندگی آن مایع با ذره متفاوت است، ممکن است ذره رنگی از خود نشان دهد که در اثر شکست نور ایجاد می شود. این تکنیک نیاز به استفاده از اپتیک های ویژه "رنگ آمیزی پراکندگی (dispersion staining)" دارد. با استفاده از چند مایع ضریب شکست به صورت سری، می توان ضریب شکست و پراکندگی فیبر را تعیین و با مواد استاندارد یا داده های منتشر شده مقایسه کرد [McCrone 1980].

هنگامی که نمونه به طور یکنواخت روی یک لام در مایع ضریب شکست مناسب پراکنده شد، می توان انواع الیاف خاص، به عنوان مثال، آزمون را شناسایی کرد و درصد الیاف را تخمین زد. معمولاً از دو روش استفاده می شود: مقایسه بصری با اسلایدها یا تصاویر مرجع آماده شده و شمارش نقطه ای. هنگام تلاش برای تخمین اینکه آیا یک ماده ACM است (یعنی دارای بیش از یک درصد آزمون) یا خیر، تکنیک مقایسه بصری کفایت می کند، به شرطی که بیش از ۱۰ درصد از ذرات مشاهده شده آزمون باشند. شمارش نقطه ای برای نمونه های با غلظت کمتر استفاده می شود تا دقت بالاتری به کار گرفته شود [EPA 1990a]. این روش شامل مشاهده ۴۰۰ یا بیشتر "نقطه" به طور تصادفی انتخاب شده (که با یک خط مشبک (reticle crosshair) مشخص شده اند) در نمونه است. تعداد نقاط حاوی آزمون بر تعداد کل نقاط مشاهده شده تقسیم می شود تا درصد آزمون بدست آید. ترکیبی از این رویکردها زمان آنالیز و صحت نتایج را متعادل می کند.

PLM همچنین می تواند برای آنالیز کیفی فیلترهای نمونه هوا استفاده شود. این کار با فروپاشی (collapsing) فیلتر و اچ پلاسما (plasma etching) کردن سطح در دمای پایین، برای ظاهر کردن الیاف انجام می گیرد. سپس مایعات مختلف ضریب شکست را می توان روی سطح اچ شده قرار داد تا الیاف را احاطه کند و امکان استفاده از تکنیک های ذکر شده در بالا را فراهم کند [Vaughan et al. 1981]. کوچکترین الیافی که با این روش قابل شناسایی هستند، قطری در حدود ۱ میکرومتر دارند.

ج. صحت

آنالیز PLM در درجه اول برای شناسایی کیفی نوع فیبر استفاده می شود. شناسایی دقیق آزمون و سایر الیاف نیازمند آموزش مناسب در خصوص خواص کریستالوگرافی ذرات و همچنین آموزش و آشنایی با PLM است. همانند شمارش فیبر، یک برنامه تضمین کیفیت آزمایشگاهی برای اطمینان از نتایج دقیق و باثبات ضروری است. برنامه ملی اعتباربخشی داوطلبانه آزمایشگاهی (NVLAP) که توسط مؤسسه ملی استانداردها و فناوری (NIST) اداره می شود، آزمایشگاه ها را برای عملکرد مناسب بازرسی می کند و همچنین نمونه های ناشناخته را چهار بار در سال برای بررسی عملکرد آنها در شناسایی فیبر ارائه می دهد. تحت آزمایش قبلی این برنامه، تقریباً ۳۵۰ آزمایشگاه به درستی ۹۸٫۵ درصد از نمونه ها را به عنوان آزمون طبقه بندی کردند و به درستی انواع آزمون را در تقریباً ۹۷ درصد از نمونه ها شناسایی کردند. همچنین آزمایش کور ۵۱ آزمایشگاه منجر به ۹۷٫۵ درصد طبقه بندی صحیح و ۷۹٫۱ درصد شناسایی صحیح شد [EPA 1986]. برنامه تست تحلیلی مهارت انجمن بهداشت صنعتی آمریکا^۱ نمونه های ممیزی PLM مشابهی را برای آزمایشگاه ها فراهم می کند. برخی از تداخل های رایج برای آنالیز بالک توسط PLM شامل سپیولیت، ورمیکولیت و قطعات آمفیبول های غیر آزمون است.

PLM در الزامات EPA، برای تعیین اینکه آیا مصالح ساختمانی مدرسه با سطح یک درصد آزمون تعیین کننده ACM مطابقت دارد یا خیر، نقش اندازه گیری کمی را ایفا می کند. بسیاری از متغیرها از جمله اندازه ذرات، چگالی و شکل به اندازه کافی در آنالیز کنترل یا اندازه گیری نمی شوند و به خطا در تخمین درصد جرم کمک می کنند. بنابراین، آنالیز PLM در بهترین حالت خود، یک تکنیک نیمه کمی است.

Chatfield نشان داد که دقت PLM برای غلظت های پایین آزمون ضعیف است و مجموعه ای از رویه ها را تشریح کرد که آزمون را در یک قسمت قابل وزن کردن متمرکز می کرد [Chatfield 2000]. علاوه بر روش های وزن سنجی PLM و Chatfield، یک گزارش مربوط به EPA، روش پراش پرتو ایکس و TEM را برای آنالیز بالک آزمون توصیف می کند [Chatfield 2000]. روش NIOSH 9000 یک روش پراش اشعه ایکس را برای کریزوتایل توصیف می کند.

۵. میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به اندازه میکروسکوپ نوری یا میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کانون توسعه روش نبوده است. PCM به دلیل هزینه کم تجهیزات و سطح آموزش پایین تر مورد نیاز برای آنالیز، مورد توجه قرار گرفت. TEM برای مطالعات محیطی و تحقیقاتی ترجیح داده می شود، زیرا بالاترین وضوح و مثبت ترین قابلیت شناسایی را ارائه می دهد. TEM امکان مشاهده تمام الیاف آزمون را تا تک فیبریل ها، پراش الکترون برای شناسایی ساختار بلوری و آنالیز پرتو ایکس پراکنده انرژی (energy dispersive x-ray) را برای اندازه گیری عنصری فراهم می کند. SEM دارای وضوح متوسط است و بسیاری از ابزارهای این نوع قادر به دیدن تمام الیاف آزمون نیستند. با این حال، بسیاری از SEM های مدرن توانایی تشخیص فیبریل های آزمون را دارند، اگرچه کنتراست با پس زمینه ممکن است برای برخی از انواع فیبر ضعیف باشد، به خصوص اگر از یک بستر با کنتراست بالا استفاده نشود. آنالیز اشعه ایکس پراکنده انرژی نیز برای بسیاری از SEM ها در دسترس است که برخی از اطلاعات کیفی را درباره نوع فیبر فراهم می کند. با این حال، از آنجایی که پراش الکترون معمولاً توسط SEM قابل انجام نیست، سؤال درباره امکان شناسایی مثبت الیاف با SEM، همچنان با پاسخی مبهم روبه رو است.

^۱. The American Industrial Hygiene Association Proficiency Analytical Testing Program

۶. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ذرات در SEM هنگامی مشاهده می شوند که پرتوی از الکترون ها بر روی سطح نمونه متمرکز شده و در یک منطقه اسکن شوند. الکترون ها از سطح پراکنده می شوند و در بالای سطح به طور همزمان با سرعت اسکن پرتو شناسایی می شوند و تصویری از سطح اسکن شده ایجاد می شود. بنابراین، SEM سطح ذرات روی یک بستر را اندازه گیری می کند. بهترین تصویر را می توان از اجسام رسانایی که روی یک بستر صاف و رسانا قرار گرفته اند به دست آورد. ذرات اغلب بر روی صفحات آلومینیومی یا کربنی که مستقیماً در SEM یا روی فیلترهای غشایی پلی کربنات (Track-Etched، Nuclepore®) قرار می گیرند، رسوب داده می شوند. نمونه ها، برای افزایش رسانایی، معمولاً با طلا یا کربن پوشانده می شوند.

برخی از روش های SEM برای شمارش الیاف توسعه یافته اند [Asbestos International Association 1984; WHO 1985; ASTM 1996; ISO 2002]. این روش ها عمدتاً برای الیاف غیر آلی ساخته شده توسط انسان استفاده می شوند که قطر الیاف بزرگتری نسبت به آزبست دارند. بنابراین، تمام الیاف به طور بالقوه با استفاده از SEM قابل مشاهده هستند.

۷. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) امکان تشخیص شکل و ساختار ذرات را تا کوچکترین الیاف آزبست فراهم می کند (شکل دو) و می تواند برای تعیین ساختار بلوری از پراش الکترونی و همچنین برای تعیین ترکیب عنصری از آنالیز اشعه ایکس پراکنده انرژی استفاده شود. اگرچه آنالیز TEM به طور بالقوه بسیار قدرتمند و دقیق است، فرآیند جمع آوری و آماده سازی نمونه و جزئیات درگیر در آنالیز نمونه می تواند دقت کمی تکنیک را کاهش دهد. چندین تکنیک تخصصی تر، مانند طیف سنجی از دست دادن انرژی الکترون^۱ و طیف سنجی جرمی یون ثانویه^۲، برای آنالیز ذرات استفاده شده اند و می تواند برای الیاف نیز استفاده شوند [Fletcher et al. 2001].

نمونه های الیاف هوا برای آنالیز TEM معمولاً روی یک فیلتر، معمولاً یک غشای پلی کربنات یا فیلتر غشایی MCE جمع آوری می شوند. برای فیلتر نوع دوم، فیلتر از نظر شیمیایی فرو می ریزد تا سطح بالایی صافی را تشکیل دهد که الیاف جمع آوری شده روی آن به دام بیافتند. گاهی اوقات سطح با استفاده از یک خاکستر با دمای پایین اچ می شود تا الیاف جمع آوری شده روی یا نزدیک سطح فیلتر اصلی در معرض دید قرار گیرد. فیلتر با یک فیلم کربنی پوشانده می شود که الیاف در معرض سطح فیلتر را به دام می اندازد و مواد فیلتر سپس حل می شود. فیلم کربن به یک شبکه TEM (معمولاً با قطر ۳ میلی متر) منتقل می شود و نمونه را می توان برای آنالیز در TEM قرار داد.

برای روش ۷۴۰۲، سطح خاکستر نمی شود، زیرا ممکن است برخی از الیاف، به عنوان مثال، سلولز، حذف شوند و تعداد کل الیاف نادرست گزارش شود [Baron and Platek 1990]. بنابراین خاکسترسازی می تواند بر اندازه گیری کسر فیبر آزبست تأثیر بگذارد.

روش فوق برای آماده سازی فیلترهای MCE برای آنالیز TEM، رویکرد انتقال مستقیم (direct-transfer approach) نامیده می شود، زیرا الیاف با حداقل اختلال در نحوه جمع آوری آنها به فیلم کربن منتقل می شوند. یک روش جایگزین، حل کردن کل فیلتر در مایع، اولتراسونیک کردن سوسپانسیون برای پراکنده کردن ذرات و قرار دادن مقدار کمی از سوسپانسیون ذرات بر روی یک فیلتر پلی کربنات برای انتقال نهایی به فیلم کربن است. این تکنیک انتقال غیر مستقیم (indirect-transfer technique) نامیده می شود.

¹. electron energy loss spectroscopy

². secondary ion mass spectrometry

می شود. با تکنیک غیرمستقیم، بارگذاری بهینه ذرات نمونه TEM را می توان به دست آورد و ذرات محلول را می توان از نمونه حذف کرد. با این حال، فرآیند تعلیق می تواند توزیع اندازه ظاهری ذرات و الیاف را با شکستن کلوخه ها یا حتی شکستن الیاف آزیست به الیاف کوچکتر یا فیبریل ها، تغییر دهد [Sahle and Laszlo 1996]. مشکل شکستن می تواند به ویژه برای کریزوتایل شدید باشد و باعث افزایش زیادی در تعداد فیبر شود. تضمین کیفیت به ویژه برای آنالیز الیاف با TEM مهم است. برنامه NVLAP اعتباربخشی تضمین کیفیت را برای آزمایشگاه هایی که آنالیز TEM را با استفاده از روش قانون پاسخ اضطراری خطر آزیست (AHERA) آژانس حفاظت از محیط زیست انجام می دهند، ارائه می کند. توجه داشته باشید که داده های ارائه شده تحت روش AHERA، به دلیل تفاوت های قابل توجه در قوانین شمارش، انواع ساختارهای شمارش شده به عنوان آزیست و محدوده اندازه الیاف، نمی توانند به طور مستقیم با شمارش با روش های ۷۴۰۰ یا ۷۴۰۲ مقایسه شوند.

فرآیند جمع آوری و آماده سازی نمونه فرآیندی پیچیده است که می تواند سوگیری هایی را در اندازه گیری نهایی ایجاد کند. از آنجایی که تنها بخش های کوچکی از فیلتر در طی آنالیز TEM اندازه گیری می شود، الیاف نمونه برداری شده که به دلیل اثرات اینرسی، گرانشی و الکترواستاتیکی به طور غیر یکنواخت روی فیلتر رسوب می کنند، به طور نادرست اندازه گیری می شوند [Chen and Baron 1996]. الیافی که به سطح فیلتر نفوذ می کنند و به فیلم کربن منتقل نمی شوند از بین می روند. اگر فیلتر به طور ناقص از لایه کربنی حل شود (dissolved away from the carbon film)، آنالیز نمونه دشوار خواهد بود. بسیاری از منابع سوگیری و تنوع ذکر شده در نمونه برداری و شمارش توسط PCM در تحلیل TEM نیز کاربرد دارند. شمارش فیبر در یک TEM نیز می تواند سوگیری ها و تنوع را در نتیجه نهایی ایجاد کند. تمایل به استفاده از بزرگنمایی بالای TEM برای جستجوی کوچکترین فیبرها وجود دارد، در حالی که برخی از فیبرهای بزرگتر را نادیده می گیرند. با این حال، الیاف کوتاه تر از ۰.۵ میکرومتر معمولاً از قلم می افتند، زیرا به سختی در پس زمینه نمونه دیده می شوند [Steel and Small 1985]. Taylor و همکاران دریافتند که شمارش TEM دقت ضعیف تری نسبت به شمارش نمونه مشابه با PCM دارد و توصیه کردند که، همانطور که در روش ۷۴۰۲ نشان داده شده است، کسر الیاف آزیست شمارش شده توسط TEM در شمارش PCM اعمال شود [Taylor et al. 1984]. این رویکرد ترکیبی PCM/TEM دقت بهتری نسبت به شمارش توسط TEM به تنهایی داشت.

علاوه بر شناخت شکل و ساختار فیبری چندین کانی آزیست، آنالیز کیفی الیاف توسط TEM در درجه اول شامل دو تکنیک آنالیز پرتو ایکس پراکنده انرژی و پراش الکترونی است. آنالیز اشعه ایکس پاسخ هایی را برای هر یک از عناصر (معمولاً عدد اتمی بیشتر از ۶، اما به صورت کلی وابسته به تجهیزات است) موجود در یک ذره ایجاد می کند. پاسخ ها به صورت پیک در یک طیف انرژی رخ می دهند. کانی های خاص آزیست را می توان با استفاده از نسبت های اوج شدت مشاهده شده در نمونه های استاندارد و همانطور که در روش مشخص شده است، شناسایی کرد.

ساختار کریستالی الیاف با استفاده از پراش الکترونی ارزیابی می شود. تمرکز پرتو الکترونی TEM روی یک فیبر منفرد، یک الگوی پراش متشکل از تعدادی نقطه ایجاد می کند. مکان نقطه ها نه تنها به ساختار کریستالی ذرات، بلکه به هندسه نوری پرتو الکترونی و سایر پارامترهای ابزاری نیز بستگی دارد. مکان نقطه های پراش نسبت به یکدیگر، شناسایی بسیار خاصی از ساختار کریستالی را فراهم می کند. برای کانی هایی که به راحتی قابل تشخیص هستند، مانند کریزوتایل، شناسایی بصری الگوی پراش اغلب کافی است. با این حال، برای شناسایی الیافی که مطابق با الگوی آنالیز اشعه ایکس کانی های آزیست استاندارد نیستند، اندازه گیری دقیق یا نمایه سازی نقاط پراش مهم است.

ترکیبی از آنالیز اشعه ایکس و پراش الکترون یک شناسایی بسیار قطعی از کانی های خاص را ارائه می دهد. با این حال، مانند هر روش آنالیزی، استثناهایی وجود دارد که برای تشخیص تداخلات احتمالی به تخصص بیشتری نیاز دارند. برخی از مواد معدنی که به

سختی از مواد معدنی آزبست تنظیم شده (regulated) متمایز می شوند عبارتند از آمفیبول های تنظیم نشده (non-regulated) و تالک های فیبری. چندین روش منتشر شده برای آنالیز الیاف، به ویژه الیاف آزبست، توسط TEM وجود دارد [Asbestos-containing materials, 1987; NIOSH 1994b; ISO 1995, 1999; ASTM 1998].

۸. تشخیص نوری (پراکندگی نور)

دو نوع آشکارساز پراکندگی نور معمولاً برای اندازه گیری غلظت گرد و غبار موجود در هوا استفاده می شود: شمارنده نوری ذرات (OPC) که تک تک ذرات را شناسایی و شمارش می کند و نورسنج (گاهی اوقات به نام نفلومتر) که پراکندگی نور از همه ذرات را در حجم تشخیصی تعریف شده ای، معلوم می کند. یک OPC استاندارد برای تشخیص غلظت آزبست در محل کار استفاده شد که در آن آئروسول عمدتاً فیبری بود و همبستگی خوبی با تعداد فیبر به دست آمد [Rickards 1978]. همچنین ممکن است از نفلومتر استفاده شود، اما ممکن است تداخل بیشتری از جانب غبارهای غیر فیبری داشته باشد.

مانیتور آئروسول فیبری (Model FM-7400, MIE, Inc. Bedford MA) از تکنیک همترازی الکترواستاتیکی استفاده می کند. این کار با اعمال میدانی که فیبرهای منفرد را در یک پرتو لیزر تراز کرده و می چرخاند، انجام می شود. نور پراکنده شده از الیاف به طور منحصر به فردی وجود الیاف جداگانه را شناسایی می کند. این وسیله امکان تشخیص خاص الیاف را فراهم می کند [Lilienfeld et al. 1979] و حتی برای اندازه گیری طول فیبر نیز استفاده می شود [Marijnissen et al. 1996].

چندین آزمایش میدانی نشان داده اند که مانیتور آئروسول فیبری به خوبی با اندازه گیری های میدانی فیبرها توسط میکروسکوپ فازکنتراست موافق است، اگرچه بیشتر در غلظت های بالاتر از سطح محیط. این وسیله در سایت های کاهش (abatement sites) برای ارائه بازخورد سریع و اطمینان از مهار قابل قبول الیاف موجود در هوا در طول حذف آزبست استفاده شده است.

۹. طبقه بندی الیاف

چندین دستگاه برای اندازه گیری یا جداسازی الیاف بر اساس قطر استفاده شده است. از یک سانتریفیوژ مارپیچی برای جداسازی الیاف و ذرات کروی مرجع، به منظور تخمین قطر آیرودینامیکی فیبر استفاده شده است [Stöber 1972]. مشخص شد که قطر آیرودینامیکی به طور مستقیم با قطر فیزیکی، ریشه چهارم چگالی فیبر و طول فیبر با توان $1/6$ متناسب است. برای الیاف معدنی با چگالی حدود 3 گرم بر سانتی متر مکعب، قطر آیرودینامیکی تقریباً سه تا پنج برابر قطر فیزیکی فیبر بود. رفتار الیاف شیشه در یک کاسکید ایمپکتور توسط Burke و Esmen مورد بررسی قرار گرفت [Burke and Esmen 1978]. یک اصلاح کوچک در قطر آیرودینامیکی برای در نظر گرفتن رهگیری (interception) الیاف بلندتر با سطح برخورد ایجاد شد. برای اندازه گیری قطر آیرودینامیکی فیبر از یک طیف سنج اینرسی (inertial spectrometer) استفاده شد و جداسازی قطر خوبی حاصل شد [Morigi et al. 1999]. بارون و دی تکنیکی را برای جداسازی الیاف بر مبنای طولشان با استفاده از دی الکتروفورز توسعه دادند [Baron et al. 1999; Deye et al. 1994]. همچنین نشان داده شد که این تکنیک برای اندازه گیری طول و توزیع قطر فیبر مفید است [Baron et al. 2000].

مانند بیشتر غبارهای موجود در هوا، با افزایش فاصله از منبع غبار، ته نشین شدن الیاف، تعداد آن ها با قطر بزرگتر را در یک توزیع کاهش می دهد. Esmen و همکاران نشان دادند که با افزایش قطر الیاف، میانگین غلظت الیاف در محل کار به شکل تصاعدی کاهش می یابد، که نشان می دهد الیاف با قطر بزرگتر سریعتر از الیاف با قطر کوچکتر ته نشین می شوند [Esmen et al. 1979].

سیکلون‌ها، ایمپکتورها و طبقه‌بندی‌کننده‌های فوم متخلخل (porous foam classifiers) برای بررسی کارایی‌شان در حذف الیاف موجود در هوا که احتمالاً در ریه‌ها رسوب نمی‌کنند، مورد ارزیابی قرار گرفتند [Maynard 1996].

قطر آیرودینامیکی الیاف در درجه اول به قطر فیزیکی و چگالی فیبر بستگی دارد و سپس یک وابستگی جزئی به طول الیاف نیز دارد [Baron 1996]. بیماری‌های ناشی از الیاف آزیست، بیماری‌های ریوی هستند و بنابراین صرفاً اندازه‌گیری الیافی که می‌توانند وارد ریه‌ها شوند، یعنی الیاف توراسیک، منطقی به نظر می‌رسد. کنوانسیون‌های یکسان برای نمونه بردارهای توراسیک توسط ISO, ACGIH [ACGIH 2002] و CEN منتشر شده است. Baron [Baron 1996] نشان داد که نمونه برداری از الیاف با نمونه بردار توراسیک، تقریباً معادل شمارش صرفاً الیاف معدنی با قطر فیزیکی کمتر از ۳ میکرومتر است. Jones و همکاران [Jones et al. 2001] گزارش دادند که به نظر می‌رسد هیچ مانعی برای استفاده از نمونه بردار توراسیک برای نمونه برداری از الیاف وجود ندارد. آنها دریافتند که چندین نمونه بردار با کنوانسیون توراسیک مطابقت دارند، نمونه جمع‌آوری‌شده توسط این نمونه‌گیرها می‌تواند با روش‌های استاندارد آنالیز شود و مطالعات میدانی، هم ارزی را با روش فعلی نشان می‌دهند. Maynard [Maynard 1999] همچنین دریافت که به نظر می‌رسد هیچ تغییری در نفوذ از طریق این نمونه‌گیرها، به عنوان تابعی از طول فیبر، وجود ندارد. مزیت استفاده از نمونه بردار توراسیک، علاوه بر مطابقت با روش نمونه برداری معمولی، این است که ذرات و الیاف تخت (compact) بزرگ‌تر را از نمونه حذف می‌کند و منجر به نمونه‌ای تمیزتر می‌شود. اگرچه رویه فعلی ایالات متحده از حد بالاترین قطر برای الیاف آزیست استفاده نمی‌کند، چنین محدودیتی معمولاً برای الیاف مصنوعی (انسان-ساخت) استفاده می‌شود. به جز ایالات متحده، همه روش‌های مربوط به سازمان‌های ملی و بین‌المللی از حد بالای قطر ۳ میکرومتر، برای شمارش الیاف آزیست استفاده می‌کنند.

این احتمال وجود دارد که نمونه برداری توراسیک، در نهایت به روشی معمول برای اندازه‌گیری آزیست و سایر الیاف تبدیل شود. این رویکرد چند مزیت دارد. این روش فیبر را در راستای سایر کنوانسیون‌های نمونه برداری گرد و غبار قرار می‌دهد. برخی از ذرات بزرگ‌تر را از نمونه حذف می‌کند و در نتیجه نمونه تمیزتری برای تحلیلگر ایجاد می‌کند. نیاز به تعیین قطر فیبر در طول شمارش را برطرف می‌کند و با شیوه قبلی استفاده از بالاترین حد قطر، ۳ میکرومتر، برای شمارش الیاف، که در برخی روش‌ها معمول است، سازگار است. نمونه برداری توراسیک این عیب را دارد که نیاز به تثبیت سرعت جریان برای نمونه‌گیر خاص دارد. این مسئله، انعطاف پذیری موردنیاز برای دستکاری بارگیری فیلتر، با تنظیم نرخ جریان را، کاهش می‌دهد. با این حال، چندین طبقه‌بندی‌کننده (classifiers) را می‌توان طراحی کرد تا در نرخ‌های جریان انتخاب‌شده کار کنند تا انعطاف‌پذیری در نمونه برداری فراهم شود.

۱۰. نتیجه گیری

قابلیت اندازه‌گیری توزیع اندازه الیاف، از طریق میکروسکوپ و تا حد بسیار کمتری از طریق ابزارهای قرائت مستقیم، فراهم است. به دلیل تفاوت در قوانین شمارش، قابلیت تفکیک و توانایی تشخیص آزیست از ذرات مزاحم یا سایر الیاف، روش‌های PLM, PCM, SEM و TEM اغلب نتایجی را که مستقیماً قابل مقایسه باشند، تولید نمی‌کنند. روش‌های سنتی میکروسکوپی، در مقایسه با روش‌های آنالیز شیمیایی موجود برای اکثر آنالیت‌های دیگر، به دلیل منابع خطای فراوان در روش نمونه برداری و آنالیز، نسبتاً ناصحیح هستند. برای بهبود توافق آزمایشگاه با آزمایشگاه، آموزش متقابل و کنترل کیفیت، از جمله تبادل نمونه بین آزمایشگاه‌ها و تست مهارت، از اهمیت بالایی برخوردارند. اجرای آموزش از طریق استفاده از لامل‌های Pang، امکان بررسی خطاهای شمارش و بهبود احتمالی دقت شمارش در آنالیز PCM را فراهم می‌کند. نمونه برداری توراسیک می‌تواند ذرات مزاحم را حذف کند و در نتیجه، در آینده، روش‌های اندازه‌گیری را بهبود بخشد.

سلب مسئولیت

ذکر نام هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید آن از سوی NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند، از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

۱۱. منابع

- Abell MT, Shulman SA, Baron PA [1989]. The quality of fiber count data. *Appl Ind Hyg* 4:273-285.
- ACGIH [2002]. Appendix D: particle size-selective sampling criteria for airborne particulate matter. In: 2002 TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- Arroyo MC, Rojo JM [1998]. National versus international asbestos fibre counting schemes: comparison between the Spanish Interlaboratory Quality Control Program (PICC-FA) and the Asbestos Fibre Regular Informal Counting Arrangement (AFRICA). *Ann Occup Hyg* 42:97-104.
- Asbestos-containing materials in schools. 40 CFR Part 763 Subpart E (1987).
- Asbestos-containing materials in schools. 40 CFR Part 763 Subpart E Appendix E (1990).
- Asbestos International Association [1979]. Reference method for the determination of airborne asbestos fibre concentrations at workplaces by light microscopy (membrane filter method). Recommended technical method 1 (RTM1). London: Asbestos Information Association.
- Asbestos International Association [1984]. Method for the determination of airborne asbestos fibres and other inorganic fibres by scanning electron microscopy. Recommended technical method 2 (RTM2). London: Asbestos Information Association.
- ASTM [1996]. D6059-96 Standard test method for determining concentration of airborne single-crystal ceramic whiskers in the workplace environment by scanning electron microscopy. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM [1998]. D6281-98 Standard test method for airborne asbestos concentration in ambient and indoor atmospheres as determined by transmission electron microscopy direct transfer (TEM). Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- ATSDR [1990]. Toxicological profile for asbestos. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, TP-90-04.
- Baron PA [1993]. Measurement of asbestos and other fibers. In: Willeke K, Baron PA, eds. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Baron PA [1996]. Application of the thoracic sampling definition to fiber measurement. *Am Ind Hyg Assoc J* 57:820-824.
- Baron PA [2001]. Measurement of airborne fibers: a review. *Ind Health* 39:39-50.
- Baron PA, Pickford GC [1986]. An asbestos sample filter clearing procedure. *Appl Ind Hyg* 1:169-171.
- Baron PA, Platek SF [1990]. NIOSH method 7402-asbestos fibers (revision #1)--low temperature ashing of filter samples. *Am Ind Hyg Assoc J* 51:A730-A731.

- Baron PA, Shulman SA [1987]. Evaluation of the Magiscan image analyzer for asbestos fiber counting. *Am Ind Hyg Assoc J* 48:39-46.
- Baron PA, Deye GJ, Fernback J [1994]. Length separation of fibers. *Aerosol Sci Technol* 21:179-192.
- Baron PA, Deye GJ, Fernback JE, Jones WG [2000]. Direct-reading measurement of fiber length/diameter distributions. In: Beard ME, Rook HL, eds. *Advances in environmental measurement methods for asbestos*. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials.
- Beard ME, Rook HL, eds. [2001]. *Advances in environmental measurement methods for asbestos*. STP 1342. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials.
- Blake T, Castranova V, Schwegler-Berry D, Deye GJ, Baron P, Li C, Jones W [1997]. Effect of fiber length on glass microfiber cytotoxicity. *J Tox Environ Health* 54A:243-259.
- Breyse PN, Lees PSJ, Rooney BC [1999]. Comparison of NIOSH method 7400 A and B counting rules for assessing synthetic vitreous fiber exposures. *Am Ind Hyg Assoc J* 60:526-532.
- Burke WA, Esmen NA [1978]. The inertial behavior of fibers. *Am Ind Hyg Assoc J* 39:400-405.
- Chatfield EJ [2000a]. A validated method for gravimetric determination of low concentrations of asbestos in bulk materials. In: Beard ME, Rook HL, eds. *Advances in environmental measurement methods for asbestos*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Chatfield EJ [2000b]. Correlated measurements of airborne asbestos containing particles and surface dust. In: Beard ME, Rook HL, eds. *Advances in environmental measurement methods for asbestos*. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials.
- Chen C-C, Baron PA [1996]. Aspiration efficiency and wall deposition in the fiber sampling cassette. *Am Ind Hyg Assoc J* 52:142-152.
- Cheng Y-S [1986]. Bivariate lognormal distribution for characterizing asbestos fiber aerosols. *Aerosol Sci Technol* 5:359-368.
- Cherrie J, Jones AD, Johnston AM [1986]. The influence of fiber density on the assessment of fiber concentration using the membrane filter method. *Am Ind Hyg Assoc J* 47:465-474.
- Churchyard MP, Copeland GKE [1988]. Is it really chrysotile? *Ann Occup Hyg* 32:545-547.
- Cowie AJ, Crawford NP [1982]. A comparison of the effects of different counting rules and aspect ratios on the level and reproducibility of asbestos fibre counts: part II: effects on reproducibility. TM/82/23. Edinburgh, Scotland: Institute of Occupational Medicine.
- Crawford NP, Brown P, Cowie AJ [1992]. The RICE and AFRICA schemes for asbestos fibre counting. *Ann Occup Hyg* 36:59-69.
- Crawford NP, Thorpe HL, Alexander W [1982]. A comparison of the effects of different counting rules and aspect ratios on the level and reproducibility of asbestos fibre counts: part I: effects on level. TM/82/23. Edinburgh, Scotland: Institute of Occupational Medicine.
- Dement JM [1990]. Overview: workshop on fiber toxicology research needs. *Environ Health Perspec* 88:261-268.
- Deye GJ, Gao P, Baron PA, Fernback JE [1999]. Performance evaluation of a fiber length classifier. *Aerosol Sci Technol* 30:420-437.

EPA [1985a]. Asbestos in buildings: simplified sampling scheme for friable surfacing materials. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, EPA 560/5-85-030a.

EPA [1985b]. Guidance for controlling asbestos-containing materials in buildings. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, EPA 560/5-85-024.

EPA [1986]. Asbestos containing materials in school buildings: bulk sample analysis quality assurance program. Bulk sample rounds 12, 13 and blind round III. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/4-86/028.

EPA [1990a]. 40 CFR Part 61. National emission standards for hazardous air pollutants; asbestos. NESHAP revision, final rule. Nov. 20. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.

EPA [1990b]. 40 CFR Part 61.141 Subpart M. National emission standard for asbestos. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.

Esmen N, Corn M, Hammad Y, Whittier D, Kotsko N [1979]. Summary of measurements of employee exposure to airborne dust and fiber in sixteen facilities producing man-made mineral fibers. *Am Ind Hyg Assoc J* 40:108-117.

Fletcher RA, Small JA, Scott JHJ [2001]. Analysis of individual collected particles. In: Baron P, Willeke K, eds. *Aerosol measurement: principles, techniques and applications*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

HSE [1990]. MDHS 39/3 Asbestos fibres in air. June (revised). London: Health and Safety Executive.

Inoue Y, Kaga A, Yamaguchi K [1999]. Cross-check between automatic counting system and visual counting facilities of asbestos fibers. *J Aerosol Res Jpn* 14:129-137.

Inoue Y, Kaga A, Yamaguchi K, Kamoi S [1998]. Development of an automatic system for counting asbestos fibers using image processing. *Particul Sci Technol* 16:263-279.

ISO [1995]. ISO 10312 Ambient air-determination of asbestos fibres-direct transfer transmission electron microscopy method. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

ISO [1999]. ISO 13794 Ambient air-determination of asbestos fibres-indirect transfer transmission electron microscopy method. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

ISO [2002]. ISO 14966 Determination of numerical concentration of inorganic fibrous particles-scanning electron microscopy method. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

Jankovic JT [1985]. Asbestos bulk sampling procedure. *Am Ind Hyg Assoc J* 46:B8-B10.

Jones AD, Aitken RJ, Armbruster L, Byrne P, Fabries JF, Kauffer E, Liden G, Lumens M, Maynard A, Riediger G, Sahle W [2001]. Thoracic sampling of fibres. Contact research report 349/2001. Norwich, UK: Health and Safety Executive.

Kauffer E [1989]. The French asbestos quality control scheme. In: *Sixth International Colloquium on Dust Measurement Technique and Strategy*. Jersey, Channel Islands: Asbestos International Association.

Kenny LC [1984]. Asbestos fibre counting by image analysis-the performance of the Manchester asbestos program on Magiscan. *Ann Occup Hyg* 28:401-415.

LeGuen JMM, Ogden TL, Shenton-Taylor T, Verrill JF [1984]. The HSE/NPL phase-contrast test slide. *Ann Occup Hyg* 28:237-247.

Lilienfeld P, Elterman P, Baron P [1979]. Development of a prototype fibrous aerosol monitor. *Am Ind Hyg Assoc J* 40:270-282.

Lippmann M [1988]. Asbestos exposure indices. *Environ Res* 46:86-106.

Lippmann M [1990]. Effects of fiber characteristics on lung deposition, retention, and disease. *Environ Health Perspec* 88:311-317.

Liu J, Rinzier AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman CB, Rodriguez-Macias F, Shon Y-S, Lee TR, Colbert DT, Smalley RE [1998]. Fullerene pipes. *Science* 280:1253-1256.

Lundgren L, Lundström S, Laszlo I, Westling B [1995]. Modern fibre counting-a technique with the phase-contrast microscope on-line to a Macintosh computer. *Ann Occup Hyg* 39:455-467.

Marijnissen J, Lilienfeld P, Zhou Y [1996]. A laser monitor for the fiber deposition in a lung model. *J Aerosol Sci* 27:S523-S524.

Maynard AD [1996]. The development of samplers for size selective sampling of fibres: phase 2 report: selection and development of personal thoracic samplers. IR/A/96/11. Sheffield, UK: Health and Safety Laboratory.

Maynard AD [1999]. Measurement of aerosol penetration through six personal thoracic samplers under calm air conditions. *J Aerosol Sci* 30:1227-1242.

McCrone WC [1980]. The asbestos particle atlas. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.

McCrone W, McCrone L, Delly J [1978]. Polarized light microscopy. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.

Middleton AP [1979]. The identification of asbestos in solid materials. In: Michaels L, Chissick SS, eds. *Asbestos: properties applications and hazards*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, Inc.

Morigi MP, Giacomelli GM, Prodi V [1999]. Mineral fibre sampling and size selection. *Ann Occup Hyg* 43:117-124.

NHMRC [1976]. Membrane filter method for estimating airborne asbestos dust. Woden, Australia: National Health and Medical Research Council.

NIOSH [1994a]. Asbestos (Bulk) by PLM: Method 9002. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. *NIOSH manual of analytical methods*. 4th ed. Cincinnati OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.

NIOSH [1994b]. Asbestos by TEM: Method 7402. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. *NIOSH manual of analytical methods*. 4th ed. Cincinnati OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.

NIOSH [1994c]. Asbestos, chrysotile by XRD: Method 9000 In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. *NIOSH manual of analytical methods*. 4th ed. Cincinnati OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No.94-113. Ogden TL, Thomson DJ, Ellwood PA [1986]. Euparal and its use in measurement of asbestos. *Microscope* 34:173-179.

OSHA [1994]. 29 CFR 1910.1001b Occupational safety and health standards: detailed procedure for asbestos sampling and analysis - Non-Mandatory. Washington, DC: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration.

Pang TWS [2000]. Precision and accuracy of asbestos fiber counting by phase contrast microscopy. *Am Ind Hyg Assoc J* 61:529-538.

Pang TWS, Schonfeld-Starr FA, Patel K [1989]. An improved membrane filter technique for evaluation of asbestos fibers. *Am Ind Hyg Assoc J* 50:174-180.

Perkins RL and Harvey BW [1993]. Method for the determination of asbestos in bulk building materials. Washington, DC: Environmental Protection Agency, EPA/600/R- 93/116.

Rajhans GS, Sullivan JL [1981]. Asbestos sampling and analysis. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.

Rickards AL [1978]. The routine monitoring of airborne asbestos in an occupational environment. *Ann Occup Hyg* 21:315-322.

Rooker SJ, Vaughan NP, LeGuen JM [1982]. On the visibility of fibers by phase contrast microscopy. *Am Ind Hyg Assoc J* 43:505-515.

Sahle W, Laszlo I [1996]. Airborne inorganic fibre level monitoring by transmission electron microscope (TEM): comparison of direct and indirect sample transfer methods. *Ann Occup Hyg* 40:29-44.

Schlecht PC, Shulman SA [1986]. Performance of asbestos fiber counting laboratories in the NIOSH Proficiency Analytical Testing (PAT) Program. *Am Ind Hyg Assoc J* 47:259-269.

Schneider T, Holst E, Skotte J [1983]. Size distribution of airborne fibres generated from man-made mineral fiber products. *Ann Occup Hyg* 27:157-171.

Selikoff IJ, Lee DHKE [1978]. Asbestos and disease. New York: Academic Press, Inc.

Steel EB, Small JA [1985]. Accuracy of transmission electron microscopy for the analysis of asbestos in ambient environments. *Anal Chem* 57:209-213.

Stöber W [1972]. Dynamic shape factors of nonspherical aerosol particles. In: Mercer TT, Morrow PE, Stöber W, eds. Assessment of airborne particles. Springfield, IL: Charles C. Thomas.

Taylor DG, Baron PA, Shulman SA, Carter JW [1984]. Identification and counting of asbestos fibers. *Am Ind Hyg Assoc J* 45:84-88.

Tombes, C, Calpin JA [2002]. A simple quality control system for evaluation of interlaboratory differences in fiber counting in accordance with NIOSH Method 7400. *Am Ind Hyg Assoc J* 49:A695-A697.

Vaughan NP, Rooker SJ, LeGuen JM [1981]. In situ identification of asbestos fibres collected on membrane filters for counting. *Ann Occup Hyg* 24:281-290.

Walton WH [1982]. The nature, hazards, and assessment of occupational exposure to airborne asbestos dust: a review. *Ann Occup Hyg* 25:115-247.

Walton WH, Beckett ST [1977]. A microscope eyepiece graticule for the evaluation of fibrous dusts. *Ann Occup Hyg* 20:19-23.

Webber JS, Janulis RJ, Carhart LJ, Gillespie MB [1990]. Quantitating asbestos content in friable bulk sample: development of a stratified point-counting method. *Am Ind Hyg Assoc J* 51:447-452.

WHO [1985]. Reference methods for measuring airborne man-made mineral fibres (MMMMF). Geneva, Switzerland: World Health Organization.

WHO [1986]. Asbestos and other natural mineral fibres. Geneva, Switzerland: World Health Organization.

WHO [1997]. Determination of airborne fibre number concentration: a recommended method by phase contrast optical microscopy (membrane filter method). Geneva, Switzerland: World Health Organization.

Wylie AG [1979]. Fiber length and aspect ratio of some selected asbestos samples. In: Selikoff IG, Hammond EC, eds. Health hazards of asbestos exposure. New York: Annals of the New York Academy of Science.

فصل سوم

نمونه برداری از فلزات و آنالیز ترکیبات محلول فلزی

نگارش: Richard Fairfax, CIH, OSHA و Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH

[بیشتر این فصل از Fairfax and Blotzer 1994 و Ashley 2001 اقتباس شده است.]

۱. مقدمه

استانداردهای مواجهه برای چندین فلز و متالوئیدهای محلول ایجاد شده است؛ تا افزایش فراهمی زیستی^۱ برخی از ترکیبات فلزی را در محیط کار در نظر بگیرد. استانداردهای مواجهه برای ترکیبات محلول، می‌تواند تا ۵۰۰ برابر کمتر از استانداردهای مواجهه برای ترکیبات با حلالیت کمتر (برای همان فلز) باشد. با این حال، اغلب بین شیمیدانان، بهداشت کاران صنعتی و آزمایشگاه‌ها، در مورد معنای «محلول» سردرگمی وجود دارد، بخصوص زمانی که گونه‌های فلزی، سیال استخراجی یا شرایط حلالیت در استاندارد مواجهه یا در مستندات استاندارد مواجهه، مشخص نشده باشد. علاوه بر این، فلزات و ترکیبات فلزی ممکن است از نظر شیمیایی یا فیزیکی با واسطه‌ی نمونه‌برداری یا بر یکدیگر اثر متقابل داشته باشند. چنین عوارضی می‌تواند بر پایداری و گونه‌زایی فلزات و ترکیبات آنها تأثیر بگذارد، بنابراین برای به دست آوردن نتایج معنادار، بایستی مورد توجه قرار گیرد. این مسائل در پایش مواجهه با فلزات هوابرد موجود در محل کار از اهمیت بیشتری برخوردار است.

حلالیت یک فلز به شکل شیمیایی فلز، سیال مورد استفاده برای استخراج فلز و شرایطی که تحت آن استخراج رخ می‌دهد (به عنوان مثال دما، حجم، زمان) بستگی دارد. متأسفانه، برای به دست آوردن مقادیر اندازه‌گیری قابل تکرار در آزمایشگاه‌ها، روش خاص، عموماً یا وجود ندارد یا بر اساس استانداردهای مواجهه و اسناد پشتیبانی، نیازمند تفا سیر مختلفی است. تعریف بهتری از معنای اصطلاح "محلول" در رابطه با استانداردهای مواجهه، برای اولین بار در دهه‌ی ۱۹۹۰ مطرح شد، اما تا هزاره جدید، هیچ پیشرفت قابل توجهی در سازمان‌های تنظیم کننده استاندارد مواجهه در ایالات متحده رخ نداده بود. بنابراین، برای برآوردن نیازهای آنالیز کنندگان، آزمایشگاه‌ها و مشتریان آزمایشگاه، به منظور تعریف بهتر آنالیت مورد نظر و بهبود تکرارپذیری در نتایج اندازه‌گیری‌ها، سازمان‌های مختلف برای دستیابی به اجماع بین‌المللی در مورد استخراج ترکیبات فلزی محلول تلاش می‌کنند. دستورالعمل‌های اجماع در یک استاندارد بین‌المللی (ISO 2012a) اعلام شده است، که این مسئله به پر کردن خلاء و بهبود وضعیت کمک می‌کند.

۲. ترکیبات فلزی محلول و نامحلول

کنفرانس بهداشت کاران صنعتی آمریکا و چندین کشور (برای عنوان مثال؛ فرانسه، آلمان، بریتانیا، ایالات متحده آمریکا) برای فلزات محلول و ترکیبات متالوئیدی، حدود مواجهه شغلی (OELs) را ارائه داده‌اند. برخی از عناصری که OELهای محلول برای آنها منتشر شده‌اند، در جدول ۱ آورده شده‌است. برای بسیاری از این عناصر (نظیر؛ Ag, Tl, Cr[VI], Ni, Pt) OEL برای ترکیبات محلول، کمتر از اشکال نامحلول می‌باشد.

جدول ۱. مثالی از عناصر فلزی که برای ترکیبات محلول آنها، OEL اختصاص یافته‌است.

آلومینیوم، ترکیبات محلول (Al)	پلاتین، نمک‌های محلول (Pt)
باریم، ترکیبات محلول (Ba)	رودیوم، ترکیبات محلول (Rh)
کروم، ترکیبات Cr[VI] محلول در آب	نقره، ترکیبات محلول (Ag)
آهن، نمک‌های محلول (Fe)	تالیم، ترکیبات محلول (Tl)

۱. Bioavailability یا فراهمی زیستی: به درصد قابلیت جذب یک ماده خوراکی، دارو یا سم در گردش خون بدن، قابلیت جذب در بدن گفته می‌شود. فرهنگستان زبان فارسی برای این مفهوم، فراهمی زیستی یا زیست‌فراهمی را پیشنهاد کرده‌است.

مولیبدن، ترکیبات محلول (Mo)	تنگستن، ترکیبات محلول (W)
نیکل، ترکیبات محلول (Ni)	اورانیوم، ترکیبات محلول (U)

الف) حلال

اصطلاح "حلالیت"، همانطور که توسط شیمیدانان تجزیه استفاده می‌شود، معمولاً به انحلال یک ماده در آب خالص مربوط است. در چندین منبع علمی، موضوع حلالیت ترکیبات فلزی در آب مطرح شده است. با توجه به بهداشت و سم‌شناسی صنعتی پتی (Beliles 1994) و مستندات حدود آستانه مجاز ارائه شده توسط ACGIH، برای این فلزات، انحلال‌پذیری فلزات و ترکیبات فلزی بسته به حلال کاملاً متغیر است. سایر مراجع مربوط این ایده را تأیید می‌کنند؛ که حلالیت، در مورد فلزات و ترکیبات آنها، به طور کلی بر حسب حلالیت آنها در آب شناسایی می‌شود. منظور از "محلول" بستگی به تعریف عملیاتی به کار گرفته شده برای شرایط استخراج مورد نظر محقق دارد.

ب) درجه حرارت

دما متغیر دیگری است که مستقیماً بر حلالیت تأثیر می‌گذارد. اکثر روش‌های آنالیز کنونی، آب دیونیزه شده را مشخص می‌کنند، اما دمای آب را مشخص نمی‌کنند (برخی از روش‌ها نیاز به آب گرم (۳۷ درجه سانتیگراد) دارند، اما برخی دیگر از آب در دمای اتاق استفاده می‌کنند. بنابراین چند سوال مهم مطرح می‌شود:

- ۱) در صورت استفاده از آب دیونیزه، آیا شیمیدانان باید اطمینان حاصل کنند؛ که دمای آب تا دمای بدن (یعنی ۳۷ درجه سانتیگراد) گرم شده است؟ برای اهداف ارزیابی مواجهه شغلی، آیا حلالیت باید بر اساس دمای بدن باشد؟
- ۲) آیا اسناد ارائه‌دهنده‌ی OEL، باید مشخص کنند که در روش‌های آنالیز استخراج واسطه‌نمونه‌برداری، واسطه‌ی استخراج شده تا دمای بدن گرم شده است؟

۳. اثرات سلامتی

از دیدگاه سلامتی، حلالیت یک فلز یا ترکیب فلزی به‌تنها مورد توجه قرار نمی‌گیرد. در نهایت، مهمترین نکته این است؛ که تا چه حد این فلزات محلول، در مایعات بدن یا اندام‌های هدف تجمع می‌یابند تا منجر به سمت ناشی از یون فلز می‌شوند. این موضوع بیشتر از حلالیت در آب، اسیدها یا قلیاها به خودی خود نگران کننده است. پیچیدگی بیشتر مسئله حلالیت این است که اصطلاح "محلول" ممکن است در میان بهداشتکاران و شیمیدانان صنعتی معانی متفاوتی داشته باشد. همانطور که در کتابچه‌های راهنمای شیمی و فیزیک تعریف شده است، شیمیدانان عموماً از اصطلاح "محلول" استفاده می‌کنند. طبق دستورالعمل CRC، اگر یک محلول اشباع در آب (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد) بیش از ۱٪ حل‌شونده داشته باشد، ماده‌ای محلول در نظر گرفته می‌شود. هر ماده‌ای که ۱٪ یا کمتر ماده حل‌شونده در آن حل شود، نامحلول در نظر گرفته می‌شود. متأسفانه، ماده‌ای که با استفاده از تعریف CRC به عنوان نامحلول فهرست شده است، همچنان می‌تواند در مایعات بدن حل شود و غلظت قابل توجهی در بافت ایجاد کند که از نظر بیولوژیکی مضر است. نکته این است که OEL برای یک ترکیب "نامحلول" ممکن است برای محافظت از مواجهه کارگران کافی نباشد. هنگامی که در یک نظرسنجی غیررسمی از آنها خواسته شد حلالی را برای اندازه‌گیری حلالیت نسبی فلزات انتخاب کنند، بهداشتکاران صنعتی به ترتیب اولویت، آب، مایعات بدن و یک حلال نفتی را انتخاب کردند.

الف) مایعات بدن

هنگام در نظر گرفتن اثر بیولوژیکی یک ماده‌ی محلول، ابتدا باید مایعات بدن را در نظر بگیریم. با این حال، مایعات بدن به طور قابل توجهی دارای pH متفاوت هستند. مثلاً pH معده اسیدی، pH روده قلیایی، pH سرم خون تقریباً خنثی است، برخی از ماکروفاژها بسیار اسیدی هستند و pH بزاق کمی اسیدی است. علاوه بر این، مایعات بدن حاوی انواع املاح؛ از جمله نمک‌ها و پلی پپتیدها (پروتئین‌ها) هستند. مولکول‌های پلی پپتیدی می‌توانند به یون‌های فلزی در محلول متصل شوند. آنها اغلب حاوی گروه‌های عاملی هستند که می‌توانند فلزات را کلات^۱ کنند. پلی پپتیدها دارای توانایی کلات کردن قوی در مایعات بدن هستند و تفاوت قابل توجهی بین حلالیت یک فلز در مایعات بدن در مقابل همان فلز در آب را توضیح می‌دهند. فلزات، به نوبه خود، بسته به محل قرارگیری آنها در یک زمان معین، به پروتئین‌های مختلفی متصل می‌شوند. در عبور از بدن، یک یون فلزی توسط پلی پپتیدهای مختلف احاطه می‌شود. برای هر یک از آنها، ممکن است واکنش متفاوتی درگیر باشد. برخی از واکنش‌ها ممکن است سمیت یون فلز را افزایش یا کاهش دهند.

به دلیل تأثیر پروتئین‌ها، pH و سایر املاح در مایعات بدن، حلالیت یک ترکیب فلزی در مایعات بدن کاملاً متفاوت از حلالیت آن در آب خواهد بود.

۴. ملاحظات مربوط به نمونه برداری

الف) واکنش پذیری فیلتر

فیلتر مورد استفاده نباید با ذرات معلق جمع‌آوری شده از هوا، واکنش دهد تا شکل شیمیایی نمونه گرفته شده تغییر پیدا نکند. در صورت رخداد این اتفاق، ممکن است یک ترکیب محلول با مواد موجود در فیلتر، یا یک آلاینده موجود در روی فیلتر واکنش نشان داده و یک ترکیب نامحلول یا کمتر محلول تولید کند. نمونه‌ای از این مشکل در مورد نقره مشاهده شده است، زمانی که یک ترکیب محلول از نقره (AgNO_3) با کلرید موجود در برخی از فیلترهای مخلوط استر سلولزی (MCE) یا پلی وینیل کلرید (PVC) واکنش دهد، ترکیب AgCl تشکیل خواهد شد، که بسیار کمتر در آب محلول است. بنابراین، بازیابی کم نقره "محلول" حاصل می‌شود، مگر اینکه از یک محیط فیلتر جایگزین، مانند پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) استفاده گردد. مشکل دیگر با اشکال محلول کروم شش ظرفیتی (VI) است، که می‌تواند با فیلتر برای تشکیل ترکیبات نامحلول واکنش دهد و/یا به کروم سه ظرفیتی (III) احیا شود، بنابراین در آنالیز کروم شش ظرفیتی از بین خواهد رفت. از این رو، مسائل مربوط به سازگاری شیمیایی باید قبل از برداشتن نمونه‌هایی که برای روش‌های استخراج با حلالدر نظر گرفته شده‌اند، بررسی شوند.

فیلترهای غشایی برای نمونه برداری از آئروسول‌ها جهت subsequent determination ترکیبات فلزی محلول مناسب هستند. چنین فیلترهایی از انواع مواد پلیمری با تعدادی فرآیند مختلف تولید می‌شوند. انتخاب مواد پلیمری فیلتر (برای مثال، MCE، PTFE، PVC) به واکنش پذیری شیمیایی آن، که در پاراگراف قبل مورد بحث قرار گرفت، بستگی دارد. محتوای فلزی فیلترها باید تا حد امکان کم باشد، زیرا می‌تواند سهم قابل توجهی در blank value داشته باشد.

۱. کلاته کردن (Chelation) فرایندی است که طی آن یک ترکیب شیمیایی با یک یون فلزی ترکیب شده و آن را بصورت محکم نگه می‌دارد.

۵. ملاحظات مربوط به آنالیز

در بهداشت شغلی، تعدادی از روش‌های آنالیز، برای ترکیبات فلزی محلول، توسط سازمان‌های مختلف منتشر شده است (NIOSH 1994; HSE 1998; BIA 1989; INRS 2014). تلاش برای هماهنگ کردن رویکردهای آماده‌سازی نمونه، منجر به انتشار استانداردهای جامع مربوطه در این زمینه شده است.

الف) استاندارد اروپا

راهنمای روش‌های آماده‌سازی نمونه برای فلزات و متالوئیدهای محلول در هوای محیط کار، اخیراً در یک استاندارد اروپایی CEN (2009) منتشر شده است. در این روش‌ها و دستورالعمل‌های منتشر شده، دو روش به طور کلی برای استخراج گونه‌های فلزی «محلول» مورد استفاده قرار می‌گیرد: (۱) استخراج در آب خالص، یا (۲) استخراج در اسید کلریدریک رقیق ($\sim 0.1\text{ M}$). در استاندارد اروپا، هر دو استراتژی برای انحلال فلزات «محلول» در نمونه‌های هوای محل کار ارائه شده است. استخراج فلزات و متالوئیدها در آب، تعریف شیمیایی «محلول» را منعکس می‌کند (همانطور که در بالا ذکر شد)، در حالی که استخراج در اسید هیدروکلریک رقیق شده، برای تقلید از انحلال ترکیبات فلزی «محلول» در اسید معده طراحی شده است. در این زمینه، دمای 37°C سانتیگراد توصیه می‌شود، زیرا این دمای طبیعی بدن است.

ب) حلال استخراج

یک محقق آلمانی (Hahn 2000) استفاده از 0.1 M مولار اسید کلریدریک، و هم زدن مکانیکی در دمای 37°C سانتیگراد، به مدت دو ساعت، قبل از آنالیز نمونه را برای فلزات محلول در نمونه‌های بهداشت شغلی بیان کرد. یک استثنا برای تالیم وجود دارد که می‌تواند به صورت TiCl_4 نامحلول درآید. در این صورت اسید هیدروکلریک با اسید نیتریک رقیق شده (HNO_3) جایگزین می‌شود. (اگر از اسید هیدروکلریک به عنوان اسید استخراجی برای ترکیبات نقره‌ی محلول استفاده شود، مشکل مشابهی به وجود می‌آید). روش استخراج آلمانی برای چندین گونه فلزی محلول، با استراتژی مشخص شده، سازگار است، که تلاش می‌کند فراهمی زیستی را با انتخاب اسید هیدروکلریک به عنوان اسید استخراجی، در روش‌های استاندارد که توسط ایالات متحده (NIOSH 1994)، بریتانیا (HSE 1998) و فرانسه (INRS 2014) منتشر شده‌اند، آب دیونیزه حلالی است که در تعریف عملیاتی «محلول» برای عناصر فلزی متعدد در محیط کار انتخاب شده است. یک استثنا برای استخراج در آب برای نیکل وجود دارد، که در آن محلول سیترات آمونیوم به عنوان شیرابه برای ترکیبات محلول این عنصر است. سیترات آمونیوم خواص بافری و کیلیت کننده‌ای را فراهم می‌کند که برای شستشوی ترکیبات محلول نیکل مطلوب است.

ج) تعاریف عملیاتی

تعاریف عملیاتی گونه‌های فلزی «محلول»، برای محصولات مصرفی مانند اسباب بازی‌ها، محصولات کاغذی، رنگ‌ها و مواد هنری اعلام شده است. روش‌های استاندارد برای استخراج ترکیبات فلزی از محصولات مصرفی، بر پایه استفاده از نمونه‌های اسید کلریدریک $0.07\text{--}0.14\text{ M}$ مولار هستند که به مدت یک ساعت در دمای 37°C سانتیگراد یا در دمای اتاق قرار می‌گیرند. روش

بین‌المللی ASTM، (انجمن آزمایش و مواد آمریکا نامیده می‌شود) به منظور ارائه تخمینی از فراهمی زیستی چندین فلز در مواد هنری، به استخراج با استفاده از تقریباً ۰/۱ مولار اسید کلریدریک در دمای بدن اشاره می‌کند.

د) مقدار حلال

یکی دیگر از متغیرهای کنترل نشده، مقدار حلال مورد استفاده در روش‌های آنالیز آزمایشگاهی، برای فلزات محلول در آزمایشگاه‌های مختلف است. آزمایشگاه‌های مختلف ممکن است از مقادیر متفاوتی آب دیونیزه برای استخراج استفاده نمایند. برای مثال، یک آزمایشگاه ممکن است از ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه برای استخراج فلز از نمونه استفاده کند، در حالی که آزمایشگاه دیگر، ممکن است از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب برای استخراج ترکیب استفاده نماید. بسته به مقدار ماده موجود در نمونه، روش با استفاده از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌تواند حجم بیشتری از املاح را نسبت به ۱۰ میلی‌لیتر حل کند. یک روش آنالیز محافظه‌کارانه برای فلزات، از ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه برای استخراج استفاده کرد. این حجم برای راحتی انتخاب شده بود و ممکن است هیچ ارتباطی با آنچه بدن جذب می‌کند نداشته باشد. بنابراین، دو نمونه یکسان می‌توانند دو نتیجه متفاوت را بسته به حجم حلال و سایر پارامترهای آنالیز تولید کنند. یکی دیگر از عوامل مؤثر بر حلالیت، توزیع اندازه ذرات نمونه است؛ ذرات کوچکتر معمولاً راحت‌تر از ذرات بزرگتر حل می‌شوند. بنابراین برای دو نمونه با جرم یکسان، نمونه متشکل از ذرات کوچک، ممکن است راحت‌تر از نمونه‌ای که ذرات بزرگ دارد، حل شود.

۶. روش ISO برای فلزات و متالوئیدهای محلول

در سال‌های اخیر، بر اساس تعاریف مختلف برای "حلالیت"، روش‌های مختلفی برای استخراج فلزات و متالوئیدهای محلول مورد استفاده قرار گرفته‌است. در زمینه‌ی اندازه‌گیری عناصر فلزی محلول، در بهداشت صنعتی، سازمان بین‌المللی استاندارد، کمیته فنی ۱۴۶ کیفیت هوا، کمیته فرعی ۲ در محیط کار، کار گروه ۲ ذرات غیر آلی، تلاش کرده‌اند، تا با ارائه یک تعریف عملیاتی از روش آماده‌سازی نمونه، روش‌های استخراج را استاندارد نمایند.

الف) فراهمی زیستی

در دهه ۱۹۹۰، این بحث مطرح شد که حلالیت در مایعات بدن، باید در تو سعه یک تعریف جدید برای TLVهای محلول در نظر گرفته شود. اما از آنجایی که مایعات مختلف بدن ویژگی‌های حلالیت متفاوتی دارند (مانند pH، نمک‌ها، پلی‌پپتیدها)، نمی‌توان تعریف واقع بینانه‌ی عملیاتی و یکنواختی را برای «فراهمی زیستی» تعیین کرد. در واقع، معنای «فراهمی زیستی» سال‌ها در سطح ملی و بین‌المللی مورد بحث بوده است، ولی تلاش برای تعریف عملیاتی حلالیت بر اساس استدلال‌های بیوشیمیایی، عملی و قابل دفاع تلقی نمی‌شد. از این رو، با گروه کاری (ISO/TC 146/SC 2/WG 2) ISO تصمیم گرفت که روش‌های مربوط به ترکیبات فلزی محلول را بر اساس معیارهای کاملاً شیمیایی و نه بیوشیمیایی توصیف نماید.

ب) سازگاری آزمایشگاهی

با توجه به روش‌های آنالیز برای استخراج فلزات محلول و ترکیبات آنها، پیشنهاد می‌شود که محیط استخراج، دما و حجم استخراج در بین تمام آزمایشگاه‌ها یکسان باشد. برای ارائه یک تعریف عملیاتی از "محلول"، تعیین این پارامترها، به منظور استاندارد کردن کامل روش استخراج، برای گونه‌های فلزی محلول ضروری است. علاوه بر این، دستگاه مورد استفاده، و همچنین مسائل مربوط به سازگاری شیمیایی، باید به طور گسترده توضیح داده شود. موضوعاتی که خارج از کنترل آزمایشگاهی هستند، به ویژه نمونه‌برداری، همیشه نمی‌توانند به اندازه کافی تحت تأثیر قرار گیرند. با این حال، تو صیهایی در مورد محیط‌های نمونه‌برداری، جابجایی نمونه، و الزامات حمل و نقل باید به متخصصین بهداشت کار فعال در محیط‌های کار ارائه شود.

ج) توسعه رویه ISO

گروه کاری ISO مسئول توسعه ISO 15202-2، ISO/TC 146/SC 2/WG 2، کار خود را در سپتامبر ۱۹۹۵ آغاز کرد. جدول ۲ فهرستی از کشورهایی است؛ که از سال ۱۹۹۶ تا ۲۰۰۰ در رای‌گیری در مورد محتوای فنی پیش نویس استاندارد بین‌المللی شرکت کرده‌اند.

به دلیل تعاریف مختلف عملیاتی برای ترکیبات فلزی "محلول"، چالش مهمی برای کار گروه ISO، که مسئول توسعه یک روش استاندارد بین‌المللی برای توصیف روشی جهت استخراج فلزات و متالوئیدهای محلول در آنالیز طیف‌سنجی اتمی بود، ارائه شد. دو انتخاب بر اساس روش‌های استاندارد ذکر شده در بالا در دسترس بود: (۱) استخراج در آب خالص، یا (۲) استخراج در ۰/۱ مولار اسید هیدروکلراید. با اجماع نمایندگان ISO حاضر در جلسات کارگروه قبلی، تصمیم گرفته شد که از دوره قبلی پیروی کنند، یعنی حلالیت ترکیبات فلزی در نمونه‌های بهداشت شغلی را به صورت شیمیایی تعریف شود. این تصمیم در طول فرآیند رأی‌گیری بین‌المللی بعدی، که شامل کشورهای فهرست شده در جدول ۱۲ است، تأیید شد. با این وجود، متن استاندارد بین‌المللی (ISO 2012a) بیان می‌کند؛ که کشورها می‌توانند روش‌های جایگزینی را برای اندازه‌گیری گونه‌های فلزی محلول در نمونه‌های هوای محل کار مشخص کنند. بنابراین، استفاده از سایر محیط‌های استخراج به جای ۰/۱ مولار اسید هیدروکلریک نیز امکان‌پذیر شده‌است.

جدول ۲. کشورهای عضو شرکت‌کننده* در کمیته ISO/TC 146/SC 2 هنگام توسعه استاندارد (ISO 15202-2 [1996-2000])

بلژیک	کشور کره	ترکیه
آلمان	هلند	انگلستان
هندوستان	لهستان	ایالات متحده
ایتالیا	اسپانیا	
ژاپن	سوئد	

* کشورهای «شرکت‌کننده» یا "عضو P"، کشورهایی هستند که می‌توانند در مورد پیش‌نویس استانداردهای بین‌المللی رأی دهند و بنابراین ممکن است در طول رأی‌گیری درباره محتوای فنی اسناد نظر بدهند. کشورهای "مشاهده" یا "O-Member" (در فهرست نیستند) نیز ممکن است، نظرات خود را ارائه دهند و می‌توانند در توسعه استانداردهای ISO شرکت کنند. با این حال، در فرآیند رأی‌گیری رسمی ISO، کشورهای عضو O می‌توانند فقط به پیش‌نویس نهایی استانداردهای بین‌المللی رأی دهند، که در این مرحله فقط تغییرات ویرایشی و نه فنی امکان‌پذیر است.

روش ISO برای فلزات و متالوئیدهای محلول، فرض می‌کند که نمونه‌ها با استفاده از استاندارد بین‌المللی، برای جمع‌آوری نمونه‌های هوای محیط کار، جهت subsequent multi-element analysis جمع‌آوری شده‌اند. با این حال، انتخاب جنس فیلتر مورد استفاده جهت جمع‌آوری نمونه‌هایی که برای فلزات "محلول" مورد استفاده قرار می‌گیرند، مهم است.

روش فلزات "محلول" شرح داده شده در استاندارد [ISO 2012a] ISO 15202-2 تمامی عناصر ذکر شده در جدول ۱، به جز Fe و Cr (VI) را پوشش می‌دهد. با وجود این، روش آماده‌سازی نمونه، در این استاندارد قطعاً برای این دو عنصر فلز کاربرد دارد.

روش [ISO 2012b] ISO برای فلزات "محلول" جمع‌آوری شده با فیلتر در محیط کار، نیازمند treatment با ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه (یا محلول لیچ سیترات آمونیوم در مورد نیکل) و هم زدن مکانیکی در حمام آب با دمای 37 ± 2 درجه سانتیگراد، به مدت ۶۰ دقیقه است. پس از آن، مواد حل نشده، با استفاده از دستگاه فیلتراسیون مکش یا فیلتر سر سرنگی (که نسبت به ترکیبات فلزی محلول واکنش پذیر نباشد)، از محلول نمونه جدا می‌شوند. پس از فیلتراسیون، محلول نمونه با اسید نیتریک شسته شسته تا عناصر فلزی محلول در نمونه استخراج شده، تثبیت شوند. سپس نمونه با دستگاه ICP-AES (یا در صورت پایین بودن حد تشخیص، با طیف سنجی جرمی متصل به پلاسمای جفت شده القائی (ICP-MS)) آنالیز می‌شود. البته سایر روش‌های آنالیز، برای مثال، طیف سنجی جذب اتمی یا آنالیز الکتروشیمیایی، نیز می‌تواند به عنوان جایگزین این روش مورد استفاده قرار گیرد.

(د) عملکرد روش

عملکرد روش‌های استخراج، برای چندین گونه فلزی محلول، نظیر؛ نیکل، نقره و کروم شش ظرفیتی ارزیابی شده است. عملکرد استخراج محلول و آنالیز طیف سنجی اتمی نیکل محلول در نمونه‌های فیلتر هوای سلولزی و نیز در نمونه‌های بزرگتر، با استفاده از ۰/۱ مولار سیترات آمونیوم (به عنوان بخشی از روش استخراج متوالی)، هم در نتایج درون آزمایشگاهی و هم از طریق آزمایش‌های بین‌آزمایشگاهی تایید شده است. این روش شست‌وشو با سیترات آمونیوم، اساس روش (ISO 15202-2) برای ترکیبات نیکل محلول را تشکیل می‌دهد. در تحقیقات دیگر، ترکیبات نقره محلول جمع‌آوری شده با فیلترهای PTFE برای استخراج با آب دیونیزه در داخل کاست‌های نمونه‌گیری مات قرار گرفته و با ICP-MS آنالیز شدند. استفاده از نمونه‌گیرهای مات برای جلوگیری از تجزیه نوری یون‌های نقره در محلول ضروری بوده و به دلیل نیاز به حدود تشخیص پایین‌تر برای نقره محلول شده در نمونه‌های واقعی، ICP-MS مورد نیاز بود. روش نقره محلول در in-house با استفاده از نمونه‌های اسپایک نیترات نقره بر روی فیلترهای PTFE تأیید شد، که نشان‌داد باز یافت بیش از ۹۰٪ است. مطالعات میدانی نیز در تصفیه خانه‌های نقره با استفاده از نمونه‌بردار multipoint انجام شد، که در آن مشخص گردید، مقدار نقره محلول کمتر از ۲ درصد جرم کل نقره، در نمونه‌های هوای جمع‌آوری شده بود. همچنین، به عنوان بخشی از یک مطالعه، استفاده از آب دیونیزه برای شست‌وشوی ترکیبات کروم شش ظرفیتی محلول در طی فرآیند استخراج، جهت آنالیز با کروماتوگرافی یونی مورد تأیید قرار گرفت. ارزیابی‌های آزمایشگاهی روی ترکیبات محلول کروم شش ظرفیتی که بر روی فیلترهای PVC قرار گرفته بودند، نشان داد که باز یافت این ترکیبات کمتر بوده است، اما در صورت وجود آهن در نمونه، تداخل با آهن سه ظرفیتی اجتناب‌ناپذیر بود. شست‌وشوی رنگدانه موجود در رنگ با آب و نمونه‌های حاوی فیوم‌های جوشکاری نیز به عنوان بخشی از این ارزیابی مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت مشخص شد که ترکیبات کروم شش ظرفیتی محلول در فیوم‌های جوشکاری رایج‌تر است، اما محتوای آنها در رنگدانه‌های مختلف از نمونه‌های رنگی متفاوت می‌باشد.

۷. خلاصه

The exposure standards for some metals vary up to a factor of 500 تا حلالیت و فراهمی زیستی افزایش یافته برخی از ترکیبات را در نظر بگیرد. حتی ترکیباتی که عموماً توسط شیمی‌دانان به عنوان ترکیبات "نامحلول" شناخته می‌شوند، ممکن است حلالیت کافی در مایعات بدن داشته باشند، بنابراین از اهمیت بیولوژیکی برخوردار هستند. استانداردهای مواجهه با فلزات محلول مانند TLVها مربوط به ACGIH و سایر OELها، با توجه به سیال استخراجی، دمای سیال، همزدن و سایر عوامل موثر بر حلالیت، به شکل ویژه وجود ندارد. از آنجایی که این عوامل به طور قابل توجهی بر حلالیت تأثیر می‌گذارند، اگر بخواهیم در آزمایشگاه‌هایی که آنالیز فلزات محلول را انجام می‌دهند، تکرارپذیری وجود داشته باشد، استانداردسازی یا اتخاذ یک تعریف عملیاتی ضروری است. در برخی کشورها (برای مثال، کشورهای اتحادیه اروپا)، الزامات ملی این ویژگی‌ها را فراهم می‌کنند. در موارد دیگر، از جمله استانداردهای نظارت بر مواجهه در ایالات متحده، دستورالعمل‌های ملی رسمی در دسترس نیستند.

بنابراین، پیروی از دستورالعمل‌های بین‌المللی یا روش‌های موجود در استانداردهای ISO، به منظور دستیابی به تکرارپذیری در نتایج اندازه‌گیری‌ها، و زمانی که استانداردهای مواجهه یا دستورالعمل‌های ملی مبهم هستند، ضروری است. ایزو ۱۵۲۰۲ نسبت به سایر دستورالعمل‌ها و استانداردها دارای مزیت‌های بالاتری است، چرا که اطلاعات بیش از ۱۳ کشور شرکت کننده را دربرگرفته است (جدول ۲). بنابراین استفاده از ISO 15202 تا زمانی که استانداردهای مواجهه یا دستورالعمل‌های ملی بتوانند ویژگی بهتری را ارائه نمایند، پیشنهاد می‌گردد.

اگر از واسطه‌ی نمونه‌برداری نامناسب استفاده شود، آزمایشگاه‌ها نمی‌توانند داده‌های مربوط به فلزات محلول را بازیابی کنند. پایداری نمونه مشکلی است که هنگام نمونه‌برداری برای نقره، کروم و سایر ترکیبات فلزی محلول بایستی مورد توجه قرار گیرد. اگرچه روش ISO برای همه گونه‌های فلزی محلول تأیید نشده است، اما استاندارد توصیه می‌کند که اعتبارسنجی روش، با استفاده از ترکیبات فلزی محلول برای عنا صر هدف انجام شود. ISO 15202 راهنمایی‌هایی را در مورد انتخاب واسطه‌ی نمونه‌برداری برای فلزات محلول ارائه می‌دهد، که می‌تواند راهنمای مفیدی برای متخصصین بهداشت صنعتی و سایر مشتریان آزمایشگاه ارائه نماید.

۸. منابع

ACGIH [1987]. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) Committee Activities and Reports – TLVs for Chemical Substances. Appl Ind Hyg 2:R4-R5.

ACGIH [2001]. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th ed. Cincinnati, OH, USA: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).

ACGIH [2015]. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH, USA: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).

Ashley K [1994]. Electroanalytical Applications in Occupational and Environmental Health. Electroanalysis 6:805-820.

Ashley K [2001]. International Standard Procedure for the Extraction of Metal Compounds Having Soluble Threshold Limit Values. Appl Occup Environ Hyg 16:850-853.

Ashley K [2015]. Harmonization of NIOSH Sampling and Analytical Methods with Related International Voluntary Consensus Standards. J Occup Environ Hyg 12:D107-D115.

Ashley K, Applegate GT, Marcy AD, Drake PL, Pierce PA, Carabin N, Demange M [2009]. Evaluation of Sequential Extraction Procedures for Soluble and Insoluble Hexavalent Chromium Compounds in Workplace Air Samples. *J Environ Monit* 11:318-325.

ASTM [2013]. ASTM D6832, Standard Test Method for the Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement Using 1,5-Diphenylcarbazide. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; [www.astm.org]. Date accessed: April 6, 2016.

ASTM [2014]. ASTM D5517, Standard Test Method for Determining Extractability of Metals from Art Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.

Beliles RP [1994]. The Metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4th ed., Vol. 2c. New York, NY, USA: Wiley, pp. 1879-2317.

BIA [1989]. Kennzahl 6015, Methodik zur Bestimmung "löslicher Metallverbindungen." In: BIA – Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen, Vol. 15 (Lfg. IX/95). Sankt Augustin, Germany: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA).

CEN [2009]. EN 13890, Workplace Atmospheres - Procedures for Measuring Metals and Metalloids in Airborne Particles – Requirements and Test Methods. Brussels, Belgium: Comité Européen de Normalisation (CEN).

CEN [2013]. EN 71-3, Safety of Toys. Brussels, Belgium: Comité Européen de Normalisation (CEN).

CRC [2015]. Handbook of Chemistry and Physics, 96th ed.; Lide, D. R., ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Drake PL, Marcy AD, Ashley K [2006]. Evaluation of a Standardized Method for Determining Soluble Silver in Workplace Air Samples. *J Environ Monit* 8:134-139.

Draper WM, Ashley K, Glowacki CR, Michael PR [1999]. Industrial Hygiene Chemistry– Keeping Pace with Rapid Change in the Workplace. *Anal Chem* 71:33R-60R.

Fairfax R, Blotzer M [1994]. TLVs – Soluble and Insoluble Metal Compounds. *Appl Occup Environ Hyg* 9:683-686.

Hahn J-U [2000]. Aufbereitungsverfahren zur analytischen Bestimmung "löslicher" Metallverbindungen – Ein pragmatischer Vorschlag (Preparation Method to Analyze "Soluble" Metal Compounds – A Pragmatic Suggestion). *Gefahrstoffe Reinh Luft* 60:241-243.

HSE [1998]. MDHS Method 42/2, Nickel and Inorganic Compounds of Nickel; and Method 46/2, Platinum Metal and Soluble Platinum Compounds. In: Methods for the Determination of Hazardous Substances. London, United Kingdom: Health and Safety Executive (HSE).

IFA [2014]. GESTIS – Database on Hazardous Substances – International Limit Values for Chemical Agents. Sankt Augustin, Germany: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA); [https://www.dguv.de/ifa/index-2.jsp]. Date accessed: April 6, 2016.

INRS [2014]. Fiche 003, Métaux – Métalloïdes. In: Métrologie des Polluants, Evaluation de l'Exposition Professionnelle, Méthodes de Prélèvement et d'Analyse de l'Air. Paris, France: Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS); [www.inrs.fr]. Date accessed: April 6, 2016.

ISO [2011]. ISO 3856, Paints and Varnishes – Determination of "Soluble" Metal Content (7 Parts). Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO); [www.iso.org]. Date accessed: April 6, 2016.

ISO [2012a]. 15202-2, Workplace Air - Determination of Metals and Metalloids in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; Part 2, Sample Preparation – Annex B: Sample Dissolution Method for Soluble Metal and Metalloid Compounds. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).

ISO [2012b]. ISO 15202-1, Workplace air – Determination of Metals and Metalloids in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; Part 1, Sampling. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).

NIOSH [1994]. Barium, soluble compounds: Method 7056 and Tungsten (soluble and insoluble): Method 7074. In: NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; Cassinelli, ME, O'Connor, PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113 [www.cdc.gov/niosh/nmam/].

O'Neil MJ, ed. [2006]. Merck Index, 14th ed. Rahway, NJ: Merck & Co.

Wang J, Siegel PD, Lewis DM, Vo E, Wallace WE, Ashley K, Stettler LE [2000]. Spectroscopic Techniques in Industrial Hygiene. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry; Meyers RA, ed. Chichester, United Kingdom: Wiley, pp. 4783-4824.

Zatka VJ, Warner JS, Meskery D [1992]. Chemical Speciation of Nickel in Airborne Dusts – Analytical Method and Results of an Interlaboratory Test Program. Environ Sci Technol 26:138-144.

حلالیت‌های فلزات و ترکیبات فلزی

- آلومینیوم و ترکیبات

فلز آلومینیوم با اسید هیدروکلریک رقیق، اسید سولفوریک، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم واکنش می‌دهد. نمک‌های آلومینیوم از جمله آلومینات سدیم، فلوراید آلومینیوم، کلرید آلومینیوم و کرایولیت همگی محلول در آب هستند.

- آرسنیک و ترکیبات

آرسنیک: نامحلول در آب سرد و گرم و محلول در اسید نیتریک
تری‌اکسید آرسنیک و پنتوکسید آن: محلول در آب سرد و گرم، الکل، مواد قلیایی و اسید هیدروکلریک
پنتوکسید آرسنیک: محلول در اسیدها
آرسنات سرب: نامحلول در آب سرد؛ محلول در آب داغ، اسید نیتریک و قلیایی‌های سوزاننده
آرسنات (های) کلسیم: نامحلول در آب و اسیدها
آرسنات سدیم: بسیار محلول در آب
اسید آرسنیک: محلول در آب و الکل
تری سولفید آرسنیک: نامحلول در آب

- باریم و ترکیبات

فلز باریم: نامحلول در آب، محلول در الکل
بیشتر ترکیبات باریم در آب (سرد یا گرم) محلول هستند، برای مثال، کلرید باریم، اکسید باریم، استات باریم و سیانید باریم.
هیدروکسید باریم کمی در آب محلول بوده، ولی کربنات باریم در آب نامحلول تا کمی محلول و در اسیدها محلول است.

- بریلیم و ترکیبات

بریلیم: حلالیت کم در آب داغ و نامحلول در آب سرد، محلول در قلیاها و اسیدهای رقیق
اکسید بریلیم: نامحلول در آب، محلول در برخی اسیدها و قلیاها
هیدروکسید بریلیم: نامحلول در آب، محلول در اسیدها و قلیاها
بریلیم فلوراید: محلول در آب سرد و گرم، الکل و اسید سولفوریک
سولفات بریلیم: محلول در آب و اسید سولفوریک غلیظ

- کروم و ترکیبات

کروم با اسید هیدروکلریک رقیق و اسید سولفوریک واکنش می‌دهد، اما با اسید نیتریک وارد واکنش نشان نمی‌شود.
فلز کروم: محلول در آب سرد و گرم

ترکیبات کروم شش ظرفیتی؛ از جمله تری اکسید کروم، انیدرید اسید کرومیک، کرومات‌ها، دی کرومات‌ها و پلی کرومات‌ها، تمایل به حلالیت کمی در آب دارند و می‌توان آنها را به دو زیر گروه تقسیم کرد:

(۱) ترکیبات کروم شش ظرفیتی محلول در آب؛ شامل اسید کرومیک، انیدریدهای آن و کرومات‌ها و دی کرومات‌های سدیم، پتاسیم، آمونیوم، لیتیوم، سزیم و روبیدیم

(۲) ترکیبات کروم شش ظرفیتی نامحلول در آب؛ شامل کرومات روی، کرومات سرب، کرومات باریم و تری اکسید کروم متخلخل.

- آهن و ترکیبات

آهن، ferrous oxide, ferric oxide اکسید آهن: نامحلول در آب سرد و گرم

کلرید آهن، نیتрат آهن ferric sulfate, ferrous sulfate و کلرید آهن: محلول در آب گرم و سرد

کلرید آهن: محلول در اتانول، متانول و اتر

نیترات آهن و کلرید آهن: محلول در اتانول و استون

سولفات آهن: حلالیت کم در اتانول و نامحلول در استون

سولفات آهن: نامحلول در اتانول

- مولیبدن و ترکیبات

مولیبدن: نامحلول در آب گرم یا سرد، محلول در اسیدهای نیتریک، سولفوریک و هیدروکلریک

اکسید مولیبدیک: حلالیت کم در آب، محلول در اسیدها و قلیاها

دی سولفید مولیبدن: نامحلول در آب سرد یا گرم و اسیدهای رقیق. محلول در اسید سولفوریک داغ، آکوا رژیا و اسیدنیتریک

مولیبدات آمونیوم: محلول در آب سرد یا گرم، اسیدها و قلیاها

مولیبدات کلسیم: نامحلول در آب سرد، محلول در آب گرم

مولیبدات سرب: نامحلول در آب و الکل و محلول در اسید و پتاسیم هیدروکسید

سدیم مولیبدات: محلول در آب سرد و گرم

- نیکل و ترکیبات

نیکل: نامحلول در آب سرد و گرم و محلول در اسیدهای نیتریک، سولفوریک و هیدروکلریک

اکسید نیکل: نامحلول در آب سرد و گرم و محلول در هیدروکسید آمونیوم و اسیدها

استات نیکل: محلول در آب سرد و نامحلول در الکل [CRC 2015] و محلول در الکل [O'Neil 2006]

کربنات نیکل: محلول در آب سرد و نامحلول در آب گرم

نیکل هیدرات: برخی از آنها محلول و برخی نامحلول (در آب)

سولفات نیکل: محلول در آب سرد و گرم

- پلاتین و ترکیبات

پلاتین: نامحلول در آب گرم یا سرد و اسیدهای معدنی منفرد. محلول در aqua regia; attacked by halogens هالوژن‌ها، سیانیدهای قلیایی و مواد قلیایی سوزآور
اشکال پلاتین مجموعه‌ای از نمک‌های کلروپلاتینات پیچیده‌ی محلول در آب هستند.

- رادیوم و ترکیبات

رادیوم: نامحلول در آب گرم یا سرد و محلول در اسید سولفوریک داغ و اسید هیدروکلریک و کم محلول در اسیدها و aqua regia
ترکیبات رادیوم شامل تری کلرید رادیوم، کلرورودیت سدیم و رادیوم کربونیل استیل استونات: محلول در آب

- نقره و ترکیبات

نقره: نامحلول در آب و بی اثر نسبت به اکثر اسیدها. واکنش شدید در حضور اسید نیتریک رقیق یا اسید سولفوریک غلیظ داغ.
محلول در هیدروکسیدهای قلیایی در حضور هوا.
اکسید نقره: محلول در آب سرد و گرم، اسیدها و قلیاها
استات نقره: محلول در آب گرم یا سرد و اسید نیتریک
برمید نقره: نامحلول در آب گرم یا سرد و اسید نیتریک
کلرید نقره: محلول در آب گرم، حلالیت کم در آب سرد و هیدروکسید آمونیوم
سیانید نقره: محلول در آب سرد، اسید نیتریک و هیدروکسید آمونیوم
نیترات نقره: محلول در آب سرد و گرم

- تالیم و ترکیبات

تالیم: نامحلول در آب سرد و گرم. محلول در اسیدهای نیتریک، سولفوریک و هیدروکلریک
اکسید تالوس: محلول در آب، اسیدها و الکل ها
اکسید تالیک: نامحلول در آب گرم یا سرد و محلول در اسیدها
استات تالوس و کلرید تالیک: محلول در آب سرد و الکل
برمید و کلرید تالوس: حلالیت کم در آب
سولفات تالوس: محلول در آب گرم یا سرد
سولفید تالوس: محلول در آب سرد

- تنگستن و ترکیبات

تنگستن: نامحلول در آب گرم یا سرد، اسید هیدروفلوئوریک و هیدروکسید پتاسیم. محلول در مخلوط هیدروفلوریک و اسید
نیتریک. حلالیت کم در اسید سولفوریک
تری اکسید تنگستن: نامحلول در آب گرم یا سرد و اسیدها. محلول در قلیاها داغ و اسید هیدروفلوئوریک
اسید تنگستن: نامحلول در آب سرد و اکثر اسیدها. محلول در آب گرم، قلیاها، اسید هیدروفلوئوریک و آمونیاک

تنگستات سدیم: محلول در آب سرد و گرم، حلالیت کم در آمونیاک. نامحلول در اسیدها و الکل
کاربید تنگستن: نامحلول در آب، محلول در مخلوط هیدروفلوئوریک اسید و نیتریک اسید و در aqua regia.
Tungsten diboride: نامحلول در آب گرم یا سرد. محلول در aqua regia.
هگزاکلرید تنگستن: محلول در آب گرم
اکسی تتراکلرید تنگستن: محلول در آب گرم یا سرد
هگزا فلوراید تنگستن: محلول در آب گرم یا سرد و مواد قلیایی
تنگستن دی سولفید: نامحلول در آب سرد و الکل. محلول در مخلوط هیدروفلوریک و اسید نیتریک
اسید فسفوتنگستن: محلول در آب سرد، الکل و اتر
آمونیم پاراتنگستات: محلول در آب. نامحلول در الکل

- اورانیوم و ترکیبات

اورانیوم: نامحلول در آب سرد یا گرم، الکل و مواد قلیایی
دی اکسید اورانیوم: نامحلول در آب گرم یا سرد. محلول در اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ
تری اورانیوم اکتوکسید: نامحلول در آب گرم یا سرد. محلول در اسید نیتریک و اسید سولفوریک
تترا فلوراید اورانیوم: نامحلول در آب سرد، اسیدهای رقیق و مواد قلیایی. محلول در اسیدهای غلیظ و قلیایی

فصل چهارم

پایش دود ناشی از گازوئیل در محیط کار

نگارش: Eileen Birch, Ph.D., NIOSH

۲. اثرات بر سلامتی

بیش از یک میلیون کارگر در ایالات متحده (به عنوان مثال، در حمل و نقل، معدن، راه آهن، ساخت و ساز، کشاورزی) در معرض دود ناشی از گازوئیل هستند [NIOSH 1988]. استفاده گسترده از تجهیزات گازوئیلی، به عنوان یک نگرانی برای سلامت شناخته شده است. مواجهه با دود ناشی از گازوئیل با افزایش خطر ابتلا به سرطان ریه مرتبط است [Attfield et al. 2012; Garshick et al. 2004; HEI 1995; IARC 2012; Silverman et al. 2012]. دود ناشی از گازوئیل، یک مشکل فراگیر است و مواجهه محیطی با آن، یکی از نگرانی‌های بهداشت عمومی است؛ اما مواجهه در محل کار خطر بالاتری را به همراه دارد، زیرا معمولاً بسیار بیشتر از مقداری است که مردم عادی با آن مواجه می شوند.

در سال ۱۹۸۸، مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH) دود ناشی از گازوئیل را به عنوان یک سرطان‌زای شغلی بالقوه گزارش کرد و به کارفرمایان توصیه کرد که مواجهه کارگران را با آن کاهش دهند [NIOSH 1998]. این توصیه بر اساس پنج مطالعه حیوانی مستقل بود که در آن موش‌هایی که در معرض دود بدون فیلتر قرار گرفته بودند، افزایش بروز تومورهای خوش خیم و بدخیم ریه را نشان دادند [IARC 1989]. سازمان‌های دیگر، از جمله آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) [IARC1989]، سازمان بهداشت جهانی (WHO) [WHO 1996]، آژانس حفاظت از محیط زیست کالیفرنیا [CalEPA 1998]، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) [EPA 2000a] و برنامه ملی سم شناسی [NTP 2000] شواهد حیوانی و انسانی را بررسی کردند و هر کدام دود ناشی از گازوئیل را به عنوان سرطان‌زای احتمالی انسانی یا نام مشابه طبقه بندی کردند. در سال ۲۰۱۲، بر اساس مطالعات اپیدمیولوژیک، IARC [IARC, WHO 2012] دود ناشی از گازوئیل را به عنوان سرطان‌زا برای انسان (گروه یک) طبقه‌بندی کرد. به طور خاص، یک مطالعه بزرگ بر روی معدنچیان آمریکایی، که توسط NIOSH و مؤسسه ملی سرطان (NCI) انجام شد، افزایش خطر مرگ ناشی از سرطان ریه را در کارگران در معرض مواجهه، نشان داد [Attfield et al. 2012; Silverman et al. 2012].

اثرات غیرسرطانی، از جمله اثرات ایمنی، تنفسی و قلبی عروقی، نیز با مواجهه با دود ناشی از گازوئیل، مرتبط است. ذرات دود ناشی از گازوئیل می توانند به عنوان محرک غیراختصاصی راه هوایی، در مواجهه‌های نسبتاً بالا، عمل کنند. در سطوح پایین تر مواجهه، آنها می توانند باعث آزاد شدن واسطه‌های (سایتوکین‌ها، کموکین‌ها، ایمونوگلوبولین‌ها و اکسیدان‌ها) واکنش‌های آلرژیک و التهابی شوند [Pandya et al. 2002]. ذرات گازوئیل ممکن است بیان فنوتیپ پاسخ ایمونولوژیک (Th2) مرتبط با آسم و بیماری‌های آلرژیک را افزایش دهند و ممکن است اثرات ایمنی بیشتری در حضور آلرژن‌های محیطی داشته باشند. در سطح بین‌المللی، شیوع آسم (و بستری شدن در بیمارستان و مرگ و میر مرتبط) همچنان در بزرگسالان و کودکان رو به افزایش است. کودکان ممکن است آسیب پذیرتر از بزرگسالان باشند [Edwards et al. 1994; Weiland et al. 1994; Wjst et al. 1993; van Vliet et al. 1997]. مطالعات نشان می‌دهند کودکانی که در نزدیکی گذرگاه‌های اصلی کامیون‌ها زندگی می‌کنند در معرض خطر بیشتر ابتلا به علائم آسم و آلرژی هستند. در ایالات متحده، تعداد افراد مبتلا به آسم خود گزارش شده، از سال ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۴ ۷۵ درصد افزایش یافته است [Mannino et al. 1998]. شواهد ایمونولوژیک با نتایج مطالعات اپیدمیولوژیک، که آلودگی هوای مرتبط با ترافیک، به ویژه ذرات دود ناشی از گازوئیل را، با افزایش بیماری‌های تنفسی مرتبط می دانند، مطابقت دارد.

مطالعات به طور پیوسته ارتباط مثبتی بین آلودگی هوا به ذرات معلق و مرگ و میر روزانه پیدا کرده اند [Brown et al. 2000; Dockery et al. 1993; EPA 1999, 2000b; Pope et al. 1995a; Pope et al. 1995b; Pope et al. 2002; Samet 2000];

[Schwartz 1997; Schwartz et al. 1996]. استاندارد سنتی کیفیت هوای ایالات متحده برای ذرات معلق بر اساس ذرات با قطر کوچکتر/مساوی ۱۰ میکرومتر (PM_{10}) است [52 Fed. Reg. 24634 (1987)]. در سال ۱۹۹۷، EPA استاندارد جدیدی را پیشنهاد کرد [62 Fed. Reg. 38652 (1997)] (به www.epa.gov مراجعه کنید) که بر اساس ذرات با قطر کوچکتر/مساوی ۲.۵ میکرومتر ($PM_{2.5}$) بود. این ذرات کوچکتر عمدتاً از منابع احتراق سرچشمه می گیرند. استاندارد جدید به این دلیل پیشنهاد شد که مطالعات اخیر همبستگی بالاتری را بین آلودگی هوا به ذرات ریز (fine particles) و اثرات نامطلوب سلامتی پیدا کرده بودند. در تجزیه و تحلیل داده‌های شش شهر ایالات متحده [Schwartz et al. 1996]، نشان داده شد که ذرات ریز به طور مداوم با افزایش خطر مرگ ناشی از بیماری مزمن انسدادی ریه، ذات‌الریه و بیماری ایسکمیک قلبی مرتبط بودند. ارتباط مثبتی بین آلودگی هوا به ذرات ریز و بستری شدن در بیمارستان به دلیل بیماری‌های تنفسی و قلبی عروقی نیز یافت شده است [Schwartz 1994; Burnett et al. 1995; Schwartz and Morris 1995]. ذرات تولید شده توسط منابع احتراق در این یافته‌ها دخیل بودند. علاوه بر آسم، استنشاق مزمن ذرات دود گازوئیل ممکن است در این پیامدهای نامطلوب سلامتی نقش داشته باشد. بررسی‌هایی در مورد اثرات نامطلوب سلامتی، ناشی از دود گازوئیل، منتشر شده است [CalEPA 1998; EPA 2000a; HEI 1995, 2002; IARC 1989; IARC 1996; WHO 1996; WHO 2012; NIOSH 1988; NTP 2000; Solomon et al. 1998].

ب. ترکیب

دود موتور گازوئیلی، مخلوطی بسیار پیچیده و متغیر از گازها، بخارات و ذرات ریز است. مقدار و ترکیب دود، بسته به عواملی مانند سوخت و نوع موتور، برنامه تعمیر و نگهداری، تنظیم بودن/نبودن، حجم کار و تصفیه گازهای خروجی، بسیار متفاوت است. محتوای گازی این دود شامل هیدروکربن‌ها و اکسیدهای کربن، گوگرد و نیتروژن است. اجزای ذره‌ای آن شامل قطرات مایع و ذرات دوده حاوی ترکیبات آلی، سولفات‌ها، فلزات و سایر عناصر کمیاب هستند. بخش آلی آن (قطرات و ذرات جذب‌سطحی شده) عمدتاً سوخت و روغن نسوخته است؛ اما هزاران ترکیب (مانند آلدئیدها، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای [PAH]) در بخش آلی یافت شده است که برخی از آنها ژنوتوکسیک هستند [HEI 1995, 2002; IARC 1989; NIOSH 1988; WHO 1996].

ج. انتخاب آنالیت: کربن عنصری

از آنجایی که دود ناشی از گازوئیل یک مخلوط بسیار پیچیده است، باید جایگزینی برای مواجهه انتخاب شود. در اوایل دهه ۱۹۹۰، محققان NIOSH که در حال بررسی جایگزین‌های بالقوه بودند، اندازه‌گیری کلی کسر ذرات را مدنظر قرار دادند، زیرا مطالعات حیوانی، القای تومور ریه را با دود فیلتر نشده گازوئیل [IARC 1989; NIOSH 1988] مرتبط می‌کردند و بیشتر (۹۰ درصد در یک مطالعه) [Schuetzle 1983] قدرت جهش‌زایی این دود با کسر ذرات مرتبط بود. در آن زمان، روش‌های وزن سنجی برای گرد و غبارهای قابل‌استنشاق قابل‌احتراق و زیرمیکرومتر در معادن استفاده می‌شد، اما روش‌های وزن سنجی فاقد گزینش پذیری هستند و برای اندازه‌گیری‌های سطح پایین (به عنوان مثال، کمتر از ۲۰۰ میکروگرم بر متر مکعب) مناسب نیستند. روش‌هایی برای توصیف کسر محلول آلی ذرات گازوئیل (diesel particulate matter (DPM)) نیز در دسترس بودند و دیگر روش‌ها از آن زمان توسعه یافته‌اند. اگرچه اندازه‌گیری ترکیبات آلی خاص، به‌ویژه ژنوتوکسین‌ها، ممکن است در توصیف سمیت بالقوه دود ناشی از گازوئیل مفید باشد، یک ترکیب یا یک گروه از ترکیبات منعکس‌کننده خوبی برای مواجهه با بخش ذرات نخواهد بود - حتی اگر نشانگرهای منحصر به فردی یافت شود. چراکه ترکیب دود ناشی از گازوئیل بسیار متغیر است.

کربن یک جایگزین منطقی مواجهه برای موتورهای گازوئیلی سنتی است؛ زیرا ذرات دود دیزل (DPM) عمدتاً (معمولاً بیش از ۸۰ درصد) از کربن تشکیل می‌شوند [Japar et al. 1984; Lies 1989; Pierson et al. 1983]. با این حال، کربن موجود در

بخش آلی (یعنی کربن آلی یا OC) DPM یک معیار به‌گزین نیست؛ زیرا منابع دیگر OC (به عنوان مثال، دود سیگار و سایر ذرات معلق در هوا، دود آسفالت) در بسیاری از محیط‌های کار وجود دارند. کربن عنصری (کربن موجود در هسته ذرات دوده یا EC) جایگزین بهتری برای پایش است [Birch and Cary 1996a]؛ زیرا معیار به‌گزین‌تری برای اندازه‌گیری ذرات دود ناشی از گازوئیل است و هنوز هم کسر قابل توجهی (۳۰ تا ۹۰ درصد) از جرم ذرات را تشکیل می‌دهد (HEI 2002)، بخش I، قسمت ۱ را ببینید). ذرات ریز EC اساساً از احتراق سوخت‌های فسیلی حاصل می‌شوند و موتورهای گازوئیلی همیشه از منابع اصلی این ذرات بوده‌اند. آئروسول‌های کربن دار مانند دود سیگار و چوب، حاوی مقدار کمی EC (اگر داشته باشند) هستند [Birch 1998a; Birch and Cary 1996a]. موتورهای بنزینی EC بسیار کمتری نسبت به گازوئیلی‌ها منتشر می‌کنند، بنابراین سهم این منبع نسبتاً کم است. منابع دیگر مانند احتراق زغال‌سنگ، زباله‌سوزها و زباله‌های لاستیک‌ها می‌توانند سطح پس‌زمینه (محیط‌زیستی) EC را افزایش دهند، اما موتورهای گازوئیلی در رتبه نخست انتشاردهنده‌ها هستند [Cass and Gray 1995; Sawyer and Johnson 1995]. در محیط‌های شغلی، جایی که تجهیزات گازوئیلی در مجاورت کارگران استفاده می‌شوند، سهم این منابع ناچیز است، به خصوص زمانی که سطوح EC بسیار بالاتر از سطح پس‌زمینه باشد. غلظت EC محیطی، بسته به آلودگی هوای محلی، معمولاً در محدوده ۱-۳ میکروگرم بر متر مکعب است [Birch and Cary 1996a]، در حالی که در محل کار با تجهیزات دیزلی (در حال کار)، غلظت EC عموماً بسیار بالاتر است [Haney and Fields 1996; NIOSH 1992; NIOSH 1993; NIOSH 1994c; Stanevich et al. 1997; Verma et al. 1999; Whittaker et al. 1999; Zaebst et al. 1991]. پس‌زمینه محیطی بالاتر (به عنوان مثال، ۳-۵ میکروگرم بر متر مکعب) برای شهرهای آلوده‌تر ایالات متحده (مانند لس‌آنجلس) گزارش شده است، اما سطوح بالاتر EC به وسایل نقلیه گازوئیلی مجاور نسبت داده شده است [Cadle and Mulawa 1990; Gray et al. 1984; Cass and Gray 1995]. در یکی از سایت‌های پایش (گلندورا، کالیفرنیا)، بررسی داده‌های جمع‌آوری‌شده در فواصل یک دقیقه‌ای نشان داد که توده‌های انتشاری ناشی از خودروهای گازوئیلی واقع در ۵۰ متری محل، آلودگی‌ای تا ۵ میکروگرم بر متر مکعب بالاتر از سطح پس‌زمینه ایجاد می‌کنند [Hansen and Novakov 1990].

غبارهای کربنی مانند گرد و غبار زغال سنگ (محتوای EC بستگی به رتبه زغال سنگ دارد)، کربن سیاه و نانومواد کربنی، حاوی EC هستند؛ اما ذرات موجود در پودر (پراکنده به صورت کلوخه ذرات) و غبارهای تولید شده به صورت مکانیکی بسیار بزرگتر (به طور کلی قطر بیش از ۱ میکرومتر) از ذرات ناشی از احتراق هستند. بنابراین، این غبارها را می‌توان به شکل موثری، بر اساس اندازه، از نمونه مربوط به گازوئیل، جدا کرد. زمانی که ایمپکتورهای با نقاط برش زیرمیکرومتری برای نمونه‌برداری از هوای معادن زغال‌سنگ برقی (غیرگازوئیلی) استفاده شد، تنها سطوح پایینی از EC (کمتر/مساوی ۱۵ میکروگرم بر متر مکعب) یافت شد [Birch and Cary 1996b]. راهنمای نمونه‌برداری هوا در یکی از بخش‌های زیر مورد بحث قرار می‌گیرد. علاوه بر انتخاب‌پذیری، اثرات بالقوه سلامتی نیز در هنگام پیشنهاد جایگزینی EC در نظر گرفته شد [Birch 1991; Birch and Cary 1996a; 55 Fed. Reg. 110 (1990)]. ذرات گازوئیلی و دیگر انواع ذرات ریز نامحلول، به اعماق ریه‌ها استنشاق می‌شوند، جایی که می‌توانند پاسخ التهابی را القا کنند. علاوه بر این، نشان داده شد که ذرات EC ماندگاری طولانی مدت [Sun et al. 1982; Wolff et al. 1986] ژنوتوکسین‌های جذب‌سطحی شده و سایر سموم شیمیایی را افزایش می‌دهند، زیرا این مواد ذرات میل ترکیبی بالایی با آنها دارند [Niessner and Wilbring 1989]. کسر آلی جذب‌سطحی شده از خنک شدن سریع مخلوط دود ناشی از گازوئیل حاصل می‌شود که باعث غنی شدن برخی از گونه‌ها در سطح ذرات می‌شود [Natusch 1978; Thrane et al. 1985; Yamasaki et al. 1982]. غنی‌سازی توسط این مکانیسم، به ترکیبات با فراریت متوسط تا کم مربوط است [Thrane et al. 1985; Yamasaki 1982]. به عنوان مثال، PAH‌هایی که دارای چهار یا بیشتر حلقه‌های آروماتیک هستند، به طور کلی با ذرات معلق مرتبط هستند [Bjorseth and Becher 1986]. این موضوع مهمی است؛ زیرا انتظار می‌رود این میعانات با تعداد حلقه بیشتر، سرطان‌زا یا جهش‌زا باشند.

[Grimmer et al. 1983; Pott 1985]. همراه با پاسخ التهابی ناشی از ذرات، عوامل ژنوتوکسیک ممکن است باعث ایجاد تومور شوند. ذرات بسیار ریز (کوچکتر از ۰.۱۰ میکرومتر) ممکن است خطر بیشتری برای سلامتی داشته باشند. نتایج مطالعات سم شناسی بر روی ذرات جامد با قطرهای آیرودینامیکی در این محدوده اندازه، نشان می دهد که ذرات بسیار ریز به شکل ویژه ای سمی هستند، حتی آنهایی که دارای کسر آلی نیستند و از موادی تشکیل شده اند که نسبتاً غیر سمی در نظر گرفته می شوند (مانند کربن سیاه، دی اکسید تیتانیوم). در مطالعه ای روی رت ها [Donaldson et al. 2000]، افزایش ۱۰ برابری در التهاب، با مواجهه با ذرات بسیار ریز در مقایسه با همان جرم از ذرات ریز، مشاهده شد. این موضوع مهمی است؛ زیرا، از نظر جرم، اکثر ذرات دود ناشی از گازوئیل در محدوده ریز قرار دارند ولی از نظر تعداد، بیشتر آنها در محدوده بسیار ریز قرار می گیرند [Kittelson et al. 2002]. با توجه به ماهیت فیزیکی و شیمیایی ذرات EC منتشر شده از موتورهای گازوئیلی، پایش و کنترل مواجهه با این ذرات، اقدامی معقول و محتاطانه است.

۲. روش آنالیز

آ. زمینه

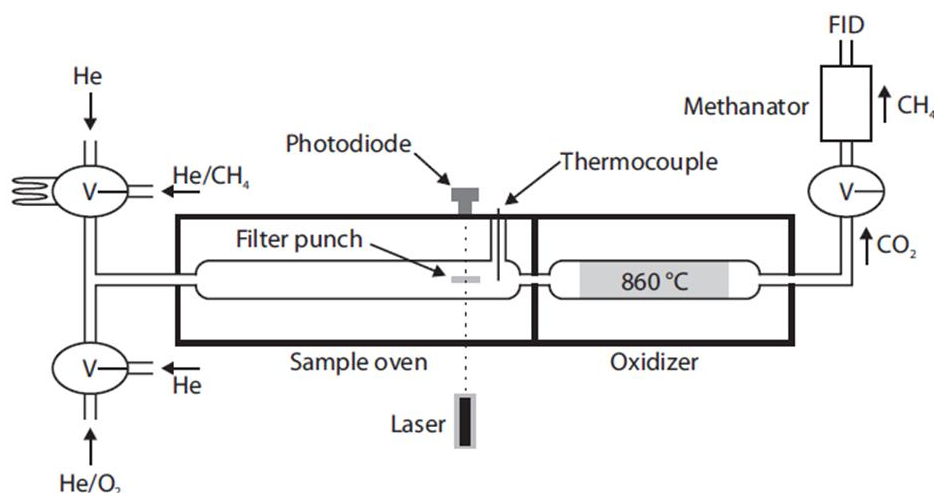
یک روش پایش برای DPM تحت عنوان روش ۵۰۴۰ در کتابچه راهنمای روش های آنالیز NIOSH (NMAM) منتشر شده است. این روش بر اساس یک تکنیک آنالیز حرارتی نوری برای ذرات کربن است. در این روش، هم OC و هم EC تعیین می شوند، اما EC جایگزین بهتری برای مواجهه است. منطق انتخاب EC برای جایگزینی، در قسمت قبل (انتخاب آنالیت: کربن عنصری) خلاصه شده است. از آن زمان، به روز رسانی های روش و یک فصل از NMAM، (Q)، منتشر شده است [NIOSH 1994a (1998 supplement); NIOSH 1994b (2003 supplement); NIOSH 2003] (به عنوان مثال، نتایج دوره ای) و سایر اطلاعات مربوط به گازوئیل، که از زمان انتشار اولیه آن (در سال ۱۹۹۶) به دست آمده است، در آن بگنجانند. این ویرایش پنجم فصل، مروری بر مطالعات مرتبط منتشر شده، از زمان انتشار نسخه چهارم، نیست. هدف این ویرایش، به روز رسانی منابع و اطلاعات در مورد موضوعات زیر است: طبقه بندی دود ناشی از گازوئیل به عنوان یک ماده سرطان زا برای انسان، مطالعه معدنچیان که در معرض دود ناشی از گازوئیل قرار دارند، نتایج دوره ای بعدی توسط محققان NIOSH و کاربرد این روش برای نانومواد کربنی. NIOSH 5040 در بررسی های بهداشت صنعتی متعددی در مورد دود ناشی از گازوئیل استفاده شده است، [e.g., Haney and Fields 1996; NIOSH 1992; NIOSH 1993; NIOSH 1994c; Stanevich et al. 1997; Verma et al. 1999; Whittaker et al. 1999; Zaebs et al. 1991] و در یک مطالعه اپیدمیولوژیک (NIOSH/NCI) درباره معدنچیان نیز به کار گرفته شده است [Attfield et al. 2012; Silverman et al. 2012]. جزئیات عملیات و عملکرد روش در این فصل ارائه شده است. معیارهای مواجهه نیز مورد بحث قرار گرفته است.

ب. تجهیزات

از روش های ممکن برای آنالیز OC-EC، یک تکنیک نوری حرارتی مورد بررسی قرار گرفت زیرا گزینش پذیری (اصلاح پیرولیز برای زغال) و انعطاف پذیری (آنالیز خودکار، فایل های پارامتر قابل برنامه ریزی) آن بیشتر از روش های استفاده شده قبلی بود. قبل از استفاده پیشنهادی از آن برای پایش مواجهه شغلی با دود ناشی از گازوئیل، آنالیز نوری حرارتی (یا به طور کلی، روش های OC-EC) برای پایش شغلی استفاده نشده بود؛ در حالی که این تکنیک به طور معمول برای پایش محیط زیستی آلودگی هوا به ذرات کربن، به کار می رفت.

آنالیزور نوری حرارتی (شکل ۱) قبلاً توضیح داده شده است (Birch and Cary 1996a; NIOSH 1994a (1998 supplement)). از آن زمان تاکنون، تغییراتی در طراحی (به عنوان مثال، پایش بازتاب اضافه شده است، نرم افزار ارتقا یافته است) اعمال شده است، اما اصل عملیات بدون تغییر باقی مانده است. کمی سازی OC-EC از طریق کنترل دما و اتمسفر انجام می شود. علاوه بر این، آنالیزور مجهز به یک ویژگی نوری است که زغال تشکیل شده از طریق پیرولیز نمونه (تجزیه حرارتی در اتمسفر خنثی) را تصحیح می کند. برخی از نمونه ها حاوی اجزایی هستند (مانند دود سیگار و چوب) که وقتی نمونه در بخش اول آنالیز در هلیوم گرم می شود، کربنی می شوند (به کربن زغالی تبدیل می شوند). مانند EC معمولی موجود در آلودگی ذرات ریز، زغال به شدت نور را جذب می کند، به ویژه در ناحیه قرمز/مادون قرمز، که منجر به کاهش در عبور/بازتاب فیلتر می شود. در طی فرآیند تجزیه، هم محصولات فرار و هم زغال تشکیل می شوند. تشکیل این مواد از دمای نزدیک به ۳۰۰ درجه سانتیگراد شروع شود و تا رسیدن به حداکثر دما (۸۶۰-۸۸۰ درجه سانتیگراد) ادامه می یابد.

تصحیح نوری برای زغال از طریق استفاده از لیزر دیود پالسی و دتکتور نوری انجام می شود که به طور مداوم عبور/انعکاس فیلتر را پایش می کند.

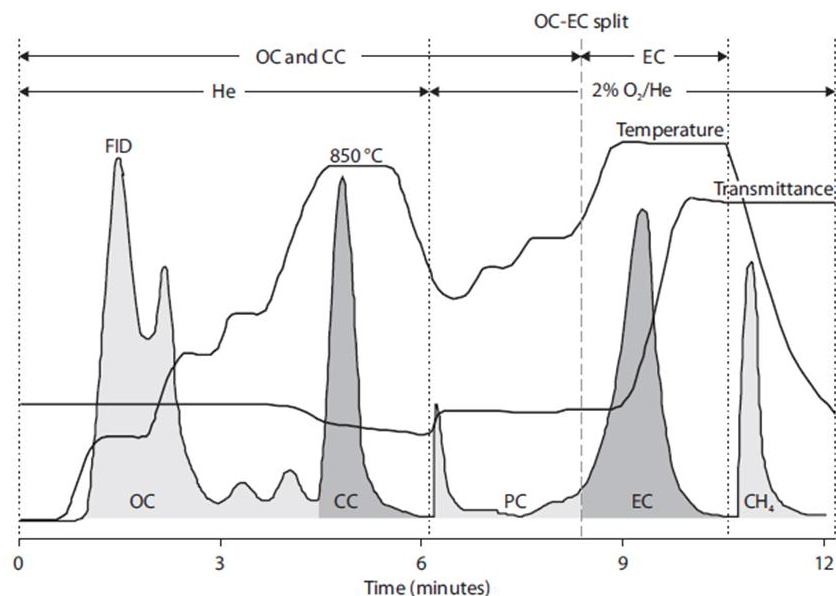


شکل ۶: ابزار پراکنش حرارتی نوری (V = دریچه) برای تعیین OC و EC در آئروسول های کربنی.

در آنالیز حرارتی نوری، یک قسمت فیلتر (پانچ) از ناحیه شناخته شده (معمولاً ۱,۵ سانتی متر مربع) در کوره نمونه قرار داده می شود و کوره محکم درزبندی می شود. فیلترهای الیاف کوارتز مورد نیاز هستند؛ زیرا در این روش دماهای بیش از ۸۵۰ درجه سانتیگراد استفاده می شود. آنالیز در اتمسفرهای خنثی و اکسیدکننده انجام می شود. در هر دو، کربن موجود، به طور کاتالیزوری به دی اکسید کربن (CO_2) اکسید می شود. سپس CO_2 به متان (CH_4) کاهش می یابد و CH_4 با یک آشکارساز شعله یونیزاسیون (FID) اندازه گیری می شود.

OC (و کربنات، در صورت وجود) همان ابتدای کار در هلیوم حذف می شوند، زیرا دما به حداکثر از پیش تعیین شده ای (معمولاً ۸۵۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر) افزایش می یابد. اگر زغال شدن اتفاق بیفتد، با افزایش درجه حرارت به حداکثر، میزان عبور فیلتر کاهش می یابد. پس از حذف OC، یک مخلوط اکسیژن-هلیوم برای اثر بخشیدن به احتراق کربن باقی مانده، وارد می شود. با ورود اکسیژن به کوره، کربن جاذب نور اکسید می شود و همزمان افزایش عبور/بازتاب فیلتر رخ می دهد. شکاف (خط عمودی قبل از پیک EC در شکل ۲) بین OC و EC زمانی اختصاص داده می شود که مقدار اولیه (خط پایه) عبور فیلتر به دست آید. تمام کربنی که قبل از تقسیم OC-EC حذف می شود، آلی در نظر گرفته می شود و کربنی که پس از تقسیم حذف می شود عنصری در نظر گرفته

می شود. اگر زغال تشکیل نشود، شکاف قبل از حذف کربن جاذب نور، تعیین می شود. اگر نمونه زغال شود، تا زمانی که کربن جاذب نور کافی برای افزایش ضریب گذر/انعکاس به مقدار اولیه آن حذف نشود، شکاف تعیین نمی شود. به طور کلی، زغال به راحتی و بیشتر از EC ذرات دیزل اکسید می شود. تأخیر (یعنی زمان انتقال از نمونه به FID) بین سیگنال های لیزر و FID در تخصیص شکاف، در نظر گرفته می شود. به طور معمول، شکاف، در حالت اکسیداتیو آنالیز، تخصیص داده می شود.



شکل ۷: ترموگرام نمونه فیلتر حاوی کربن آلی (OC)، کربنات (CC) و کربن عنصری (EC)، PC، کربن یا "زغال" است که پیرولیتیک تولید می شود. پیک نهایی پیک کالیبراسیون متان است. منابع کربن: تفاله چغندر پودر شده، غبار سنگ (کربنات) و DPM.

نتایج EC و OC بر حسب میکروگرم بر سانتی متر مربع ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) از رسوب نمونه، گزارش می شود. مجموع OC و EC روی فیلتر، با ضرب مقادیر گزارش شده در مساحت رسوب، محاسبه می شود. در این رویکرد، رسوب همگن فرض می شود. برای آنالیزهای سه گانه، دقت (انحراف معیار نسبی) معمولاً زیر پنج درصد است و معمولاً دو درصد یا بهتر است (NIOSH 1994b (2003 supplement)). کربن کل (TC) در نمونه، مجموع OC و EC است. اگر کربنات در نمونه وجود داشته باشد، کربن موجود در آن (کربنات) به صورت OC تعیین می شود، مگر اینکه مقدار کربنی درخواست شود که کربنات از آن کم شده است. جزئیات بیشتر در مورد کربنات ها در یکی از بخش های زیر آورده شده است.

ج. دقت

مواد مرجع برای تعیین صحت اندازه گیری های OC-EC بر روی نمونه های فیلتری آئروسول های کربنی پیچیده، در دسترس نیستند. به همین دلیل، تنها صحت روش در تعیین TC قابل بررسی است. هیچ تفاوت قابل تشخیصی در پاسخ پنج ترکیب آلی مختلف یافت نشد. رگرسیون خطی داده ها (در مجموع ۴۳ آنالیز) برای هر پنج ترکیب، شیب (Slope) و ضریب همبستگی (r) را نزدیک به واحد نشان داد [$\text{slope} = 0.99 (\pm 0.01)$, $r^2 = 0.999$, $n = 43$]. علاوه بر استانداردهای OC، هشت ماده کربنی مختلف مورد آنالیز قرار گرفت. از سه روش مختلف (از جمله روش حرارتی نوری) استفاده شد و آزمایشگاه ها محتوای TC نمونه ها را گزارش کردند. نمونه های آنالیز شده شامل DPM و انواع دیگر مواد کربنی (زغال سنگ، گرد و غبار شهری، اسید هیومیک) بود. نتایج حرارتی نوری به خوبی با نتایج گزارش شده توسط دو آزمایشگاه دیگر مطابقت دارد. تفاوت در نتایج TC برای سه آزمایشگاه از حدود یک تا هفت

درصد متغیر بود. یافته‌ها [Birch and Cary 1996a; NIOSH 1994a (1998 supplement)] نشان می‌دهد که TC، بدون در نظر گرفتن نوع نمونه، به دقت کمی‌سازی می‌شود.

د. حد تشخیص

برای تخمین حد تشخیص روش (LOD)، مجموعه‌ای از استانداردهای کالیبراسیون سطح پایین (اتیلن دی آمین تتراستیک اسید [EDTA]) آنالیز شد [Birch and Cary 1996a; NIOSH 1994a (1998 supplement)]. استانداردها محدوده بارگذاری را از ۰,۲۳ تا ۰,۸۲ میکروگرم C (یا از ۰,۱۵ تا ۱,۸۳ میکروگرم C در هر سانتی‌متر مربع فیلتر) پوشش می‌دادند. سپس از نتایج رگرسیون خطی داده‌های کالیبراسیون سطح پایین، برای محاسبه LOD به شکل $3\sigma_y/m$ استفاده شد، که σ_y خطای استاندارد رگرسیون و m شیب خط رگرسیون است. LOD برآورد شده از طریق نتایج رگرسیون خطی، ۰,۲۴ میکروگرم C یا ۰,۱۵ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع بود. این مقدار مطابقت خوبی با LOD تخمین زده شده به عنوان $3\sigma_{blank}$ (سه برابر انحراف استاندارد برای بلنک‌ها) نشان داد که مقداری در حدود ۰,۳ میکروگرم C بود. میانگین ($n = 40$) بلنک تجهیزات، 0.3 ± 0.1 میکروگرم C بود. با یک نمونه هوای ۹۶۰ لیتری جمع‌آوری شده روی یک فیلتر ۳۷ میلی‌متری و استفاده از یک بخش ۱,۵ سانتی‌متر مربعی از نمونه، این LOD به غلظتی در حدود ۲ میکروگرم بر متر مکعب تعبیر می‌شود. مانند تمام روش‌های نمونه‌برداری و تجزیه، LOD یک عدد متغیر است که به تجهیزات، پارامترهای نمونه‌برداری و ابزاری که LOD آن محاسبه می‌شود، بستگی دارد.

روش NIOSH 5040 برای پایش مواجهه با DPM در محل کار، به ویژه در معادن، که در آن غلظت EC نسبتاً بالا است (به عنوان مثال، صدها میکروگرم بر متر مکعب) توسعه یافته است. با این حال، روش حرارتی-نوری، که ۵۰۴۰ بر اساس آن است، برای سایر انواع آئروسول‌های کربنی نیز کاربرد دارد. آنالیز حرارتی-نوری، همچنین برای مطالعات مربوط به کارگران آمریکایی که در معرض مواجهه با نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی (CNTs و CNFs) هستند، به کار گرفته شده است [Birch et al.

[NIOSH 2013; Dahm et al. 2012; Dahm et al. 2015; 2011]. برای این مطالعات، LOD کمتری مورد نیاز بود زیرا غلظت CNT/CNF در محل کار عموماً کم است. همانطور که در روش ۵۰۴۰ توصیه شده است، برای به دست آوردن LOD کمتر (حدود ۱ میکروگرم EC/m^3 یا کمتر)، یک فیلتر کوچکتر (۲۵ میلی‌متر) و سرعت جریان بالاتر استفاده شد. جایگذاری دستی شکاف بین OC-EC نیز انجام شد. کاربرد روش ۵۰۴۰ برای نانومواد کربنی در زیر مورد بحث قرار گرفته است (به نانومواد کربنی مراجعه کنید).

ه. نمونه برداری هوا

در ارزیابی اولیه روش حرارتی-نوری، مجموعه‌ای از نمونه‌های هوای تولید شده در آزمایشگاه مورد آنالیز قرار گرفت. برای تولید نمونه ذرات گازوئیل، از یک تونل رقت مجهز به دینامومتر^۱ استفاده شد. چهار غلظت EC، از ۲۳ تا ۲۴۰ میکروگرم بر متر مکعب (بارگیری EC از ۲,۷ تا ۲۷ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع)، تولید شد. نتایج آنالیز [NIOSH 1994b (1998 supplement)] نشان داد که این روش معیارهای صحت NIOSH را برآورده می‌کند [Kennedy et al. 1995]. واریانس تقریباً با میانگین غلظت متناسب بود. بنابراین، انحراف استاندارد نسبی (RSD) با افزایش غلظت کاهش یافت. صحت بر این اساس محاسبه شد. صحت $16.7 \pm$ درصد، در کمترین بارگذاری (۲,۷ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع)، با دقت کلی (RSD) ۸,۵ درصد بود. مطابق با ارزیابی یک روش، الزام صحت NIOSH، اطمینان از وجود صحتی کمتر از ۲۵ درصد، در سطح اطمینان ۹۵ است. مجدداً، این معیار تضمین می‌کند که

¹. A dilution tunnel equipped with a dynamometer

بیش از ۹۵ درصد اندازه‌گیری‌ها، با اطمینان ۹۵ درصد، در ± 25 درصد مقدار واقعی آزمایش‌های اعتبارسنجی روش، قرار می‌گیرند. روش بدون تورش در نظر گرفته شد (یعنی به عنوان روش مرجع در نظر گرفته شد)، و دقت کلی منعکس کننده صحت روش بود. در این آزمایش اولیه، سیستم تولید و جمع‌آوری نمونه، و نه آنالیز، منبع اصلی تنوع در نتایج بود.

هنگامی که فقط EC مربوط به منابع احتراق وجود دارد، می‌توان انتظار داشت که نمونه‌گیرنده‌های مختلف، نتایج EC قابل مقایسه‌ای را ارائه دهند؛ زیرا ذرات حاصل از منابع احتراق معمولاً کمتر از ۱ میکرومتر (قطر) هستند. به این ترتیب، ذرات به طور یکنواخت روی فیلتر رسوب کرده و با کارایی یکسان (نزدیک به ۱۰۰ درصد) جمع‌آوری می‌شوند. برای تأیید این فرض، از هفت نوع نمونه‌بردار مختلف (کاست‌های ۲۵ میلی‌متری و ۳۷ میلی‌متری روباز؛ ۲۹۸ کاسکید ایمپکتور فردی [۷ مرحله‌ای، با نقطه برش ۰٫۹ میکرومتر]؛ ۴ ایمپکتور پروتوتایپ) برای جمع‌آوری آئروسول گازوئیل، در اسکله بارگیری یک مرکز پست اکسپرس^۱، استفاده شد. RSD برای میانگین غلظت EC، ۵٫۶ درصد بود [Birch and Cary 1996a]. بر اساس حد اطمینان ۹۵ درصد (۱۹ درصد؛ ۱۳ درجه آزادی، $n = 14$) برای صحت، نتایج این آزمایش نیز نشان داد که معیار صحت NIOSH [Kennedy et al. 1995] برآورده شده است. مقدار EC جمع‌آوری شده (۲۴۰ میکروگرم در هر نمونه) معادل نمونه برداری از غلظت هوای ۲۵۰ میکروگرم بر متر مکعب به مدت ۸ ساعت با دبی ۲ لیتر در دقیقه بود. تنوع در نتایج OC بیشتر بود ($RSD = 12.3\%$)؛ البته وقتی از نمونه‌گیرهای مختلف برای جمع‌آوری آئروسول‌های حاوی اجزای نیمه‌فرار (و فرار) استفاده می‌شود، همین انتظار هم می‌رود؛ زیرا جمع‌آوری این مواد می‌تواند به سرعت روبه‌روی فیلتر وابستگی داشته باشند.

عملکرد مشابهی از نمونه‌های جمع‌آوری شده در یک معدن زیرزمینی مولیبدن به دست آمد. پنج نوع مختلف نمونه‌بردار مورد استفاده قرار گرفت (کاست‌های ۲۵ میلی‌متری و ۳۷ میلی‌متری به صورت روبسته؛ ۲۹۸ کاسکید ایمپکتور [۷ مرحله‌ای، با نقطه برش ۰٫۹ میکرومتر]، سیکلون با فیلتر، ایمپکتور داخلی). RSD برای نتایج EC (میانگین EC، ۲۹۷ میکروگرم بر متر مکعب بود) ۷ درصد بود. رسوبات EC به دست آمده با هر پنج نوع نمونه‌بردار همگن بودند، حتی زمانی که رسوب سنگ معدن از نظر بصری در مرکز فیلتر سنگین‌تر بود؛ (به عنوان مثال، با کاست ۳۷ میلی‌متری با صفحه بسته). اگرچه بارگیری گرد و غبار در مرکز فیلتر بیشتر بود، قسمت‌هایی از فیلتر که از مرکز گرفته شده بود، مقدار EC مشابهی را نشان داد که نشان می‌دهد سنگ معدن فاقد جزء EC است. نتایج TC برای قسمت‌های مرکزی فقط کمی بالاتر بود، بنابراین این سنگ معدنی خاص، بیشتر غیرآلی بود. غلظت‌های EC یافت‌شده با سه نوع مختلف نمونه‌بردار (سیکلون ناپلونی، کاست روباز و ایمپکتور با نقطه‌برش زیرمیکرومتری) نیز در مطالعه‌ای بر روی کارگران راه‌آهن، قابل مقایسه بود [Verma et al. 1999].

در صورت وجود سطوح بالای گردوغبارهای دیگر، باید برای جلوگیری از بارگذاری بیش از حد فیلتر، از طبقه‌بندی اندازه (با استفاده از ایمپکتور و/یا سیکلون) استفاده شود، به‌ویژه اگر گرد و غبار کربنی باشد. در مورد دوم، یک طبقه‌بندی‌کننده اندازه، سنجش انتخابی‌تری از OC ناشی از منبع گازوئیل فراهم می‌کند. همچنین اگر گرد و غبار حاوی یک جزء EC باشد، که کمتر رایج است، سنجش انتخابی‌تری از EC ناشی از منبع گازوئیل ارائه می‌دهد. یک نمونه ریزآسیاب‌شده از مواد بالک را می‌توان برای تعیین اینکه آیا یک غبار خاص، تداخل بالقوه ایجاد می‌کند، آنالیز کرد [Birch and Cary 1996a]. بسته به غلظت گرد و غبار، توزیع اندازه و آنالیت هدف، ممکن است به یک ایمپکتور نیاز باشد.

برای معادن، اداره ایمنی و سلامت معدن^۲ یک ایمپکتور اختصاصی را برای به حداقل رساندن جمع‌آوری کربنات‌ها و سایر غبارهای کربنی توصیه می‌کند [66 Fed. Reg. 5706 (2001)]. در برخی موارد، یک ایمپکتور می‌تواند تا حد زیادی انتخاب‌پذیری

¹. at the loading dock of an express mail facility

². The Mine Safety and Health Administration (MSHA)

اندازه‌گیری TC را بهبود بخشد، اما ممکن است مقدار کمی از DPM را حذف کند. همچنین، برخی از تداخلات OC را نمی‌توان بر اساس اندازه حذف کرد (به عنوان مثال، آئروسول‌های متراکم، فیوم‌ها، دود چوب و دود سیگار). اگر این مواد در محیط نمونه‌برداری وجود داشته باشند، بسته به غلظت نسبی و محل نمونه‌برداری، می‌توانند نتایج OC (TC) را تا حدی دچار تورش کنند. اگرچه کاست‌های ۳۷ میلی‌متری یا ۲۵ میلی‌متری اغلب برای صنایع عمومی مناسب هستند، نوع نمونه‌بردار مورد نیاز، به محیط نمونه‌گیری بستگی دارد.

م. کربنات‌ها

وجود کربنات با یک قله باریک، در مرحله چهارم دما در هلیوم، نشان داده می‌شود (شکل دو). وجود آن با قرار دادن یک قسمت دوم از فیلتر، در معرض بخار هیدروژن کلرید (HCl)، قبل از آنالیز، تأیید می‌شود. هنگامی که بخش اسیدی شده آنالیز می‌شود، یک پیک کاهش‌یافته (یا غایب) در مرحله چهارم دمایی، نشان دهنده کربنات در نمونه اصلی است. (توجه: اسیدی‌کردن ممکن است گاهی اوقات ظاهر پروفایل EC را در ترموگرام [سیگنال خروجی ابزار نورحرارتی] تغییر دهد، اما خود نتیجه EC نباید به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار گیرد).

برای اسیدی‌کردن بخش‌های نمونه می‌توان از یک خشک‌کن (desiccator) حاوی HCl غلیظ (اضافه‌شده به خشک‌کن یا یک ظرف پتری که در پایین آن قرار داده شده است) استفاده کرد. خشک‌کن یا مخزن جایگزین باید در یک هود با تهویه مناسب استفاده شود. قسمت‌های فیلتر روی سینی دسیکاتور و سینی در دسیکاتور قرار می‌گیرد. برای بررسی اسیدیته می‌توان از یک نشانگر PH خیس‌شده^۱ استفاده کرد. یک نشانگر خیس‌شده، که بین درب خشک‌کن و پایه قرار داده شده است، باید PH نزدیک به ۲ را نشان بدهد. قسمت‌های فیلتر باید حدود ۱ ساعت در معرض بخار اسید قرار گیرند (ذرات بزرگ ممکن است به زمان بیشتری نیاز داشته باشند). پس از اسیدی‌کردن، سینی روی سطح تمیز و بی اثر داخل هود قرار می‌گیرد. اسید باقی‌مانده روی قسمت‌های فیلتر، باید قبل از آنالیز، حداقل به مدت یک ساعت در هود تبخیر شود.

نمونه‌های محیطی معمولاً حاوی کربنات کمی (در صورت وجود) هستند، اما سطح کربنات در برخی از نمونه‌های شغلی می‌تواند بسیار بالا باشد. برای مثال، نمونه‌های گرد و غبار قابل‌استنشاق جمع‌آوری‌شده در معادن سنگ آهک و ترونا (trona) می‌توانند به ترتیب حاوی سطوح بالایی از کربنات کلسیم و سسکوئیکربنات سدیم (sodium sesquicarbonate) باشند. در چنین مواردی، نمونه‌های اسیدی‌شده سنجش بهتری از OC (TC) ناشی از منبع گازوئیلی را فراهم می‌کنند. اگر بار کربنات نسبتاً زیاد باشد (به عنوان مثال، کربن کربنات بیش از ۱۰ درصد TC باشد)، تفاوت بین نتایج TC (قبل و بعد از اسیدی‌شدن) تخمینی از مقدار کربن کربنات (CC) ارائه می‌دهد. تخمین CC با استفاده از این تفاوت، بر این فرض استوار است که کربنات به طور یکنواخت روی فیلتر رسوب می‌کند، که ممکن است همیشه اینطور نباشد. همچنین فرض می‌کند که از دست رفتن OC از طریق اسیدی‌شدن، ناچیز است. فرض اخیر به طور کلی برای نمونه‌های محل کار صادق است، اما به ترکیب و بارگذاری نمونه بستگی دارد.

همچنین، یک نتیجه OC (TC) بدون کربنات را می‌توان از طریق ادغام جداگانه پیک کربنات به دست آورد. این فقط برای کربنات‌هایی که می‌توانند به عنوان یک پیک منفرد در طی مرحله چهارم دمایی هلیوم حذف شوند (به عنوان مثال، کربنات کلسیم)، صدق می‌کند. کربنات مورد نظر باید آنالیز شود تا اطمینان حاصل شود که این مورد است. تنظیم جزئی (کمتر) مرحله سوم دما ممکن است برای جلوگیری از تلفات جزئی در این مرحله ضروری باشد. سسکوئیکربنات سدیم (ترونا) طی چند مرحله دمایی حذف می‌شود. اگر نتیجه بدون کربنات مورد نظر باشد، نمونه‌های حاوی ترونا باید اسیدی شوند. (توجه: در دمایی بالا، ترونا و سایر ترکیبات

^۱. A wetted pH indicator stick

حاوی سدیم می توانند دیواره کوره کوارتز و نگهدارنده نمونه را اچ کنند. یک سطح اچ شده می تواند لیزر را کاهش دهد. از آنالیز مکرر مواد پر سدیم و تماس مستقیم این مواد با دیواره کوره و نگهدارنده نمونه خودداری کنید.)

وجود یک "قله" کوچک در مرحله چهارم دمایی، لزوماً به دلیل کربنات نیست. سایر مواد کربنی (به عنوان مثال، زغال)، گاهی اوقات در مرحله چهارم حذف می شوند. برخلاف کربنات ها که یک قله نسبتاً تیز تولید می کنند، سایر مواد معمولاً به عنوان یک قله کوچک و وسیع تکامل می یابند. اگر تعیین مقادیر نسبتاً کم CC مورد نظر باشد (مثلاً CC کمتر از ۱۰ درصد TC)، قسمت دوم نمونه باید اسیدی شده و آنالیز شود تا وجود کربنات تأیید شود و هر گونه ویژگی اساسی ناشی از مواد دیگر آشکار شود. تخمین دقیق تری از CC را می توان با ادغام قسمت اول نمونه (غیراسیدی) در ناحیه غایب قله (یعنی منطقه حذف شده از طریق اسیدی شدن) به دست آورد.

ن. نانومواد کربنی

روش NIOSH 5040 برای پایش مواجهه با DPM، به شکل EC، در محل کار، توسعه یافته است. اما تکنیک آنالیز حرارتی نوری که روش مذکور بر اساس آن است، برای سایر انواع آئروسول ها و مواد کربنی نیز کاربرد دارد. روش ۵۰۴۰ در مطالعات میدانی روی نانومواد کربنی استفاده شده است، که در آن EC به عنوان معیاری برای مواجهه با نانولوله ها و نانوالیاف کربنی (CNFs و CNTs) استفاده شد [Birch et al. 2011; Dahm et al. 2012; Dahm et al. 2015; Fatkhutdinova et al. 2016; NIOSH 2013]. از آنجایی که CNT/CNF از EC تشکیل شده است، EC یک سنج کمی برای CNT/CNF در هوا است [Birch et al. 2011; NIOSH 2013]. در سال ۲۰۱۳، NIOSH یک حد مجاز مواجهه (REL) برای CNT/CNF تعیین کرد: میانگین وزنی-زمانی ۸ ساعته (TWA) یک میکروگرم بر متر مکعب به شکل EC قابل استنشاق [NIOSH 2013].

برای استفاده از NIOSH 5040 برای CNT/CNF، یک انشعاب دستی OC-EC اختصاص داده شده است. اندازه بزرگتر (میکرومتر در مقابل DPM در مقیاس نانو) و ساختار کلوخه ای ذرات CNT/CNF، همراه با غلظت های کم هوا (بارگیری فیلتر)، انشعاب خودکار ۵۰۴۰ را غیر قابل اعتماد می کند [Dahm et al. 2015; NIOSH 2013]. بسته به مواد، کسر اندازه جمع آوری شده و زمینه محیطی، ممکن است تنظیمات برنامه حرارتی نیز مورد نیاز باشد [Birch et al. 2011; Dahm et al. 2015; Doudrick et al., 2012; NIOSH 2013]. آنالیز نمونه های بالک و زمینه ای توصیه می شود [NIOSH 2013]. تعیین پروفیل های حرارتی مواد بالک تولید/فرآوری شده در یک محل کار معین و استفاده از این اطلاعات، همراه با نتایج نمونه های زمینه ای، به تخصیص دستی انشعاب OC-EC کمک می کند و می تواند اندازه گیری دقیق تر CNT/CNF را فراهم کند.

از آنجایی که CNT/CNF در طیف وسیعی از دماها اکسید می شود، آنالیز نمونه های بالک و زمینه مهم است [Birch et al. 2011; Dahm et al. 2015; NIOSH 2013]. به عنوان مثال، نانولوله های کربنی چندجداره Mitsui-7، که در مطالعات اولیه سمیت NIOSH استفاده می شدند، به سختی اکسید می شوند (شروع اکسیداسیون از ۷۰۰ درجه سانتی گراد به بالا). یک آزمایشگاه NIOSH (Cincinnati, OH, USA) معمولاً از دمای نهایی ۹۲۰ درجه سانتیگراد (در اکسیژن-هلیوم) استفاده می کند، که به شرطی که بارگذاری خیلی زیاد نباشد و زمان نگهداری (در دمای نهایی) به طولانی باشد، کافی است. می توان از حداکثر بیشتر (تا حدود ۹۴۰ درجه سانتیگراد) یا کمتری استفاده کرد و دوره گرمایش در حداکثر دما را می توان با توجه به نوع و مقدار مواد مورد آنالیز، تنظیم کرد. اگر سیگنال به حالت پایه برگردد، EC در نمونه کاملاً اکسید شده است. در غیر این صورت، (یعنی یک سیگنال "دنباله ای" در پیک کالبراسیون وجود دارد)، دمای نهایی را می توان افزایش داد و می توان از یک دوره طولانی استفاده کرد. علاوه

¹. There is signal 'tailing' into the calibration peak

بر Mitsui-7، برخی از محصولات گرافیتی نیز به سختی اکسید می شوند. از طرف دیگر، اگر یک ماده در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد به طور کامل اکسید شود، حرارت دادن طولانی مدت در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد ضرورتی ندارد. در برخی موارد (به عنوان مثال، از دست دادن زود هنگام EC)، حداکثر دمای پایین تر در هلیوم نیز ممکن است مناسب باشد [NIOSH 2003]. این تغییرات تنظیمات جزئی هستند که می توان برای بهینه سازی آنالیز حرارتی انجام داد.

به طور کلی، بیشتر CNT/CNF را می توان از فیلتر اکسید کرد. با این حال، ممکن است مواردی وجود داشته باشد که حتی با نگهداری طولانی مدت در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد (یا بالاتر)، اکسیداسیون نمونه ناقص باشد، (مثلاً بارگیری زیاد محصولات گرافیتی یا Mitsui-7). برای آنالیزهای بالک، فقط مقادیر کمی (به عنوان مثال، حدود ۱۰ میکروگرم یا کمتر) از مواد باید آنالیز شود تا با بارگذاری نمونه های میدانی برای مقایسه با بالک، بهتر مطابقت داشته باشد. اگر مواد باقیمانده (CNT)، پس از آنالیز، وجود داشته باشند، اکسیداسیون ناقص آشکار است؛ زیرا سیگنال به خط پایه باز نمی گردد و یک رسوب فیلتر قابل مشاهده است.

حتی با کمک بالکها و انتخاب هوشمندانه نمونه های زمینه، ممکن است امکان حذف مقدار زمینه ای EC وجود نداشته باشد، که در نهایت باعث ایجاد مشکل تداخل در بارگیری های کم CNT/CNF می شود. همچنین، کربن آمورف در مواد CNT/CNF، ممکن است باعث تورش مثبت شود [NIOSH 2013]. اگر نرخ های اکسیداسیون کربن آمورف و CNT/CNF به اندازه کافی متفاوت باشد، ممکن است بتوان مواد آمورف را تا حد زیادی حذف کرد، اما نرخ های اکسیداسیون ممکن است آنقدر مشابه باشند که نتوان این کار را کرد.

و. آرتیفکت های نمونه برداری: آئروسول آلی

(۱) سرعت روبه رو

فیلترهای فیبر کوارتز به طور معمول برای جمع آوری ذرات معلق در هوا برای تعیین مقدار کربن استفاده می شوند. فیلترهای کوارتز راندمان جمع آوری بالایی برای ذرات کربن دارند، اما جمع آوری آئروسول آلی مستعد خطا است [Cui et al. 1998; Kirchstetter et al. 2001; McDow and Huntzicker 1990; Turpin et al. 1994; Zang and McMurry 1992]. ذرات کربن (EC و OC غیرفرار) نباید به سرعت دهانه فیلتر بستگی داشته باشد. این برای EC صادق است، اما نتایج OC (و TC) به دلیل خطاهای نمونه برداری، می توانند به سرعت دهانه وابستگی داشته باشند. یعنی، جذب بخار آلی می تواند نتایج را به طور مثبت دچار تورش کند، در حالی که تلفات تبخیری اثر معکوس دارند. اگرچه هر دو فرآیند ممکن است رخ دهند، مطالعات نشان می دهد که جذب بخار خطای غالب است [Kirchstetter et al. 2001; Turpin et al. 1994]. در یک مطالعه [Turpin et al. 1994]، نتایج OC (TC) برای نمونه های هوای جمع آوری شده در سرعت های دهانه ۲۰، ۴۰ و ۸۰ سانتی متر بر ثانیه، قبل از اصلاح بخار جذب شده، اما نه بعد از آن، وابستگی به سرعت دهانه داشتند. عدم وابستگی پس از اصلاح، از جذب به عنوان خطای غالب پشتیبانی می کند. در مقادیر بسیار پایین سرعت دهانه (به عنوان مثال، حدود ۴ سانتی متر بر ثانیه با فیلتر ۳۷ میلی متری و دبی ۲ لیتر در دقیقه)، که برای پایش های شغلی معمول است، انتظار می رود تلفات OC ناشی از افت فشار در سراسر فیلتر، به نسبت تلفات OC ناشی از جذب، جزئی باشد. خطاهای نمونه برداری OC زمانی که روش حرارتی نوری پیشنهاد شد [55 Fed. Reg. 110] تایید شد، اما این موضوع تا قبل از انتشار NIOSH 5040، که جایگزینی EC را توصیه کرد، مورد بررسی [Birch 1991; (1990)]

¹. Something observed in a scientific investigation or experiment that is not naturally present but occurs as a result of the preparative or investigative procedure.

قرار نگرفت. با توجه به استاندارد هوای پیشنهادی MSHA برای TC (پیشنهاد شده پس از انتشار ۵۰۴۰) و این واقعیت که OC و EC هر دو تعیین شده بودند، بعداً به این موضوع پرداخته شد.

۲) OC جذب سطحی شده

تصحیح بخار آلی جذب شده با استفاده از بلنک‌های سنتی (مدیا یا میدانی) ممکن است دقیق نباشد؛ زیرا مقدار بخار جذب شده توسط آنها متغیر است [Birch et al. 1999a]. مهم‌تر از آن، بلنک‌های سنتی بخار را به صورت غیرفعال جمع‌آوری می‌کنند، در حالی که نمونه‌ها آن را به طور فعال (در طول نمونه برداری) جمع‌آوری می‌کنند. تصحیح بهتری برای بخار آلی جذب شده می‌تواند با استفاده از دو فیلتر پشت سر هم انجام شود [Kirchstetter et al. 2001; Turpin et al. 1994]. نمونه هوا با یک سمپلر حاوی یک فیلتر بالایی از نوع Teflon® یا کوارتز و یک فیلتر پایینی از نوع کوارتز، جمع‌آوری می‌شود. پس از نمونه برداری، از فیلتر پایینی برای تصحیح بخار جذب شده استفاده می‌شود. بخار جذب شده در فیلتر پایینی، نشان‌دهنده بهتری از بخار جذب شده در فیلتر بالایی (کوارتز) است، زیرا هر دو به طور فعال جمع‌آوری می‌شوند. استفاده از دو فیلتر کوارتز، به استفاده از یک تفلون و یک کوارتز ارجحیت دارد؛ زیرا فیلتری که برای تصحیح بخار جذب شده استفاده می‌شود در نمونه‌گیر یکسانی قرار دارد. با این حال، فیلتر کوارتز دوم (پایین) ممکن است مقدار OC جذب شده را نسبت به فیلتر کوارتز تحت تفلون، کمتر برآورد کند [Kirchstetter et al. 2001; Turpin et al. 1994]. این نتایج به کاهش غلظت بخار توسط فیلتر کوارتز بالایی نسبت داده شده است که غلظت پایین‌تری نسبت به فیلتر پایین ارائه می‌دهد. زمان تعادل کوتاه‌تری (برای تقسیم بین فاز گاز و حالت جذب سطحی شده) با فیلترهای تفلون پیش‌بینی می‌شود؛ زیرا سطح کمتری دارند و نسبت به کوارتز بی‌اثرتر هستند. بنابراین، جذب کمتری روی تفلون نسبت به کوارتز انتظار می‌رود. از آنجا که تفاوت در مقدار OC جذب شده برای دو پیکربندی نمونه گزارش شده است، هردو مورد بررسی قرار گرفتند.

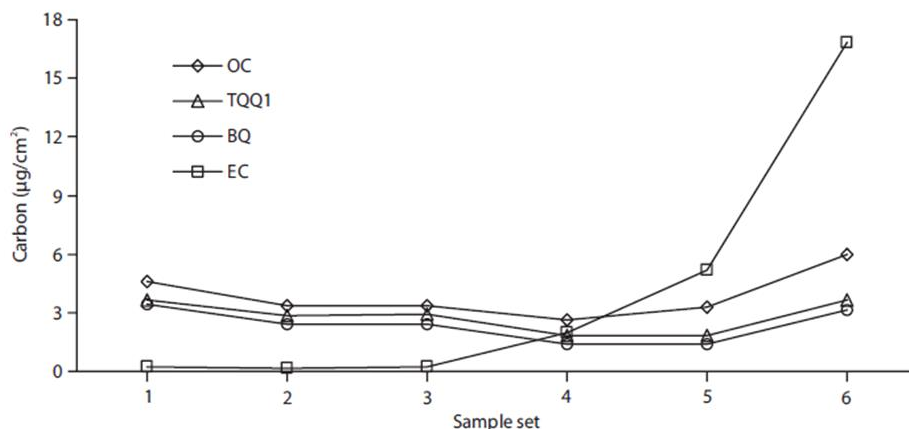
شش مجموعه از نمونه‌های هوا جمع‌آوری شد. در هر یک از هشت کاست ۳۷ میلی‌متری، دو فیلتر الیاف کوارتز از پیش تمیز شده، جایگذاری شد. سپس، در چهار مورد از آن‌ها، یک فیلتر تفلون در بالا قرار داده شد. فیلترهای کوارتز پایین در هر هشت کاست و همچنین چهار فیلتر زیر فیلترهای تفلون، اندازه‌گیری OC جذب شده را فراهم کردند. فیلترها در چهار کاست اضافی دیگر به عنوان بلنک غیرفعال عمل می‌کنند؛ به این معنی که هیچ هوایی از میان آنها عبور داده نمی‌شود. فیلترهای کوارتز دوم (پایین) که در کاست با فیلتر تفلون قرارداشتند، با فیلترهای کوارتز پایین در آنهایی که فقط یک جفت فیلتر کوارتز داشتند، مقایسه شد. اگر جذب روی تفلون ناچیز باشد، فیلترهای کوارتز پایین در هردو پیکربندی مختلف نمونه‌برداری، باید نتایج مشابهی ارائه دهند. برای جلوگیری از تغییرات احتمالی به دلیل تفاوت‌های بسته به بسته (lot-to-lot)، فیلترهایی از یک بسته مشابه برای جمع‌آوری یک مجموعه نمونه معین استفاده شد.

۳) محفظه گرد و غبار قابل حمل

یک محفظه گرد و غبار قابل حمل [Kogut et al. 1997]، طراحی شده برای نمونه برداری در معادن، برای جمع‌آوری نمونه استفاده شد. این محفظه، اجازه جمع‌آوری همزمان حداکثر هجده نمونه را می‌داد. دوازده کاست به صورت متقارن در داخل محفظه نصب شد. نمونه‌ها در شش روز مختلف، پنج روز در محوطه بارگیری و روز ششم در نزدیکی محل سیگارکشیدن در بیرون، جمع‌آوری شد. یک کامیون گازوئیلی، در اسکله بارگیری در دوره‌های مختلف، در طی سه روز از این شش روز، کار می‌کرد. پمپ‌های نمونه‌برداری فردی، طوری برنامه‌ریزی شده بودند که با دبی دو لیتر در دقیقه و به مدت ۸ ساعت کار کنند. در یک مورد، پمپ‌ها

پس از ۲۳ دقیقه متوقف شدند. دوره نمونه برداری کوتاه، بارگذاری کم دود ناشی از گازوئیل را در پی داشت (رسوبی سبک قابل مشاهده بود) و با در نظر گرفتن مقدار کربن جذب سطحی شده جمع آوری شده در بازه زمانی کوتاه، مورد توجه بود.

نتایج شش مجموعه نمونه در جدول یک و شکل سه نشان داده شده است. نتایج QQ2 مربوط به فیلترهای کوارتز پایینی در چهار کاستی است که فقط حاوی فیلترهای کوارتز بودند. نتایج TQQ1 مربوط به چهار فیلتری است که مستقیماً زیر فیلترهای تفلون بودند. نتایج TQQ2 مربوط به فیلترهای کوارتز در زیر فیلترهای TQQ1 است (یعنی تفلون بالا، TQQ1 میانی، TQQ2 پایینی). میانگین کربن در فیلترهای کوارتز پایینی از ۱,۳۵ تا ۳,۴۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع و تغییرپذیری (RSD) از حدود ۴ درصد تا ۱۲ درصد، در یک روز معین، متغیر بود. بارگذاری یافت شده در دو مجموعه از فیلترهای پایین (TQQ2 و QQ2) از نظر آماری متفاوت نبود، بنابراین تمام فیلترهای پایین در محاسبه میانگین ادغام شدند. میانگین های ترکیبی برای فیلترهای کوارتز پایین (BQ)، میانگین برای کوارتز زیر تفلون (TQQ1) و بارگذاری های OC و EC مربوطه، در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج برای فیلترهای TQQ1 فقط کمی بیشتر از فیلترهای کوارتز پایینی بود، حتی با دوره نمونه برداری ۲۳ دقیقه ای (مجموعه ۴). بنابراین، استفاده از یک کاست جداگانه که دارای فیلتر تفلون بالایی است غیر ضروری به نظر می رسد. اگرچه تفاوت بین مقدار کربن جذب شده در یک فیلتر کوارتز تحت کوارتز دیگر و در یک فیلتر کوارتز زیر فیلتر تفلون، می تواند قابل توجه باشد، چنین مطالعاتی به پایش محیطی با نرخ جریان بسیار بالاتر مربوط می شود. تفاوت های ناچیز گزارش شده در اینجا به احتمال زیاد مربوط به دبی پایین تر و سرعت های دهانه فیلتر استفاده شده است.



شکل ۸: نتایج حاصل از شش مجموعه از نمونه های هوا جمع آوری شده در دو مکان در فضای باز. نتایج OC و EC عبارت از میانگین کربن آلی و کربن عنصری در فیلترهای کوارتز بالایی (QQ1) از جفت فیلتر کوارتز هستند. TQQ1 میانگین کربن (کل) فیلترهای کوارتزی است که مستقیماً زیر فیلتر تفلون قرار داشتند. BQ مقدار کربن میانگین برای تمام فیلترهای کوارتز پایینی (یعنی QQ2 و TQQ2) است. برای جزئیات بیشتر به متن مراجعه کنید.

جدول ۱: خلاصه نتایج برای کربن کل (TC، میکروگرم بر سانتی متر مربع) از شش مجموعه از نمونه های هوا جمع آوری شده در دو مکان در فضای باز (SD = انحراف استاندارد؛ RSD = انحراف استاندارد نسبی). برای جزئیات به متن مراجعه کنید.

Set	Location	QQ1 mean	QQ1 SD	QQ1 RSD (%)	TQQ1 mean	TQQ1 SD	TQQ1 RSD (%)	Bottom quartz mean, QQ2	Bottom quartz mean, TQQ2	Bottom quartz mean, pooled	Bottom quartz mean, SD	Bottom quartz mean, RSD (%)	Adsorbed fraction (%)
1	shelter	4.81	0.47	9.77	3.66	0.43	11.8	3.46	3.41	3.44	0.30	8.80	76
2	dock	3.52	0.25	7.10	2.82	0.36	12.8	2.48	2.33	2.43	0.23	9.57	80
3	dock	3.61	0.05	1.39	2.89	0.04	1.38	2.41	2.42	2.41	0.18	7.45	80
4	dock	4.59	0.18	3.92	1.79	0.24	13.4	1.41	1.36	1.38	0.09	6.46	30
5	dock	8.43	0.33	3.91	1.84	0.35	19.0	1.35	1.36	1.35	0.16	12.0	22
6	dock	22.8	0.35	1.54	3.62	0.18	4.97	3.10	3.18	3.14	0.13	4.09	16

میانگین بارگذاری کربن (جدول یک) روی فیلترهای نمونه (QQ1) حدود ۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع در چهار روز مختلف بود (مجموعه نمونه‌های ۱-۴). یک کامیون گازوئیلی در یکی از این روزها (مجموعه ۴) برای مدت کوتاهی کار می کرد. در دو روز دیگر (مجموعه‌های ۵ و ۶)، کامیون برای دوره‌های طولانی‌تری کار می کرد، همانطور که بارگیری بالاتر EC نیز نشان می دهد (شکل سه). بارهای TC مربوطه در این دو روز حدود ۸ میکروگرم بر سانتی متر مربع و ۲۳ میکروگرم بر سانتی متر مربع بود. در محدوده بارگذاری، مقدار OC جذب سطحی شده هیچ وابستگی‌ای به بارگذاری TC نداشت و نتایج OC برای فیلترهای کوارتز پایینی (۱,۳۵ تا ۳,۴۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع) بیشتر از نتایج بلنک‌های پسیو میدانی (۰,۱۷ تا ۰,۷۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع) بود. دو مورد از نتایج (مجموعه‌های ۴ و ۵) کمی کمتر از بقیه بود. در یک مورد (مجموعه ۴)، دوره نمونه برداری (۲۳ دقیقه) کوتاهتر بود، اما نتایج OC جذب سطحی شده برای فیلترهای پایینی در هر دو پیکربندی نمونه برداری (یعنی QQ2 و TQQ2) معادل و قابل مقایسه با فیلترهای کوارتز بالایی زیر تفنون (TQQ1) بود. این نشان می دهد که تقسیم بندی [Turpin et al. 1994] (بین حالت‌های گاز و جذب سطحی شده) روی فیلترهای نمونه (QQ1) به تعادل رسیده است. بنابراین، نتیجه کمتر به دلیل عدم تعادل نبود. در بخش زیادی، نتایج حاصل از بلنک‌های غیرفعال، توضیحی محتمل برای مقدار پایین تر ارائه می دهند. میانگین بلنک (غیر فعال) برای این مجموعه (۰,۱۰ ± ۰,۱۷ میکروگرم بر سانتی متر مربع بود که کمترین مقدار به دست آمده بود. نتایج بلنک غیرفعال برای سایر مجموعه ها (به استثنای مجموعه ۵) از (۰,۰۷ ± ۰,۲۵ تا ۰,۱۴ ± ۰,۷۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع متغیر بود. مشخص نیست که آیا همین توضیح برای مجموعه ۵ اعمال شده است یا خیر؛ زیرا بلنک‌های غیرفعال این مجموعه به طور تصادفی آلوده شده اند (نتایج باطل شده است). مانند مجموعه‌های ۱-۳ و ۶، مجموعه ۵ برای یک دوره ۸ ساعته و در طول بهار جمع آوری شد، در حالی که مجموعه‌های دیگر در اواسط تابستان جمع آوری شدند. تغییر شرایط آب و هوایی ممکن است توضیحی برای مقدار کمتر مجموعه ۵ باشد.

در طول سه روز، کسر OC جذب سطحی شده (محاسبه شده به عنوان TQQ1 میانگین TC تقسیم بر QQ1 میانگین TC) حدود ۸۰ درصد از TC در فیلترهای نمونه (QQ1) را تشکیل می دهد. در سه روز دیگر (مجموعه‌های ۴، ۵ و ۶)، کسر OC جذب شده ۳۹، ۲۲ و ۱۶ درصد کل بود. یک فیلتر کوارتز پشتیبان، نسبت به یک بلنک سنتی، اصلاح بهتری برای کربن جذب سطحی شده فراهم می کند. بلنک‌های سنتی (مدیا و میدانی) OC جذب شده را کمتر از مقدار واقعی نشان می دهند و باعث تخمین بیش از حد غلظت ذرات OC (TC) می شوند. نیاز به این اصلاح و تعداد فیلترهای پشتیبان آنالیز شده، به استراتژی نمونه برداری و محیط بستگی دارد. هرچه بارگذاری OC کمتر باشد، تأثیر بخار جذب سطحی شده در اندازه گیری ذرات OC بیشتر است. اگر بارگذاری EC نیز کم باشد، همین امر برای نتیجه TC نیز صادق است. بنابراین، هنگامی که بارهای کربن کم است، اصلاح OC جذب سطحی شده، برای اندازه گیری دقیق غلظت ذرات OC و TC مهم است. با این حال، اصلاح فقط به بخار جذب سطحی شده اشاره می کند - نه تداخل مواد کمتر فرار (به عنوان مثال، اجزای موجود در دود سیگار و چوب، روغن‌ها) که عمدتاً در فیلتر بالایی جمع می شوند. بسته به فشار بخار، شرایط نمونه برداری (دما، سرعت جریان، دوره نمونه برداری) و بارگذاری فیلتر، این مواد (مواد کمتر فرار) نیز تا حدودی روی

فیلتر پایینی جمع می شوند. فیلتر پایینی را نمی توان برای این تداخل تصحیح کرد. اگر بارگذاری بالای OC در فیلتر پایینی یافت شود، باید به تداخل OC کمتر فرار مشکوک شد.

ه. اکسیداسیون EC در هلیوم

در آنالیز به روش NIOSH 5040، اکسیداسیون EC اصلی (برخلاف زغال) گاهی اوقات در طول آخرین مرحله دما در هلیوم دیده می شود، اما این معمولاً رایج نیست. اگر حذف زودهنگام EC اتفاق بیفتد، باید اطمینان حاصل شود که آلودگی اکسیژن مسئول این اتفاق نیست. این بررسی را می توان با آنالیز محلول استاندارد ساکارز، اعمال شده روی پانچ فیلتر تمیز و استفاده نشده، انجام داد. اگرچه گاهی اوقات از دست رفتن زغال با ساکارز مشاهده می شود، عبور فیلتر معمولاً تا زمانی که اکسیژن وارد نشده است به مقدار اولیه خود نمی رسد. اگر بتوان آلودگی به اکسیژن را رد کرد، از دست دادن اولیه EC به احتمال زیاد به دلیل اکسیدان های موجود در نمونه است. در آزمایشگاه ما، از دست دادن EC در هلیوم، در نمونه هایی که از چند معدن آورده شده بودند، مشاهده شده است [Birch 1998b]. با این نمونه ها، عبور فیلتر از مقدار پایه (اولیه) خود در آخرین مرحله دما در هلیوم، فراتر رفت. هیچ پیرولیزی در نمونه آشکار نبود، بنابراین افزایش در انتقال، ناشی از از دست رفتن زغال نبود. علاوه بر این، آنالیز استانداردهای ساکارز، تنها افزایشی جزئی در انتقال هلیوم را نشان داد و هیچ افزایشی با نمونه هایی از معادن دیگر مشاهده نشد. لذا، به این دلایل، فرضیه آلودگی به اکسیژن، رد شد. به طور متوسط، حدود ۱۰ درصد از EC در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد در هلیوم حذف شد، اما کربن حذف شده، در نتیجه مربوط به EC شامل کربن حذف شده بود، زیرا شکاف OC-EC با رسیدن به انتقال اولیه (در هلیوم) تخصیص داده شد. کاهش حداکثر دما به ۷۵۰ درجه سانتیگراد برای این نوع نمونه ها توصیه می شود [NIOSH 1994a, 1994b] (یعنی عدم زغال شدن نمونه و شکاف اولیه در هلیوم). اتلاف اولیه EC در این دما دیده نشد. بسته به ترکیب نمونه ممکن است دمای کمتر (کمتر از ۷۵۰ درجه سانتیگراد) نیز مورد نیاز باشد. نتایج آنالیز و دقت ما تحت تاثیر شکاف های اولیه قرار نگرفت، اما دمای کاهش یافته می تواند به نفع دقت بین آزمایشگاهی باشد، چراکه ممکن است دمای بالا بر این دقت تأثیر منفی بگذارد. تست های بین آزمایشگاهی برای تعیین اینکه آیا این مورد صحت دارد یا خیر و اگر چنین است، آیا دمای پایین تر دقت را بهبود می بخشد، انجام نشد.

ی. مواد مرجع

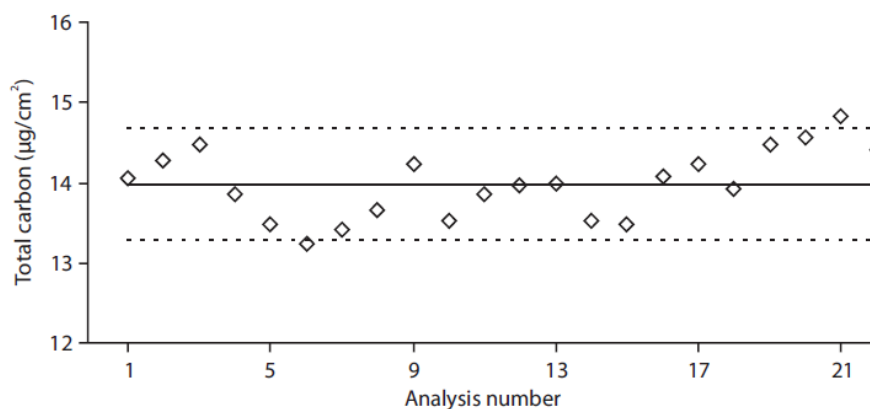
همانطور که گفته شد، یک ماده مرجع مناسب برای OC و EC در دسترس نیست. یک مقدار تایید شده (۱۷,۶۸ درصد g/g) برای کسر جرمی TC در یک استاندارد گرد و غبار شهری (SRM 1649a, formerly SRM 1649) توسط موسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) گزارش شده است، اما فقط مقادیر اطلاعاتی (و نه تایید شده) برای محتوای EC ارائه شده است. محتوای EC (به شکل کسرهای EC:TC) با روش های مختلفی تعیین شد. همانطور که انتظار می رفت، بر اساس مطالعات قبلی [Birch 1998a; Chow et al. 2001; Countess 1990; Norris et al. 1999; Schmid et al. 2001]، نتایج کاملاً متغیر بود. کسرهای EC:TC یافت شده با ۱۳ روش از حدود ۷ درصد تا ۵۲ درصد متغیر بود و داده ها در سه خوشه توزیع شدند. تورش روش مورد ارزیابی قرار نگرفت. محدوده گزارش شده برای استفاده از این ماده به عنوان یک استاندارد آنالیز، بسیار گسترده است. با توجه به گواهی آنالیز (1649a)، مقادیر گزارش شده ممکن است برای مقایسه با نتایج به دست آمده با روش های مشابه مفید باشند، اما ممکن است این برای روش هایی با اصلاحات نوری، مفید نباشد زیرا نمونه های فیلتر در دسترس نیستند. بسته به محل قرارگیری آن، گرد و غبار بالک روی یک فیلتر می تواند خواص نوری متفاوتی را نشان دهد که ممکن است تنوع نتایج را افزایش دهد. ترکیب نمونه، یک نکته مهم در تولید یک ماده مرجع آنالیز است. همانطور که در مورد بسیاری از استانداردها صادق است، هیچ تک ماده OC-EC نمی تواند به تنهایی نماینده همه نمونه ها باشد، زیرا منابع ذرات کربن زیاد و سایت های پایش مختلفی - هم شغلی و هم محیطی - وجود

دارد. تولید یک ماده مرجع OC-EC، با تنوع بین روش‌ها (SRM 1649a فقط مقادیر اطلاعاتی را برای روش‌های مختلف ارائه می‌کند) و نیاز به یک ماده مبتنی بر فیلتر برای روش‌های حرارتی نوری، پیچیده‌تر می‌شود.

از آنجایی که اجزای نمونه‌ای که زغال می‌شود، تداخل بالقوه‌ای در تعیین EC ایجاد می‌کنند و تغییرپذیری بین آزمایشگاهی زمانی که نمونه‌ها حاوی آنها هستند بیشتر است، آنالیز مواد آلی که زغال می‌شوند، یک بررسی تضمین کیفیت مهم را فراهم می‌کند. ساکارز هم به عنوان یک استاندارد آنالیزی و هم به عنوان معیار تصحیح زغال در روش عمل می‌کند، اما ساکارز یک کربوهیدرات ساده (یک دی ساکارید) است. نمونه‌های هوا می‌توانند حاوی ذرات پیچیده مانند دود چوب و سیگار، بقایای گیاهی (سلولز) و محصولات حاصل از سوختن زیست‌توده (biomass) باشند. در برخی موارد، زیست‌توده ممکن است بخش قابل توجهی از کربن نمونه را تشکیل دهد. حدود ۳۸ درصد از ذرات کربن موجود در SRM 1649a (یک گردوغبار شهری) از زیست‌توده مشتق شده است (به گواهی تجزیه و تحلیل [NIST 2001] و موارد منتشرشده مرتبط [Currie et al. 2002] مراجعه کنید). به این دلایل، ماده‌ای که بیشتر نماینده اجزای مشتق شده از گیاه در نمونه‌های هوا باشد، جستجو شد.

مواد مختلف مشتق شده از گیاه برای تعیین اینکه آیا می‌توانند به عنوان نمونه‌های کنترل آزمایشگاهی مفید باشند، مورد بررسی قرار گرفتند. یک ماده پایدار که به خوبی مشخصه‌یابی شده و زغال می‌شود نیز برای آزمایش کارایی مفید است و به طور بالقوه می‌تواند برای تولید یک ماده مرجع استاندارد استفاده شود. پس از غربالگری اولیه مواد کاندید (مانند آگارز، اسید آلژینیک، نشاسته و سلولز)، اسید آلژینیک برای مطالعه بیشتر انتخاب شد. اسید آلژینیک یک پلی ساکارید مشتق شده از کلپ دریایی (kelp sea) است [Morrison and Boyd 1973]، حلالیت کافی در آب دارد و در طول آنالیز، مقدار قابل توجهی زغال تشکیل می‌دهد.

برای تهیه محلول، حدود ۱۵۰ میلی گرم اسید آلژینیک (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) به یک لوله آزمایش حاوی ۱۰ میلی لیتر آب تصفیه شده (اولترافیلتر شده، نوع I) اضافه شد. لوله به شدت تکان داده شد و اجازه داده شد تا یک شب در دمای اتاق بماند. روز بعد، لوله دوباره تکان داده شد و سپس برای ته نشین شدن مواد معلق، سانتریفیوژ شد. مایع رویی شفاف خارج شد و سرنگ فیلتر شد. مقدار کمی از محلول اسید آلژینیک به پانچ فیلتر تمیز اعمال شد. محلول در یک دوره هفت هفته‌ای مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج این تجزیه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. هیچ شواهدی از تخریب محلول مشاهده نشد. میانگین بارگذاری کربن ۱۳,۹۸ میکروگرم بر سانتی متر مربع ($n = 22$, $\%RSD = 3.06$) برای مقادیر ۱۰ میکرولیتری محلول به دست آمد. این نشان‌دهنده غلظت کربن ۲,۰۶ میکروگرم در میکرولیتر است. حدود نیمی از کربن موجود در اسید آلژینیک قبل از اعمال اکسیژن روی فیلتر به شکل زغال باقی ماند، اما میانگین نتیجه EC (0.4 ± 0.06 میکروگرم بر سانتی متر مربع) از نظر آماری با مدیا بلنک‌ها (0.06 ± 0.03) تفاوتی نداشت. بنابراین، تصحیح پیرولیز دقیق بود.



شکل ۹: نتایج برای پنج های تمیز (بلنک ها) که با مقادیر ۱۰ میکرولیتری محلول اسید آلزینیک اسپایک شده است. آنالیزها در یک دوره ۷ هفته ای انجام شده است. خط افقی وسط، میانگین نتیجه (۱۳٫۹۸ میکروگرم بر سانتی متر مربع) است. خطوط چین دار بالا و پایین $\pm 5\%$ درصد میانگین هستند.

مجموعه‌ای از نمونه‌های دوده گازوئیل، که با محلول اسید آلزینیک اسپایک شده بودند، نیز مورد بررسی قرار گرفت. پنج های متعدد (۱٫۵ سانتی متر مربع) از یک نمونه دوده جمع آوری شده بر روی یک فیلتر ۸ در ۱۰ اینچ، گرفته شد. سپس پنج ها قبل و بعد از اسپایک کردن با مقدار ۱۰ میکرولیتری از محلول، مورد آنالیز قرار گرفتند. پنج ها در یک مجموعه مشخص، از ناحیه یکسانی از فیلتر گرفته شد تا تغییرپذیری به حداقل برسد. سپس محلول به روشی ثابت بکار گرفته شد (به طور یکنواخت در یک انتهای پنج، که لیزر در آن نفوذ می کند، پخش شد). میانگین نتایج TC برای نمونه‌های اسپایک شده و اسپایک نشده در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج برای سه مجموعه نمونه (A، B، و C) گزارش شده است. برای هر مجموعه، تفاوت بین میانگین نتایج برای نمونه‌های اسپایک شده و اسپایک نشده گزارش می شود. این تفاوت در کربن اسید آلزینیک است. بر اساس میانگین (۱۳٫۹۸ میکروگرم بر سانتی متر مربع) ۲۲ بلنک اسپایک شده، بازیابی کربن اسید آلزینیک از نمونه‌های دوده به ترتیب ۹۶، ۱۰۱ و ۱۱۰ درصد بود (به ترتیب برای مجموعه‌های A، B و C). بازیابی تلفیقی برای همه نمونه های اسپایک شده ۹۷ درصد بود.

جدول ۲: بازیابی کربن اسید آلزینیک (میانگین و انحراف استاندارد، $n=3$ ؛ میکروگرم بر سانتی متر مربع) از نمونه‌های ذرات گازوئیل اسپایک نشده و نمونه‌هایی که با محلول اسید آلزینیک ۱۰ میکرولیتری اسپایک شده‌اند.

Sample set	Unspiked	Spiked	Difference	Recovery* (%)
A	22.9 (1.49)	34.9 (0.66)	13.5	96
B	22.3 (0.28)	36.4 (0.65)	14.1	101
C	22.6 (0.33)	38.0 (0.80)	15.4	110
All	22.6 (0.84)	36.1 (1.32)	13.5	97

*: بر اساس میانگین نتیجه (۱۴٫۰ میکروگرم بر سانتی متر مربع) برای ۲۲ آنالیز پنج های بلنک اسپایک شده، آنالیز در یک دوره ۷ هفته ای انجام شده است.

جدول ۳: نتایج برای کربن عنصری (EC؛ میانگین و انحراف استاندارد، $n=3$ ؛ میکروگرم بر سانتی متر مربع) از نمونه‌های اسپایک شده و اسپایک نشده ذرات گازوئیلی.

Sample set	Unspiked	Spiked	Difference
A	4.24 (0.20)	4.36 (0.42)	0.12 (0.47)
B	3.88 (0.01)	3.78 (0.12)	-0.10 (0.12)
C	4.32 (0.14)	4.43 (0.12)	0.11 (0.18)

نتایج EC برای سه مجموعه نمونه در جدول ۳ فهرست شده است. نتایج نمونه‌های اسپایک‌شده برای دو مجموعه (A و C) کمی بالاتر بود، در حالی که نتایج برای مجموعه سوم (B) کمی کمتر بود. تفاوت بین میانگین بارگذاری‌های EC در نمونه‌های اسپایک‌نشده و اسپایک‌شده، از نظر آماری، معنادار نبود. بنابراین، یک اصلاح دقیق دوباره برای زغال تشکیل شده از طریق پیرولیز اسید آلژینیک انجام شد.

ک. تضمین کیفیت

NIOSH (۱)

رویه‌های تضمین کیفیت (QA) که در NIOSH و آزمایشگاه‌های طرف قرارداد با NIOSH دنبال می‌شوند، شامل تکرار آنالیزها، آنالیز استانداردهای OC و آنالیز بلنک‌های مدیا و میدانی است. نتایج تکرار آنالیزهای بیش از ۲۰۰ نمونه فیلتر در یک آزمایشگاه قراردادی (DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, UT)، RSD ادغام شده (۹۵ درصد اطمینان) را در حدود ۴ درصد برای EC و TC و ۵ درصد برای OC نشان داد [Birch et al. 1999a]. نمونه‌ها در معادن جمع‌آوری شدند و برخی حاوی مواد کربنی دیگری مانند سنگ آهک بودند. در آنالیز استانداردهای OC، بازیابی معمولاً در محدوده ۶ درصد مقدار مورد انتظار بود [Birch et al. 1999a]. به عنوان مثال، میانگین بازیابی برای بیش از ۴۰۰ استاندارد ساکارز که در DataChem و طی یک دوره یک ساله آنالیز شدند، 99.97 ± 6.07 بود. نتایج تقریباً یکسان ($100.33\% \pm 5.15\%$, $n = 462$) توسط Clayton Laboratory Services (Novi, MI) به دست آمد. مجموعه‌های متفاوتی از بلنک‌های میدانی (۴۱ در DataChem و ۱۲۹ در Clayton) که توسط دو آزمایشگاه مذکور آنالیز شده‌اند نیز نتایج قابل مقایسه‌ای ارائه دادند [Birch et al. 1999a]. میانگین نتایج بلنک‌ها (میکروگرم کربن در هر فیلتر) به شرح زیر بود:

DataChem OC = 9.96 ± 7.05 , Clayton OC = 12.80 ± 5.76 ; DataChem EC = -0.54 ± 1.89 , Clayton EC = -0.08 ± 2.14 ; DataChem TC = 9.26 ± 7.30 , Clayton TC = 12.70 ± 6.18 .

به جای یک ماده مرجع OC-EC، تایید محدود نتایج توسط آزمایشگاه دوم توصیه می‌شود. به عنوان مثال، آزمایشگاه ما (NIOSH, Cincinnati, OH) به طور معمول آنالیزهای تکراری را بر روی نمونه‌هایی که قبلاً در یک آزمایشگاه قراردادی آنالیز شده‌اند انجام داده است. به عنوان یک بررسی اضافی، زیر مجموعه‌هایی از نمونه‌های میدانی نیز توسط آزمایشگاه سوم تجزیه و تحلیل شده‌اند. در آنالیز پنجاه نمونه (آنالیز شده در DataChem، NIOSH و Clayton) جمع‌آوری‌شده از معادن، RSD ادغام شده (۹۵ درصد اطمینان) حدود ۶ درصد برای TC، ۱۰ درصد برای EC، و ۱۲ درصد برای OC بود [Birch et al. 1999a]. این نتایج با نتایجی که در دور روبین (round robin) قبلی یافت شد، مطابقت دارد.

EPA (۲)

EPA یک مطالعه ویژه [EPA 2001] را، به عنوان بخشی از نظارت QA، برای شبکه رویه‌های گونه‌زایی^۱ PM_{2.5} انجام داد. نمونه‌های جمع‌آوری‌شده به عنوان بخشی از این شبکه، هشت ماه پس از آنالیزشان در Research Triangle Institute (RTI, Research Triangle Park, NC) از یخچال خارج شدند. سپس نمونه‌ها برای تجزیه و تحلیل مجدد به آزمایشگاه منطقه ای نیوانگلند EPA (NERL, Lexington, MA) فرستاده شد. توافق بین آزمایشگاهی خوبی گزارش شد. معیارهای پذیرش برای نمونه‌های آرسو شده بر اساس بارگذاری فیلتر ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) بود. سه معیار پذیرش به شرح زیر بود: اختلاف کمتر/مساوی ۱ میکروگرم بر

^۱. Speciation Trends Network (STN)

سانتی متر مربع برای بارهای کمتر از ۵ میکروگرم بر سانتی متر مربع، اختلاف درصد نسبی^۱ کمتر/مساوی ۲۰ درصد برای بارگیری های ۵ تا ۱۰ میکروگرم بر سانتی متر مربع و RPD کمتر/مساوی ۱۵ درصد برای بارهای بالای ۱۰ میکروگرم بر سانتی متر مربع. داده های OC، EC و TC به ترتیب ۸۵، ۹۶ و ۹۳ درصد از نتایج بین آزمایشگاهی شان واجد معیارهای پذیرش بودند. تصور می شود که درصدهای پایین تر برای OC و TC منعکس کننده آلودگی (ناشی از بخارات جذب شده و فرآیند جابجایی) نمونه های با بارگذاری کم هستند. یک تصحیح با بلنک (غیرفعال) OC اعمال شد اما ممکن است نماینده کل مجموعه نمونه نباشد. نتایج مقایسه اضافی در بخش بعدی (مقایسه بین آزمایشگاهی) مورد بحث قرار می گیرد.

۳. مقایسه بین آزمایشگاهی

۱. NIOSH 5040

هنگامی که نتایج ارزیابی اولیه روش منتشر شد [Birch and Cary 1996a]، مقایسه بین آزمایشگاهی ممکن نبود؛ زیرا ابزار حرارتی نوری تنها در یک آزمایشگاه موجود بود. مقایسه های بین آزمایشگاهی، به ویژه در این نوع آنالیز اهمیت دارند؛ زیرا نتایج متغیری با روش های مختلف OC-EC به دست آمده اند [e.g., Birch 1998a; Chow et al. 2001; Countess 1990; Norris et al. 1999; Schmid et al. 2001] و یک ماده مرجع نیز در دسترس نیست. پس از اینکه آزمایشگاه های دیگر نیز ابزارهای حرارتی نوری را به دست آوردند، یک مقایسه دوره ای [Birch 1998a] انجام شد. مجموعه های همسان از نمونه های فیلتر حاوی انواع مختلف آئروسول های کربنی پیچیده، بین یازده آزمایشگاه توزیع شد. شش آزمایشگاه، نمونه ها را بر اساس NIOSH 5040 آنالیز کردند، در حالی که پنج آزمایشگاه از روش های صرفاً حرارتی (یعنی بدون اصلاح زغال) استفاده کردند. توافق بین آزمایشگاهی خوبی در بین شش آزمایشگاهی که از NIOSH 5040 استفاده کردند به دست آمد. در آنالیز نمونه های حاوی DPM، تنوع (RSD) نتایج EC از ۶ تا ۹ درصد متغیر بود. تنها کسرهای ناچیزی از EC در دود چوب و سیگار یافت شد. بنابراین، این مواد کمترین تداخل را در آنالیز EC منابع گازوئیلی ایجاد می کنند. علاوه بر این، تنها مقادیر کمی از EC در دو استاندارد OC که زغال می شوند، یافت شد: به ترتیب حدود ۱ و ۰٫۱ درصد برای ساکارز و نمک دی سدیم اسید اتیلن دی آمین تترا استیک (EDTA). دو محلول آبی از استانداردهای OC، برای بررسی اعتبار تصحیح زغال و صحت نتایج TC، در مقایسه گنجانده شد. تنوع (RSD) نتایج TC برای دو محلول استاندارد و پنج نمونه فیلتر از ۳ تا ۶ درصد متغیر بود.

توجه: در مطالعه دوره ای [Birch et al. 1996a] که در بالا مورد بحث قرار گرفت، حداکثر دما در هلیوم از حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد متغیر بود. از آنجایی که برخی از تفاوت ها در برنامه حرارتی، تأثیر قابل توجهی بر نتایج نمی گذارد، نتایج قابل مقایسه ای به دست آمد (به عنوان مثال، Chai et al. 2012 را نیز ببینید). به منظور استانداردسازی، استفاده از همان حداکثر توصیه می شود.

نتایج سایر مقایسه های بین آزمایشگاهی بر اساس روش NIOSH 5040، گزارش شده است. در یک مطالعه [Schauer et al. 2001]، هفت نمونه آئروسول محیطی، دو بار، توسط هشت آزمایشگاه مورد آنالیز قرار گرفت. چهار نمونه در شهرهای ایالات متحده و سه نمونه در آسیا جمع آوری شده بود. برای شش نمونه با بارگذاری ۰٫۷ تا ۸٫۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع، نتایج EC از ۶ تا ۲۱ درصد متغیر بود. چهار نمونه از شش تا، بار EC کمی (۰٫۷ تا ۱٫۴ میکروگرم بر سانتی متر مربع) داشتند. نتایج OC از ۴ تا ۱۳ درصد متغیر بود (بارگیری OC بین ۱ تا ۲۵ میکروگرم بر سانتی متر مربع بود). نتایج TC گزارش نشده است، اما تنوع گزارش شده برای

1. relative percent difference (RPD)

نتایج OC باید معرف این تنوع برای TC نیز باشد، زیرا نمونه‌ها عمدتاً (۷۵ تا ۹۲ درصد) OC بودند. برای مقایسه‌ای دیگر، مجموعه‌های همسان فیلتر با محتویات معلوم OC-EC تولید و بین شش آزمایشگاه توزیع شد. در این مطالعه، حداکثر دما در هلیوم از ۶۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد متغیر بود، اما توافق خوبی بین آزمایشگاه‌های شرکت‌کننده مشاهده شد. نتایج نشان‌دهنده توزیع کربن یکنواخت برای مجموعه فیلترها بود. انحراف استاندارد نسبی برای میانگین نتایج TC، OC و EC برای هفت آزمایشگاه، به ترتیب کمتر از ۱۰، ۱۱ و ۱۲ درصد بود. جز برای یک نتیجه ($RSD = 16$ EC)، RSD های گزارش شده توسط آزمایشگاه‌های جداگانه، برای TC، OC و EC، کمتر از ۱۲ درصد بود. روش تولید فیلتر به طور کلی قابل اجرا و قابل تکرار است. بسته به کاربرد، بارگذاری‌های مختلف فیلتر و انواع مواد OC را می‌توان به کار برد. مجموعه‌های فیلتر همسان را می‌توان برای تعیین صحت روش‌های عملیاتی OC-EC، استفاده کرد.

ب. روش‌های دیگر

۱) روش‌های حرارتی

روش‌های حرارتی مختلف نتایج یکسانی برای TC ارائه داده‌اند، اما نتایج OC-EC کاملاً متغیر بوده‌اند [Birch 1998a; Chow et al. 2001; Countess 1990; Norris et al. 1999; Schmid et al. 2001]. میزان تنوع بستگی به نوع نمونه دارد. به طور کلی، زمانی که نمونه‌ها حاوی موادی هستند که زغال می‌شوند (به عنوان مثال، دود چوب و سیگار)، عدم توافق بین روش‌ها بیشتر است [Birch 1998a; Countess 1990; Schmid et al. 2001]. روش‌هایی که از حداکثر دمای پایین‌تری استفاده می‌کنند و/یا زغال را اصلاح نمی‌کنند، نتایجی به فراهم می‌کنند که نسبت به NIOSH 5040 دارای تورش مثبت هستند [Birch 1998a]. هنگامی که دمای کمتری (معمولاً ۵۵۰ درجه سانتیگراد) استفاده می‌شود، ممکن است اجزای آلی نسوز (و احتمالاً کربنات‌ها)، کمتر دچار تجزیه حرارتی شوند. این مسئله و نیز عدم تصحیح زغال، می‌تواند نتایج EC دچار تورش مثبت کند. در مطالعه دوره ای [Birch 1998a] که در بالا مورد بحث قرار گرفت، سه آزمایشگاه از چهار روش صرفاً حرارتی استفاده کردند که حداکثر دمای‌شان در نیتروژن (نه هلیوم) حدود ۵۵۰ درجه سانتیگراد بود. برخلاف نتایج NIOSH 5040، این آزمایشگاه‌ها برای دو استاندارد OC، محتوای بالای EC را گزارش کردند (حدود ۵۲ برای ساکارز و ۷۰ برای EDTA). یافته‌های مشابه (یعنی تورش مثبت) برای روش‌های حرارتی بدون اصلاح زغال، در راند رابین بین‌المللی دیگری نیز به دست آمد [Schmid et al. 2001].

برخلاف نتایج دوره ای که قبلاً به دست آمده بود [Birch 1998a]، توافق نسبتاً خوبی در مقایسه [Birch et al. 1999b] بین NIOSH 5040 و یک روش حرارتی، ZH 1/120.44، مورد استفاده در آلمان یافت شد [Dahmann 1997; ZH 1/120.44]. مقایسه به دو آزمایشگاه محدود بود. روش ZH 1/120.44 حداکثر دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد را در نیتروژن ایجاد کرد. آزمایشگاه اروپایی دیگر، که در تست دوره ای قبلی [Birch 1998a] شرکت کرده بود، این روش را با تغییرات، استفاده کرد. در آزمایشگاه‌های اروپایی از نیتروژن به عنوان گاز بی اثر استفاده می‌شد و تعیین کربن بر اساس تیتراسیون کولومتری دی اکسید کربن (coulometric titration of carbon dioxide) بود. برای مقایسه [Birch et al. 1999b]، نمونه‌هایی از معدنی که تجهیزات گازوئیلی در آن کار می‌کردند به دست آمد. نمونه‌ها دارای محتوای EC بسیار بالاتری (حدود ۵۰ درصد) نسبت به نمونه‌های راند رابین بودند. هیچ زغال‌شدگی‌ای در ترموگرام‌ها مشاهده نشد و تنها مقدار کمی کربن در دمای بالای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد حذف شد. اگرچه دوباره تفاوت‌هایی در نتایج OC-EC مشاهده شد، اما نسبت به نتایج به دست آمده در تست دوره ای جزئی بود [Birch 1998a]. میانگین کسرهای EC (EC:TC) یافت شده با روش ZH 1/120.44 و NIOSH 5040 به ترتیب ۰.۵۳ ($\sigma = 0.19$) و ۰.۴۶ ($\sigma = 0.15$)

بود. این تفاوت‌های نسبتاً جزئی در کسرهای های گزارش شده، به برنامه‌های حرارتی مختلف به کار گرفته شده نسبت داده می‌شود.

۲) بهبود IMPROVE

روش حرارتی‌نوری دیگری به نام IMPROVE (پایش بین‌سازمانی محیط‌های بصری حفاظت شده)^۱ [Chow et al. 1993]، نیز در راند روبین NIOSH 5040 [Birch 1998a] گنجانده شد. توافق نسبتاً خوبی بین NIOSH 5040 و روش IMPROVE به دست آمد، اگرچه IMPROVE EC به طور مداوم بالاتر بود. آنالیزهای کربن مورد استفاده برای این دو روش بر اساس اصول اندازه‌گیری مشابه هستند، اما از نظر طراحی و عملکرد متفاوت هستند. به عنوان مثال، تصحیح نوری در NIOSH 5040 بر اساس عبور فیلتر است، در حالی که برای روش IMPROVE مبتنی بر بازتاب است. در مطالعه مقایسه‌ای، ابزار (Sunset Laboratory, Inc., Forest Grove, OR) مورد استفاده برای NIOSH 5040 دارای یک لیزر دیود پالسی (۶۷۰ نانومتر) و ردیاب نوری قرار گرفته در طرفین مخالف فیلتر بود. در حالی که ابزار موسسه تحقیقات صحرا^۲ (DRI, Reno, NV) که برای روش IMPROVE به کار گرفته شده بود از یک لوله کوارتز و فیبر نوری برای اندازه‌گیری نور لیزر هلیوم-نئون (۶۳۲٫۸ نانومتر، بدون مدول (unmodulated)) منعکس شده از سطح فیلتر استفاده کرد. علاوه بر تفاوت‌های ابزاری، NIOSH 5040 حداکثر دمای بالاتری (معمولاً ۸۵۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر) را نسبت به روش IMPROVE (۵۵۰ درجه سانتیگراد)، در هلیوم، ایجاد می‌کند. همانطور که در بخش قبل بحث شد، دمای بالاتر برای حذف بهتر اجزای OC و کربنات‌های نسوز استفاده می‌شود. در آنالیز NIOSH 5040، انتقال برخی از نمونه‌ها، با افزایش دما تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد، همچنان به کاهش ادامه می‌دهد که نشان‌دهنده کربنی‌شدن بیشتر در بالای ۵۵۰ درجه سانتیگراد است. تجزیه حرارتی و زغال‌شدگی بیشتر، منجر به نتایج پایین‌تر EC می‌شود، زیرا تصحیح زغال بزرگ‌تر خواهد بود و محصولات فرار پیرولیز، به میزان بیشتری آزاد می‌شوند. اگرچه نمونه‌های محیطی فقط حاوی مقادیر کمی کربنات (در صورت وجود) هستند، سطح کربنات در برخی از محل‌های کار (به عنوان مثال، معادن، سایت‌های ساختمانی) می‌تواند نسبتاً بالا باشد. با استفاده از ایمپکتور، می‌توان از جمع‌آوری کربنات جلوگیری کرد (یا به حداقل رساند) [66 Fed. Reg. 5706 (2001)].

نتایج دو مقایسه [Chow et al. 2001; Norris et al. 1999] دیگر بین NIOSH 5040 و روش IMPROVE گزارش شده است. در یکی از آن‌ها [Chow et al. 2001]، NIOSH 5040 EC معمولاً کمتر از نصف IMPROVE EC بود. با این حال، یک ابزار آزمایشگاهی شرکت Sunset استفاده نشده بود. در عوض، نمونه‌ها با ابزار DRI، با اجرای دو برنامه حرارتی مختلف مورد آنالیز قرار گرفتند [Chow et al. 2001]. از آنجایی که تفاوت در طراحی تجهیزات، به درجات متفاوتی بر نتایج OC-EC تأثیر می‌گذارد، بسته به نوع نمونه، نتایج گزارش‌شده برای NIOSH 5040 (شبیه‌سازی شده بر روی دستگاه DRI) ممکن است معرف نتایج به‌دست‌آمده با ابزار آزمایشگاه Sunset نباشد. تنظیم برنامه دما، با توجه به مشخصات روش دیگر، لزوماً نتایج مشابه آن روش را ایجاد نمی‌کند. به عنوان مثال، زمانی که یک استاندارد ساکارز، مطابق با برنامه دمایی مشخص شده برای روش مورد استفاده در اروپا، با ابزار آزمایشگاهی Sunset، آنالیز شد، نتایج EC پایین‌تر [Birch 1998a] به دست آمد. هیچ تصحیحی برای پیرولیز انجام نشد و زمان کل آنالیز کوتاه‌تر بود، اما نتیجه EC بسیار کمتر بود (حدود ۳ میکروگرم با ابزار Sunset و ۱۱ میکروگرم با ابزار متفاوت).

هنگامی که برنامه حرارتی NIOSH 5040 بر روی دستگاه DRI استفاده شد، انتقال فیلتر قبل از افزودن اکسیژن بیشتر از مقدار اولیه‌اش بود [Chow et al. 2001]. در یک ممیزی انجام‌شده توسط آزمایشگاه CARB (هیئت منابع هوایی کالیفرنیا)، همین مشکل در مورد تجهیزات DRI، و نه تجهیزات آزمایشگاهی Sunset، دیده شد [EPA 2003]. زمانی که برنامه NIOSH 5040 بر روی

^۱. Interagency Monitoring of Protected Visual Environments

^۲. Desert Research Institute

تجهیزات DRI استفاده شد، از دست رفتن زغال بسیار زیاد بود. باز هم، میزان عبور فیلتر از مقدار اولیه‌اش در هلیوم فراتر رفت، اما نقطه انشعاب، تا زمان اعمال اکسیژن، تعیین نشد. این نتایج، با نتایج بدست آمده توسط آزمایشگاه ما و سایرین در تضاد است و چنین رفتاری در مقایسه دیگری دیده نشد [Norris et al. 1999]. با این حال، آن مقایسه (و ممیزی CARB) مقایسه مستقیم دو روش بود (یعنی، نمونه‌ها با هر دو ابزار Sunset و DRI تجزیه و تحلیل شدند). تنها ۲ نمونه از ۵۲ نمونه آنالیز شده توسط آزمایشگاه Sunset افزایش انتقال را قبل از افزودن اکسیژن نشان دادند و انشعاب OC-EC نزدیک به نقطه ای بود که اکسیژن اضافه شد [Norris et al. 1999]. هر دو نمونه بارهای کربن پایینی داشتند ($OC = 4.0$ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع، $EC = 0.6$ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع، $OC = 3.3$ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع، $EC = 0.5$ میکروگرم بر سانتی‌متر مربع) و تصور می‌شد که مغلوب دود چوب شده باشند. همانطور که از پیرولیز مشهود بود، افزایش در عبور فیلتر به از دست رفتن زغال نسبت داده شد. اگر زغال تا پس از اضافه شدن اکسیژن حذف نمی‌شد، نتایج EC قابل مقایسه به دست می‌آمد، زیرا زغال به کسر OC اختصاص داده می‌شود. در آنالیز ترکیبات آلی (به عنوان مثال، ساکارز) با NIOSH 5040، گاهی اوقات از دست دادن جزئی زغال در هلیوم رخ می‌دهد. درجات مختلف از دست رفتن، ممکن است به تفاوت در خلوص فیلتر مربوط باشد.

۴. معیارهای مواجهه شغلی (ایالات متحده)

در سال ۱۹۹۵، مجمع دولتی متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) یک مقدار حد آستانه (TLV°) برای دود ناشی از گازوئیل پیشنهاد کرد [ACGIH 1995] (به اطلاعیه تغییرات در نظر گرفته شده برای ۱۹۹۵-۱۹۹۶ مراجعه کنید). مقدار پیشنهادی ۱۵۰ میکروگرم ذرات زیرمیکرون (جرم) در هر متر مکعب هوا بود. چهار سال بعد، مقدار ۵۰ میکروگرم بر متر مکعب پیشنهاد شد [ACGIH 1999]. بعدها یک استاندارد مبتنی بر EC پیشنهاد شد، زیرا EC به عنوان یک نشانگر مواجهه معرفی شده است و می‌تواند به دقت، در سطوح پایین، اندازه‌گیری شود [ACGIH 2001a]. یک $TLV-TWA$ (میانگین وزنی زمان) ۲۰ میکروگرم EC در هر متر مکعب هوا توصیه شد [ACGIH 2001b]. در مقام مقایسه، TLV پیشنهادی نسبت به یک استاندارد زیست محیطی که توسط دفتر ارزیابی خطرات بهداشت محیطی کالیفرنیا (OEHHA) پشتیبانی می‌شود، بالا بود. OEHHA کالیفرنیا انتشار ذرات ناشی از موتورهای گازوئیلی را به عنوان یک آلاینده سمی هوا (TAC) طبقه بندی کرد و ۵ میکروگرم بر متر مکعب را به عنوان سطح مواجهه مرجع (REL)، برای استنشاق مزمن، پشتیبانی کرد [CalEPA 1998]. از آنجایی که EC کسری از ذرات گازوئیلی منتشر شده است، تفاوت بین دو استاندارد هوا بیشتر از چهار برابر است، و بزرگی این تفاوت به کسر EC جرم ذرات گازوئیلی بستگی دارد. برای مثال، اگر EC ۴۰ درصد جرم را تشکیل می‌داد، TLV پیشنهادی ده برابر بیشتر از OEHHA REL خواهد بود.

حد مواجهه با DPM برای معادن فلزی و غیرفلزی اعلام شده است، اما در حال حاضر هیچ حدی برای سایر محیط‌های شغلی وجود ندارد (ACGIH یک حد پیشنهادی [ACGIH 2003] برای DPM [به شکل EC] را از فهرست تغییرات در نظر گرفته شده^۱ [NIC] خود در سال ۲۰۰۳ حذف کرد و آن را تحت مطالعه قرار داد). این، مشکل برون یابی (به جرم زیرمیکرون) را که ساده نیست و خطای غیرقابل قبولی ایجاد می‌کند، از بین می‌برد. همانطور که قبلاً بحث شد، تداخل OC یک مشکل در اندازه‌گیری TC است. محتوای EC متغیر هنگام اندازه‌گیری EC یک مشکل است. اگر غلظت EC بالا باشد و نمونه‌ها نسبتاً عاری از آلاینده‌های OC باشند، غلظت TC معیار معقولی برای جرم ذرات گازوئیلی است و نسبت EC:TC نماینده کسر EC جرم است. با این حال، این وضعیت در خارج از معادن غیر معمول است. در صنایع عمومی، سطوح EC و OC معمولاً بسیار پایین تر است. و هنگامی که سطوح

^۱. Notice of Intended Changes

EC پایین است، نسبت EC:TC تخمین قابل اعتمادی از کسر EC DPM نیست زیرا تداخل OC می تواند نسبت ها را پایین بیاورد و تغییرپذیری را در این نسبت افزایش دهد. در چنین مواردی، TC معیاری نادرست از غلظت ذرات گازوئیلی است.

میزان مواجهه در معادن نگران کننده است؛ زیرا غلظت ذرات گازوئیلی در معادن [63 Fed. Reg. 17491 (1998); 63 Fed. Reg. 5706 (2001)] Reg. 58103 (1998); 66 Fed. Reg. 5706 (2001)] گاهی اوقات از ۲ میلی گرم در متر مکعب فراتر رفته است که هزار برابر بیشتر از سطح معمول محیطی است. در قانون نهایی خود [66 Fed. Reg. 5706 (2001)] در معادن فلزی و غیرفلزی، MSHA استاندارد مواجهه موقت ۴۰۰ میکروگرم TC در هر متر مکعب هوا را پیشنهاد کرد. پنج سال پس از انتشار این قانون، استاندارد نهایی ۱۵۰ میکروگرم TC بر متر مکعب اعمال شد. در پاسخ به یک چالش قانونی، MSHA فرآیند قانون گذاری محدودی را برای تجدید نظر در برخی مفاد قانون نهایی آغاز کرد [67 Fed. Reg. 60199 (2002)]. در میان سایر اصلاحات، MSHA با پیشنهاد تغییر جایگزین مواجهه؛ از TC به EC، موافقت کرد. نظرات در مورد حدود موقت و نهایی مناسب برای EC در قوانین جدید درخواست شده است. استانداردهای مواجهه MSHA بر اساس کنترل های مهندسی موجود و هزینه آنها، خطرات بهداشتی و امکان سنجی فنی و اقتصادی را در نظر می گیرند.

۵ خلاصه

NIOSH 5040 بر اساس یک تکنیک آنالیز حرارتی نوری برای ذرات کربن است. کاربرد مورد نظر آن ارزیابی مواجهه با ذرات ناشی از دود گازوئیل در محل کار است، اما آنالیز حرارتی نوری به طور معمول برای آئروسول های کربنی محیطی استفاده می شود. هم OC و هم EC (و TC به عنوان EC + OC) با این روش تعیین می شوند. به دلایلی که در این فصل مورد بحث قرار گرفت، EC به عنوان جایگزین، برای بررسی مواجهه با ذرات ناشی از دود گازوئیل انتخاب شد. بیش از ۳۰ مطالعه اپیدمیولوژیک در یافتن ارتباط مثبت بین مواجهه با آگروز گازوئیل و سرطان ریه هم سو هستند، اما بسیاری از مطالعات فاقد داده های کمی مواجهه هستند. روش های پایش دقیق برای تعیین کمیت خطرات مواجهه ضروری است.

ابزار حرارتی نوری دارای یک ویژگی نوری است که زغال تشکیل شده در طول آنالیز برخی از مواد را تصحیح می کند. نتایج EC روش های صرفاً حرارتی، زمانی که نمونه ها حاوی چنین موادی هستند، تورش مثبت را نشان می دهند. اگرچه کمینه زغال شدگی در اکثر نمونه های دوده گازوئیل جمع آوری شده از معادن مشاهده شده است، اما هوای محل کار (و محیط) اغلب حاوی اجزایی است که کربنی می شوند. بسته به محل کار و پروتکل حرارتی، این اجزا می توانند سهم قابل توجهی در EC اندازه گیری شده داشته باشند. به همین دلیل، پروتکلی تحلیلی که حذف اجزای OC (و کربنات ها) را به حداکثر می رساند و زغال تشکیل شده از طریق پیرولیز را تصحیح می کند، اهمیت پیدا کرده است. در آنالیز NIOSH 5040، عبور انعکاس برخی از نمونه ها، با افزایش درجه حرارت به ۸۵۰ درجه سانتیگراد (و بالاتر) در هلیوم، همچنان کاهش می یابد، که نشان دهنده کربن سازی ناقص در دماهای پایین تر مورد استفاده در برخی روش ها است. از دست دادن جزئی زغال ممکن است در هلیوم در دمای بالاتر رخ دهد، اما حذف EC اصلی کمتر رایج است. توافق بین آزمایشگاهی خوبی برای نتایج OC-EC، توسط آزمایشگاه های استفاده کننده از NIOSH 5040، بدست آمده است. از آنجایی که در حال حاضر یک ماده مرجع تایید شده در دسترس نیست، تایید نتایج توسط آزمایشگاه دوم با استفاده از NIOSH 5040 توصیه می شود، به ویژه زمانی که نمونه ها در طول آنالیز رنگ می شوند؛ زیرا نتایج بین آزمایشگاهی برای این نوع نمونه ها معمولاً متغیرتر است. مواد آلی که زغال می شوند به عنوان نمونه های کنترل کیفیت مفید هستند. تصحیح دقیق پیروز در آنالیز (به روش NIOSH 5040) محلول اسید آلژینیک که بر روی فیلترهای شاهد اسپایک شده و نمونه های دوده گازوئیل قرار گرفته بود، به

دست آمد. به طور معمول، ساکارز به عنوان بررسی تصحیح زغال در این روش استفاده می‌شود، اما مواد دیگری مورد نیاز است که نماینده بهتری برای اجزای پیچیده در نمونه‌های هوا باشند.

برای اطمینان از کیفیت داده ها، شرکت در تست مهارت در میان آزمایشگاه های درگیر در مطالعات عمده نیز توصیه می شود. چندین آزمایشگاه تجاری آنالیز NIOSH 5040 را ارائه می دهند و ابزارهای زیادی در سطح جهانی برای پایش محیط‌زیستی و شغلی مورد استفاده قرار گرفته اند. اگر نتایج به دست آمده توسط آزمایشگاه های مختلف قرار است مقایسه شوند، استانداردسازی روش بسیار مهم است. مطالعات بین آزمایشگاهی در روشن‌شدن تفاوت‌های بین روش‌ها مفید است، اما برای شناسایی تورش‌های روش باید استانداردهایی گنجانده شود. نتایج چنین مقایسه‌هایی باید با درک روشنی از محدودیت‌های هر روش تفسیر شود.

برای ارزیابی بهتر اثرات بالقوه آگروزهای گازوئیل و سایر انواع آلودگی ذرات ریز/بسیار ریز بر سلامتی، به تحقیقات مداوم نیاز است. اگرچه ترکیبات آلی مرتبط با DPM اثرات بالقوه سلامتی دارند، اما آنهایی که به طور معمول اندازه گیری می شوند منحصر به آگروز دیزل نیستند. با این وجود، شناسایی این کسر ممکن است در ارزیابی خطرات مواجهه مفید باشد؛ به ویژه اگر ترکیبات غنی شده در گازوئیل، نسبت به انتشار دیگر ذرات، را بتوان به عنوان شاخص پتانسیل جهش‌زایی (به عنوان مثال، نیترو-PAH خاص) استفاده کرد. این اطلاعات همچنین ممکن است انواع موتور و شرایط کاری‌ای را که نرخ انتشار بالاتری از ترکیبات ژنوتوکسیک دارند، شناسایی کند.

همانطور که قبلاً استدلال شد [Birch and Cary 1996a]، صرف نظر از این که آیا اثرات نامطلوب بالقوه ذرات گازوئیل به دلیل هسته های ریز کربن‌دار، ترکیبات جذب شده یا ترکیبی از هر دو است، پایش و کنترل جزء ذرات ضروری است. در بیشتر محیط های کاری، موتورهای گازوئیلی منبع اصلی EC ذرات ریز هستند. سایر منابع احتراق ممکن است به سطوح محیطی EC کمک کنند. این منابع ممکن است از منظر کنترل انتشار مرتبط باشند، اما اگر سمیت بالقوه ذرات مشابه باشد، منشأ آنها از دیدگاه بهداشتی مهم نیست.

سلب مسئولیت

ذکر نام هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید آن از سوی NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تایید سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس‌های وب ذکر شده در این سند، از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

۶. منابع

52 Fed. Reg. 24634 [1987]. Environmental Protection Agency: Revisions to the national ambient air quality standards for particulate matter. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 40 CFR 51 and 52.)

55 Fed. Reg. 110 [1990]. Centers for Disease Control and Prevention (CDC), National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Sampling and analysis of airborne diesel exhaust particulates; peer review meeting. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register.

62 Fed. Reg. 38652 [1997]. Environmental Protection Agency: National ambient air quality standards for particulate matter; final rule. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 40 CFR 50.)

63 Fed. Reg. 17491 [1998]. Mine Safety and Health Administration: Diesel particulate matter exposure of underground coal miners; proposed rule. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 30 CFR 72 and 75.)

63 Fed. Reg. 58103 [1998]. Mine Safety and Health Administration: Diesel particulate matter exposure of underground metal and nonmetal miners; proposed rule. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 30 CFR 57.)

66 Fed. Reg. 5706 [2001]. Mine Safety and Health Administration: Diesel particulate matter exposure of underground metal and nonmetal miners; final rule. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 30 CFR 57.)

67 Fed. Reg. 60199 [2002]. Mine Safety and Health Administration: Diesel particulate matter exposure of underground metal and nonmetal miners; advanced notice of proposed rulemaking. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. (To be codified at 30 CFR 57.)

ACGIH [1995]. 1995-1996 Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents & Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ACGIH [1999]. 1998 annual reports of the committees on threshold limit values (TLVs) and biological exposure indices (BEI), notice of intended changes for 1999. ACGIH Today 6(8):1-2. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ACGIH [2001a]. 2000 annual reports of the committees on TLVs and BEIs, notice of intended changes for 2001. ACGIH Today 9(1). Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ACGIH [2001b]. Diesel exhaust (particulate and particulate adsorbed components), draft TLV-TWA document. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ACGIH [2003]. Press release (January 27, 2003): ACGIH board ratifies 2003 TLVs and BEIs. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Attfield MD, Schlieff PL, Lubin JH et al. [2012]. The Diesel exhaust in miners study: a cohort mortality study with emphasis on lung cancer. *J Natl Cancer Inst* 104(11):869-883.

Birch ME [1991]. Research protocol: A sampling and analytical method for airborne diesel-exhaust particles. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. Unpublished.

Birch ME [1998a]. Analysis of carbonaceous aerosols--interlaboratory comparison. *Analyst* 123:851-857.

Birch ME [1998b]. Elemental carbon loss in helium during NIOSH 5040 analysis of total and respirable dust samples from potash mines. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. Unpublished.

Birch ME [2011]. Exposure and emissions monitoring during carbon nanofiber production. Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ann Occup Hyg* 55(9):1037-1047.

Birch ME, Cary RA [1996a]. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci Technol* 25:221-241.

Birch ME, Cary RA [1996b]. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: Methodology and exposure issues. *Analyst* 121:1183-1190.

Birch ME, Schlecht PC, Epstein PS, Rentschler M [1999a]. NIOSH 5040--A rugged method for measuring occupational exposures to diesel particulate matter. Unpublished paper presented at the American Industrial Hygiene Conference and Exposition, Toronto, Canada, June 5-11, 1999.

Birch ME, Dahmann D, Fricke H-H [1999b]. Comparison of two carbon analysis methods for monitoring diesel particulate levels in mines. *J Environ Monit* 1:541-544.

Birch ME, Ku B-K, Evans DE, Ruda-Eberenz T [2011]. Exposure and emissions monitoring during carbon nanofiber production. Part I: elemental carbon and iron-soot aerosols. *Ann Occup Hyg* 55(9):1016-1036.

Bjorseth A, Becher G [1986]. Physical and chemical properties of PAH. In: PAH in work atmospheres: Occurrence and determination. Boca Raton, FL: CRC Press.

Brown LM, Collings N, Harrison RM, Maynard AD, Maynard RL, eds. [2000]. Discussion meeting on ultrafine particles in the atmosphere. *Philos Trans R Soc London A* 358(1775):2561-2797.

Burnett RT, Dales R, Krewski D, Vincent R, Dann T, Brook JR [1995]. Associations between ambient particulate sulfate and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory diseases. *Am J Epidemiol* 142:15-22.

Cadle SH, Mulawa PA [1990]. Atmospheric carbonaceous species measurement methods comparison study. *Aerosol Sci Technol* 12(1):128-141.

California EPA [1998]. Proposed identification of diesel exhaust as a toxic air contaminant--part B: Health risk assessment for diesel exhaust. Sacramento, CA: California Environmental Protection Agency, Office of Environmental Health Hazard Assessment.

Cass GR, Gray HA [1995]. Regional emissions and atmospheric concentrations of diesel engine particulate matter: Los Angeles as a case study. In: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Cambridge, MA: Health Effects Institute, pp. 125-137.

Chai M, Birch ME, Deye G [2012]. Organic and elemental carbon filter sets: Preparation method and interlaboratory results. *Ann Occup Hyg* 56(8):959-967.

Chow JC, Watson JG, Crow D, Lowenthal DH, Merrifield T [2001]. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci Technol* 34:23-34.

Chow JC, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcel RG [1993]. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system--description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmos Environ* 27A(8):1185-1201.

Countess RJ [1990]. Interlaboratory analyses of carbonaceous aerosol samples. *Aerosol Sci Technol* 12:114-121.

Cui W, Eatough DJ, Eatough NL [1998]. Fine particulate organic material in the Los Angeles basin--1: Assessment of the high-volume Brigham Young University Organic Sampling System, BIG BOSS. *J Air Waste Manag Assoc* 48:1024-1037.

Currie LA, Benner BA, Jr., Kessler JD, Klinedinst DB, Klouda GA, Marolf JV, Slater JF, Wise SA, Cachier H, Cary R, Chow JC, Watson J, Druffel ERM, Masiello CA, Eglinton TI, Pearson A, Reddy CM, Gustafsson O, Hartmann PC, Quinn JG, Hedges JI, Prentice KM, Kirchstetter TW, Novakov T, Puxbaum H, Schmid H [2002]. A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a. *J Res Natl Inst Stand Technol* 107(3):279-298.

Dahm MM, Evans DE, Schubauer-Berigan MK, Birch ME, Fernback JE [2012]. Occupational exposure assessment in carbon nanotube and nanofiber primary and secondary manufacturers. *Ann Occup Hyg* 56(5):542-56.

Dahm MM, Schubauer-Berigan MK, Evans DE, Birch ME, Fernback JE, Deddens JA [2015]. Carbon nanotube and nanofiber exposure assessments: An analysis of 14 site visits. *Ann Occup Hyg* 59(6):705-723.

Dahmann D, Bauer H-D [1997]. Diesel particulate matter (DPM) in workplaces in Germany. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 12(12):1028-1031.

Dockery DW, Pope CA, III, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BG, Jr., Speizer FE [1993]. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N Engl J Med* 329:1753-1759.

Donaldson K, Stone V, Gilmour PS, Brown DM, MacNee W [2000]. Ultrafine particles: Mechanisms of lung injury. *Philos Trans R Soc London A* 358(1775):2741-2749.

Doudrick K, Herckes P, Westerhoff P [2012]. Detection of carbon nanotubes in environmental matrices using programmed thermal analysis. *Environ Sci Technol* 46:12246-12253.

Edwards J, Walters S, Griffiths RK [1994]. Hospital admissions for asthma in preschool children: Relationship to major roads in Birmingham, United Kingdom. *Arch Environ Health* 49:223-227.

EPA [1999]. Air quality criteria for particulate matter [external review draft]. Vol. 3. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/600/P-99/002C.

EPA [2000a]. Health assessment document for diesel emission [review draft]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/600/8-90/057E.

EPA [2000b]. National air pollutant emission trends, 1900-1998. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-454/R-00-002.

EPA [2001]. PM_{2.5} speciation trends network special study. Montgomery, AL: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Radiation and Indoor Air, National Air and Radiation Environmental Laboratory. [www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/sparchive.pdf] Date accessed: April 5, 2016.

EPA [2003]. CARB laboratory audit. Montgomery, AL: U.S. Environmental Protection Agency, National Air and Radiation Environmental Laboratory. [www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/carbrept.pdf] Date accessed: April 5, 2016.

Fatkhutdinova LM, Khaliullin TO, Vasil'yeva OL, Zalyalov RR, Mustafin IG, Kisin ER, Birch ME, Yanamala N, Shvedova AA [2016]. Fibrosis Biomarkers in Workers Exposed to MWCNT. *Toxicol Appl Pharmacol*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.taap.2016.02.016>

Garshick E, Laden F, Hart JE, Rosner B, Smith TJ, Dockery DW, Spelzer FE [2004]. Lung Cancer in Railroad Workers Exposed to Diesel Exhaust. *Environ Health Perspect* 112(15):1539-1543.

Gray HA, Cass GR, Huntzicker JJ, Heyerdahl KK, Rau JA [1984]. Elemental and organic carbon particle concentrations: A long-term perspective. *Sci Total Environ* 36:17-25.

Grimmer GH, Brune H, Deutsch-Wentzel R, Naujack KW, Misfeld J, Timm J [1983]. On the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogen impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin. *Cancer Lett* 21:105-113.

Haney RA, Fields KG [1996]. In-mine comparison of diesel particulate sampling methods. *Appl Occup Environ Hyg* 11:717-720.

Hansen ADA, Novakov T [1990]. Real-time measurement of aerosol black carbon during the carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Sci Technol* 12(1):194-199.

HEI [1995]. Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Cambridge, MA: Health Effects Institute.

HEI [2002]. Diesel Epidemiology Working Group. Research directions to improve estimates of human exposure and risk from diesel exhaust. Boston, MA: Health Effects Institute.

IARC [1989]. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 46. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.

IARC, WHO [2012]. Press Release No. 213, 12 June 2012, IARC: “Diesel Engine Exhaust Carcinogenic” [http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf]. Date accessed: Feb. 16, 2014.

Japar SM, Szkarlat AC, Gorse RA, Jr., Heyerdahl EK, Johnson RL, Rau JA, Huntzicker JJ [1984]. Comparison of solvent extraction and thermal-optical carbon analysis methods: Application to diesel vehicle exhaust aerosol. *Environ Sci Technol* 18:231-234.

Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA [1995]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.

Kirchstetter TW, Corrigan CE, Novakov T [2001]. Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz. *Atmos Environ* 35:1663-1671.

Kittelson D, Watts W, Ramachandran G, Paulsen D, Kreager C [2002]. Measurement of diesel aerosol exposure: A feasibility study. In: Research directions to improve estimates of human exposure and risk from diesel exhaust. Boston, MA: Health Effects Institute, Diesel Epidemiology Working Group, pp. 153-179.

Kogut J, Tomb TF, Parobeck PS, Gero AJ, Suppers KL [1997]. Measurement precision with the coal mine dust personal sampler. *Appl Occup Environ Hyg* 12(12):999-1006.

Lies KH [1989]. Unregulated motor vehicle exhaust gas components. Wolfsburg, Germany: Volkswagen AG, Research and Development (Physico-Chemical Metrology).

Mannino DM, Homa DM, Pertowski CA, Ashizawa A, Nixon LL, Johnson CA, Ball LB, Jack E, Kang DS [1998]. Surveillance for asthma—United States, 1960-1995. *MMWR CDC Surveill Summ* 47:1-27.

Mazzuckelli LF, Methner MM, Birch ME, Evans DE, Ku B-K, Crouch K, Hoover MD [2007]. Identification and characterization of potential sources of worker exposure to carbon nanofibers during polymer composite laboratory operations. *J Occup Environ Hyg* 4:D125-D130.

McDow SR, Huntzicker JJ [1990]. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects. *Atmos Environ* 24A:2563-2571.

Morrison RT, Boyd RN [1973]. Chapter 35. In: Organic chemistry. 3rd ed. Boston, MA: Allyn and Bacon.

Natusch D [1978]. Potentially carcinogenic species emitted to the atmosphere by fossil-fueled power plants. *Environ Health Perspect* 22:79-80.

Niessner R, Wilbring P [1989]. Ultrafine particles as trace catchers for polycyclic aromatic hydrocarbons: The photoelectric aerosol sensor as a tool for in situ sorption and desorption studies. *Anal Chem* 61:708-714.

NIOSH [1988]. Current intelligence bulletin 50: Carcinogenic effects of exposure to diesel exhaust. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 88-116.

NIOSH [1992]. Hazard evaluation and technical assistance report: Empire Distributors, Inc., Atlanta, GA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH HETA Report No. 92-226-2269, NTIS No. PB93-215085.

NIOSH [1993]. Hazard evaluation and technical assistance report: City of Lancaster, Division of Fire, Lancaster, OH. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH HETA Report No. 92-0160-2360, NTIS No. PB94-140142.

NIOSH [1994a]. Elemental carbon (diesel particulate): Method 5040 (supplement issued 1/15/98). In: NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.

NIOSH [1994b]. Diesel particulate matter (as elemental carbon): Method 5040 (supplement issued 3/15/03). In: NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.

NIOSH [1994c]. Hazard evaluation and technical assistance report, Southwest Airlines, Houston Hobby Airport, Houston, TX. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH HETA Report No. 93-0816-2371, NTIS No. PB94-175155.

NIOSH [2003]. Chapter Q: Monitoring of diesel particulate exhaust in the workplace. In: Schlecht PC, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-154.

NIOSH [2013]. [2013]. Current intelligence bulletin 65: occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. By Zumwalde R, Kuempel E, Birch ME, Trout D, Castranova V. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2013-145.

NIST [2001]. Certificate of analysis: Standard reference material 1649a – Urban dust. Washington, DC: U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards & Technology.

Norris GA, Birch ME, Tolocka MP, Lewis CS, Solomon PA, Homolya JB [1999]. Analysis of carbonaceous aerosols using the thermal optical transmittance and thermal optical reflectance methods. In: Proceedings of the 92nd Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, St. Louis, MO, June 20-24, 1999. NTIS No. PB99-171597.

NTP [2000]. Report on carcinogens. 9th ed. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program.

Pandya RJ, Solomon G, Kinner A, Balmes JR [2002]. Diesel exhaust and asthma: Hypotheses and molecular mechanisms of action. *Environ Health Perspect* 110(Suppl 1):103-112.

Pierson WR, Brachaczek WW [1983]. Particulate matter associated with vehicles on the road, II. *Aerosol Sci Technol* 2:1-40.

Pope CA, III, Dockery DW, Schwartz J [1995a]. Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhal Toxicol* 7(1):1-18.

Pope CA, III, Thun MJ, Namboodiri MM, Dockery DW, Evans JS, Speizer RE, Heath CW [1995b]. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am J Respir Crit Care Med* 151:669-674.

Pope CA, III, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD [2002]. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J Am Med Assoc* 287(9):1132-1141. Pott F [1985]. Pyrolyseabgase, PAH und Lungenkrebsrisiko– Daten und Bewertung (Pyrolysis gases, PAH and risk of lung cancer – Data and evaluation.) *Staub - Reinhalt Luft* 45:369-379.

Samet JM [2000]. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities. *N Engl J Med* 343(24):1742-1749. Sawyer RF, Johnson JJ [1995]. Diesel emissions and control technology. In: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Cambridge, MA: Health Effects Institute, pp. 65-81.

Schauer JJ, Mader BT, DeMinter JT, Heidemann G, Bae MS, Seinfeld JH, Flagan RC, Cary RA, Smith D, Huebert BJ, Bertram T, Howell S, Kline JT, Quinn P, Bates T, Turpin B, Lim HJ, Yu JZ, Yang H, Keywood MD [2001]. ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environ Sci Technol* 37(5):993-1001.

Schmid H, Laskus L, Jürgen Abraham H, Baltensperger U, Lavanchy V, Bizjak M, Burba P, Cachier H, Crow D, Chow J, Gnauk T, Even A, ten Brink HM, Giesen K-P, Hitzemberger R, Hueglin C, Maenhaut W, Pio C, Carvalho A, Putaud J-P, Toom-Sauntry D, Puxbaum H [2001]. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos Environ* 35(12):2111-2121.

Schuetzle D [1983]. Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ Health Perspect* 47:65-80.

Schwartz J [1997]. Health effects of air pollution from traffic: Ozone and particulate matter. In: Fletcher T, McMichael AJ, eds. *Health at the crossroads: Transport policy and urban health*. Chichester, UK: Wiley.

Schwartz J, Dockery DW, Neas LM [1996]. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *J Air Waste Manag Assoc* 46:937-939.

Schwartz J [1994]. Air pollution and hospital admissions for the elderly in Birmingham, AL. *Am J Epidemiol* 139:589-590.

Schwartz J, Morris R [1995]. Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Detroit, Michigan. *Am J Epidemiol* 142:22-35.

Silverman, DT; Samanic, CM; Lubin, JH, et al. [2012]. The diesel exhaust in miners study: a nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust. *J. Natl. Cancer Inst.* 104(11):855-868.

Solomon GM, Campbell TR, Carmichael T, Feuer GR, Hathaway JS [1998]. Exhausted by diesel: How America's dependence on diesel engines threatens our health. New York: Natural Resources Defense Council.

Stanevich RS, Hintz P, Yareb D [1997]. Elemental carbon levels at a potash mine. *Appl Occup Environ Hyg* 1:1009-1012.

Sun J, Wolff R, Kanapilly G [1982]. Deposition, retention, and biological fate of inhaled benzo(a)pyrene adsorbed onto ultrafine particles and as a pure aerosol. *Toxicol Appl Pharmacol* 65:231-241.

Thrane KE, Mikalsen A, Stray H [1985]. Monitoring methods for airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int J Environ Anal Chem* 23(1-2):111-134.

Turpin BJ, Huntzicker JJ, Hering SV [1994]. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin. *Atmos Environ* 28(19):3061-3071.

Van Vliet P, Knape M, de Hartog J, Janssen NAH, Harssems H, Brunekreef B [1997]. Air pollution from road traffic and chronic respiratory symptoms in children living near motorways. *Environ Res* 74:122-132.

Verma DK, Shaw L, Julian JA, Smolynec K, Wood C, Shaw D [1999]. A comparison of sampling and analytical methods for assessing occupational exposure to diesel exhaust in a railroad work environment. *Appl Occup Environ Hyg* 14:701-714.

Weiland SK, Mundt KA, Rückmann A, Keil U [1994]. Self-reported wheezing and allergic rhinitis in children and traffic density on street of residence. *Ann Epidemiol* 4:243-247.

WHO, International Programme on Chemical Safety [1996]. Environmental health criteria 171: Diesel fuel and exhaust emissions. Geneva, Switzerland: World Health Organization.

Whittaker LS, MacIntosh PL, Williams PL [1999]. Employee exposure to diesel exhaust in the electric utility industry. *Am Ind Hyg Assoc J* 60:635-640.

Wjst M, Reitmeir P, Dold S [1993]. Road traffic and adverse health effects on respiratory health in children. *Br Med J* 307:596-600.

Wolff RK, Henderson RF, Snipes MB, Sun JD, Bond JA, Mauderly JL, McClellan RO [1986]. Lung retention of diesel soot and associated organic compounds. In: Ishinishi N, Koizumi A, McClellan RO, Stöber W, eds. Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust. Amsterdam: Elsevier, pp. 199-211.

Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H [1982]. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 16(4):189-194.

Zaebst DD, Clapp DE, Blade LM, Marlow DA, Steenland K, Hornung RW, Schuetzle D, Butler J [1991]. Quantitative determination of trucking industry workers' exposures to diesel exhaust particles. *Am Ind Hyg Assoc J* 52:529-541.

Zang X, McMurphy PH [1992]. Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling. *Atmos Environ* 26A:3305-3312.

ZH 1/120.44, Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub - anwendbar für partikelförmige Dieselmotoremissionen in Arbeitsbereichen, Carl Heymanns Verlag, Cologne, 1995.

فصل پنجم

**آنالیز نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی
فیلترهای استر سلولزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی**

۱. مقدمه

این فصل، روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای آنالیز فیلترهای حاوی نانولوله‌های کربنی (CNT) و نانوالیاف (CNF) توضیح داده شده است. این رویکرد براساس روش اصلاح‌شده‌ی NIOSH 7402، برای آزمون با استفاده از TEM می‌باشد که برای نمونه‌های جمع‌آوری شده از منطقه تنفسی افراد و نمونه‌های محیطی ارائه شده است. برخلاف آزمون، مواد CNT که به صورت تجاری استفاده می‌شوند، معمولاً به شکل آگلومره‌های پیچیده، با لوله‌های منحنی بسیار درهم‌تنیده هستند. این شرایط می‌تواند گاهی اوقات حتی اندازه‌گیری الیاف را دشوار سازد. به این ترتیب، یک روش اصلاح شده که بتواند این تفاوت‌های ساختاری را در نظر بگیرد، برای طبقه‌بندی ذرات مورد نیاز است.

TEM تجسم ذرات CNT و CNF موجود در هوا را فراهم می‌کند؛ که اندازه، شکل و حالت آگلومره شدن آنها را نشان می‌دهد. این مواد دارای ویژگی‌های متمایز (مانند لایه‌های گرافن، ساختارهای استوانه‌ای و هسته‌های توخالی) هستند، که آنها را از سایر انواع ذرات متمایز می‌سازد. با توجه به تفاوت‌های قابل توجه بین ذرات CNT/CNF و الیاف آزمون، روش‌های شمارش ذرات لزوماً متفاوت است. در مورد CNT/CNF، تمام ذرات، آگلومرها و همچنین الیاف منفرد، به عنوان یک ساختار CNT/CNF در نظر گرفته می‌شوند. برخلاف روش ۷۴۰۲، به دلیل فقدان دانش در مورد رسوب این ذرات در ریه و اطلاعات سم‌شناسی آنها، تا به امروز هیچ اندازه و سائیزی از نانوذرات، به عنوان اندازه و سائیز حداقلی در نظر گرفته نشده است.

بر اساس تعداد ساختارهای CNT/CNF شمارش شده، و حجم هوای جمع‌آوری شده، غلظت نانولوله‌ها و نانوالیاف (ساختار/ cm^3) قابل محاسبه است. برای نمونه‌های جمع‌آوری شده از محیط، همبستگی مثبت معنی‌دار، بین تعداد ساختار و داده‌های کربن عنصری (EC) یافت شد، اما پراکندگی قابل توجهی در داده‌ها وجود داشت. با توجه به محدودیت‌های روش زیر در محاسبه شمارش ساختارهای نانومواد کربنی، شاخص نیمه کمی از غلظت هوا، در نظر گرفته می‌شوند.

۲. آماده‌سازی نمونه

برای بررسی‌های میدانی روی CNT/CNF، کاست‌های ۲۵ میلی‌متری سه‌تکه‌ای روباز برای نمونه‌برداری از ذرات قابل تنفس استفاده شده است. همانطور که در روش NIOSH 7402 مشخص شده است، نمونه‌های هوا بر روی فیلترهای مخلوط استر سلولزی با اندازه منافذ اسمی ۰/۸ میکرومتر، با پمپ‌های نمونه‌برداری ۵ لیتر در دقیقه (۵/۰ تا ۱۶ لیتر در دقیقه) جمع‌آوری می‌شوند. فیلترهای غشایی پلی کربنات نیز ممکن است قابل قبول باشند، اما این فیلترها در مطالعات میدانی مورد استفاده قرار نگرفته و روش تهیه فیلتر با آنچه در اینجا توضیح داده شد، متفاوت است.

مدت زمان نمونه‌برداری به غلظت هوا بستگی دارد و مهم است که از اضافه بار فیلتر جلوگیری شود. با این حال، ممکن است کمی آزمون و خطا لازم باشد. به طور کلی، اگر رسوب فیلتر به وضوح قابل مشاهده باشد، نمونه احتمالاً بیش از حد بارگذاری شده است. تخمین تعداد ساختار، ممکن است هنوز امکان‌پذیر باشد، اما بارگذاری بیش از حد منجر به رسوب ذرات شده و از شمارش دقیق ساختارها جلوگیری نماید.

سه توری در TEM برای هر نمونه میدانی وجود دارد، که استفاده از هر یک از آنها برای نمونه‌های شاهد میدانی و شاهد واسطه (در صورت ارائه)، در روش NIOSH 7402، با تغییرات زیر بیان شده است؛

- از چاقوی جراحی تیز برای بریدن و جدا کردن یک قسمت از فیلتر استفاده نمایید و برای برداشتن اجزای فیلتر، از سوراخ کننده‌ی چوب پنبه‌ای استفاده نکنید.

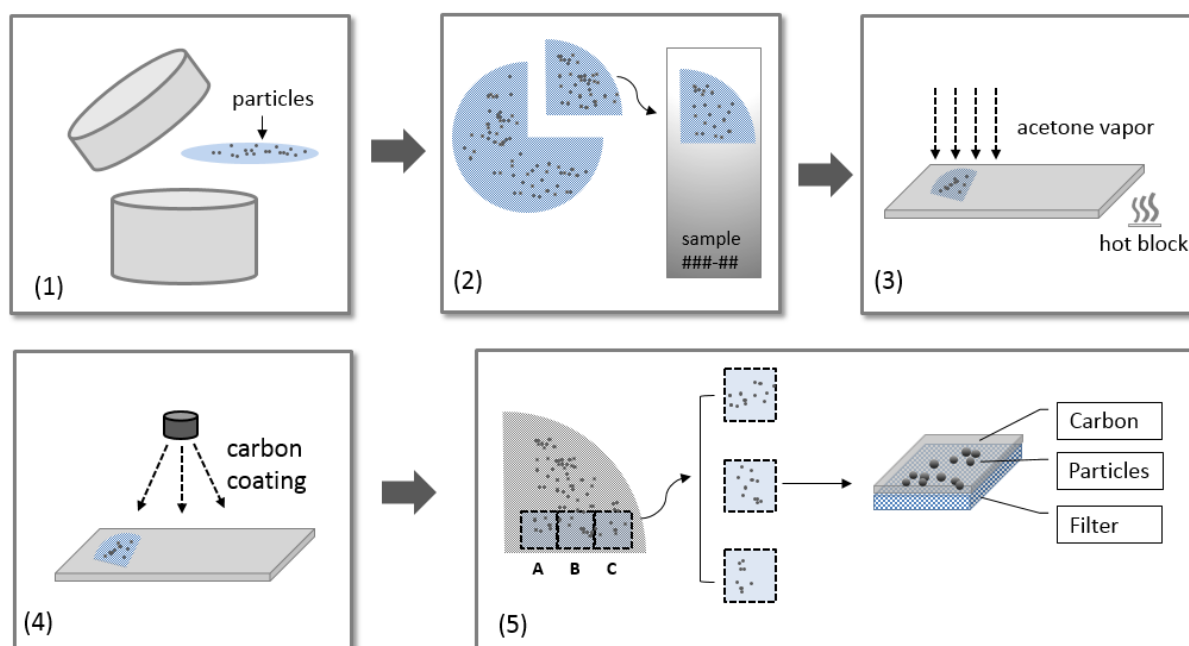
- فقط یک بخش جدا شده از نمونه باید روی لام قرار داده شود. همانطور که در روش NIOSH مشخص شده است، نباید از هیچ نوع چسبی بر روی لام جهت چسباندن استفاده نشود (توجه: پس از پوشش‌دهی قسمت برش خورده فیلتر با کرین، آن را بر روی توری‌های مخصوص قرارگیری نمونه در TEM منتقل می‌کنند، در اینصورت قسمت باقی مانده را می‌توان با یک نوار محکم کرد).

- تکنیک "بلوک داغ" برای شفاف کردن (کلاپس) فیلتر استفاده می‌شود. روش‌های دیگر نیز ممکن است مناسب باشند.

شرح روش‌های مورد استفاده برای آماده‌سازی نمونه و توری‌ها در سه بخش زیر ارائه شده است.

الف) فیلتر

نوار اطراف کاست نمونه‌برداری را با احتیاط باز کنید، بطوری‌که قسمت جمع‌آوری ذرات به سمت بالا باشد (شکل ۱، مرحله ۱). حدود یک چهارم فیلتر استرسولوزی ۲۵ میلی‌متری را با چاقوی جراحی تمیز، جدا کنید. قسمت جدا شده را، از طرفی که ذره جمع‌آوری شده است، به سمت بالا، روی یک لام شیشه‌ای مات قرار دهید و آنها را شماره‌گذاری نمایید (شکل ۱، مرحله ۲). برای هر مجموعه از فیلترهایی که قرار است پوشش‌دهی انجام شود، یک نمونه شاهد انتخاب نمایید. از تکنیک «بلوک داغ» برای پاک کردن قسمت جدا شده فیلتر استفاده نمایید (شکل ۱، مرحله ۳). پس از شفاف کردن فیلتر، قسمت جدا شده را در یک پوشش کرین قرار داده تا یک فیلم نازک کرینی اعمال شود (شکل ۱، مرحله ۴). سطح فیلتر باید به طور یکنواخت پوشش داده شود. پس از پوشش‌دهی فیلتر، نمونه‌ها بر روی توری‌های TEM منتقل و آماده می‌شوند. آماده‌سازی و انتقال نمونه‌ها بر روی توری‌ها جهت پردازش نهایی در دو بخش بعدی توضیح داده شده است.

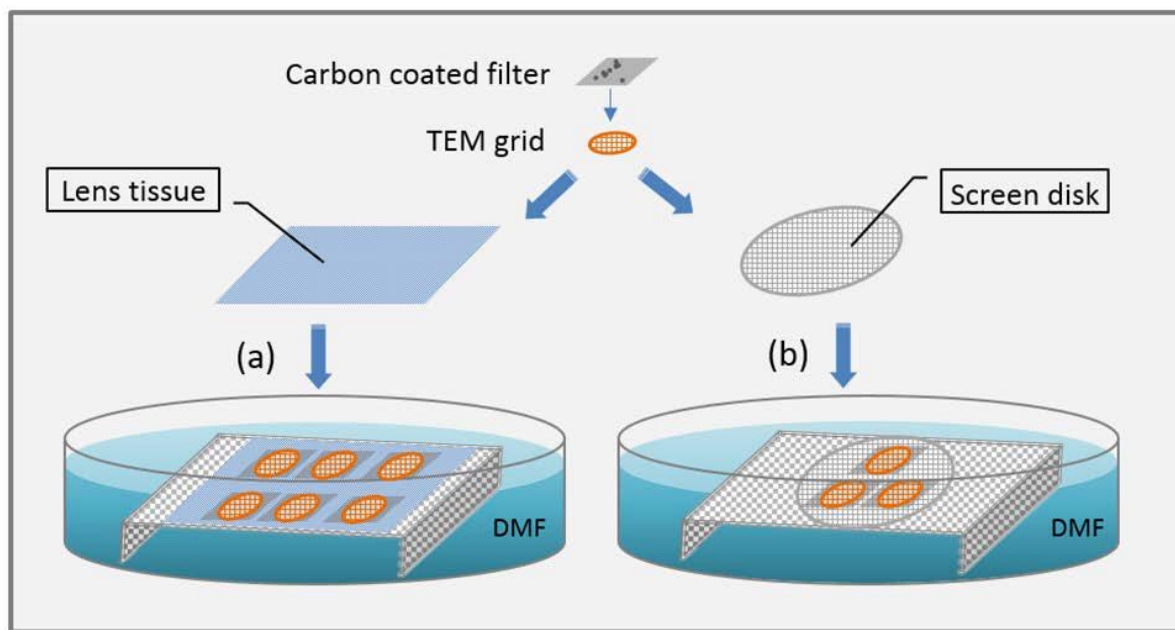


¹. Hot block

شکل ۱. مراحل آماده‌سازی فیلتر قبل از آنالیز میکروسکوپی با TEM؛ (۱) فیلتر را از کاست نمونه‌برداری هوا جدا کنید. (۲) حدود یک چهارم فیلتر را برش دهید و قسمت برش‌خورده فیلتر را روی یک لام شیشه‌ای قرار دهید. (۳) فیلتر را با بخار استون در یک بلوک داغ شفاف کنید. (۴) پوشش کربن را اعمال کنید. (۵) فیلتر پوشش داده شده را از لام جدا کرده و به سه قسمت تقسیم نمایید، و هر کدام را روی یک توری قرار دهید.

ب) واشر Jaffe Wick

با استفاده از یک پتری‌دیش (عمق ۱۵ میلی‌متری توصیه می‌شود، اما اندازه‌های دیگر ممکن است مناسب باشد)، صفحه استیل ضد زنگ (۲۰ مش)، دستمال لنز (شکل ۲، الف) یا یک صفحه نمایش فولادی ضد زنگ (۴۰ مش)، یک واشر Jaffe wick به عنوان یک بستر فتیله‌ای، تهیه نمایید (شکل ۲، ب). دو لبه صفحه دارای ۲۰ مش را خم کنید تا یک سکو (پلتفرم) (شکل ۲) تشکیل شود که در داخل پتری‌دیش قرار می‌گیرد و ارتفاع آن از نصف ارتفاع دیش بیشتر نباشد. سکو از دستمال (شکل ۲، الف) یا دیسک ضد زنگ (شکل ۲، ب) که توری‌های نمونه روی آن قرار گرفته‌اند، پشتیبانی می‌کند و آنها را در طول پردازش نمونه بالاتر از سطح حلال نگه می‌دارد (شکل ۲).



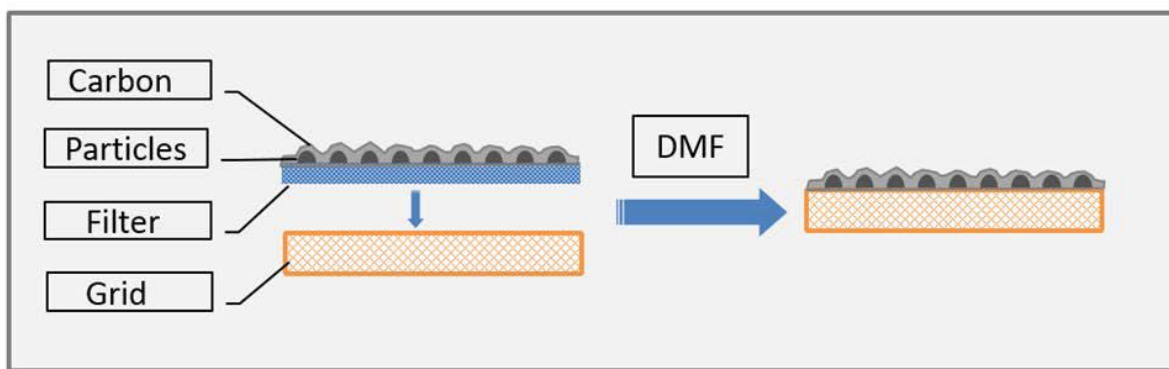
شکل ۲. انتقال نمونه و پردازش نهایی: یک تکه از دستمال لنز (a) یا یک صفحه فولادی ضد زنگ (b) را روی یک پلتفرم صفحه‌ای ضد زنگ در یک واشر Jaffe Wick پر از دی‌متیل‌فرمامید قرار دهید. کناره‌های پلتفرم خم شده تا توری‌های نمونه بالاتر از سطح حلال نگه داشته شوند. بسته به اندازه، می‌توان از چندین دیسک برای نگهداری توری‌ها استفاده کرد.

از یک مداد برای برچسب زدن به دستمال لنز در نمونه استفاده کنید و دستمال کاغذی را روی پلتفرم صفحه نمایش دارای ۲۰ مش قرار دهید (شکل ۲، a). نمونه‌هایی که روی دستمال قرار می‌گیرند باید همان نمونه‌هایی باشند که در پوشش کربن (بالم) پوشش داده شده است. پتری‌دیش را در هود بخار قرار دهید و دی‌متیل‌فرمامید (DMF) را به دقت به ظرف اضافه کنید تا دستمال لنز اشباع شود، یا دیسک‌های صفحه خیس شوند، اما اطمینان حاصل کنید که هیچ حالت گودی در روی سطوح دستمال یا دیسک ایجاد نمی‌شود. ترکیبی از DMF و استون نیز ممکن است برای انحلال فیلتر استفاده شود. (توجه: DMF یک ماده قابل اشتعال می‌باشد که در صورت تماس با پوست و چشم، بلعیدن و استنشاق، خطرناک است. از تهویه کافی، تجهیزات حفاظت فردی مناسب و کنترل‌های مهندسی در حمل و نگهداری اطمینان حاصل کنید. قبل از استفاده، برگه‌ی اطلاعات ایمنی مواد را بررسی کنید.)

نمایید). سه توری TEM را در نواحی مشخص شده دستمال یا روی دیسک به صورت ردیفی قرار دهید (شکل ۲). اگر از دیسک صفحه استفاده می‌شود، سه شبکه TEM، روی هر نمونه قرار دهید (شکل ۲، ب). بسته به اندازه دیسک، می‌توان از چندین دیسک استفاده کرد. یک توری را به عنوان شاهد (میدانی و واسطه) استفاده کنید.

ج) انتقال نمونه و پردازش نهایی

با استفاده از چاقوی جراحی و پنس، سه بخش کوچک از فیلتر پوشش داده شده را برش دهید و بردارید، از ناحیه مرکزی (پایین سمت چپ) فیلتر شروع شده و به سمت بیرون، در امتداد پایین، به سمت فیلتر حرکت کنید. لبه فیلتر و مساحت قسمت‌های بریده شده باید مشابه و به اندازه‌ای باشد که یک توری را بپوشاند. سمت کربن باید به سمت بالا باشد. قسمت‌های جدا شده فیلتر را با دقت روی سه توری قرار دهید. در صورت استفاده از دستمال لنز، ناحیه بیرونی را در سمت چپ، بخش میانی را در توری مرکزی و ناحیه بیرونی بعدی را در سمت راست‌ترین توری قرار دهید. هنگامی که تمام بخش‌های فیلتر به توری منتقل شدند، به آرامی حلال بیشتری اضافه کنید تا سطح را تا حد امکان بالا ببرید، بدون اینکه مزاحمتی در آماده‌سازی نمونه ایجاد کنید. در صورت استفاده از دستمال لنز، پتری دیش را بپوشانید تا یک طرف ظرف، با قرار دادن یک لام میکروسکوپی در زیر آن بالا بیاد (اجازه دهید قطرات حلال غلیظ در نزدیکی لبه پوشش تشکیل شود، نه در مرکز). برای حل کردن فیلتر، روش دستمال نیاز به توری دارد که این توری به مدت یک شبانه روز زمان نیاز دارد تا بتواند در حلال فرو رود. در حالی که روش دیسک صفحه فقط به ۳۰ دقیقه زمان نیاز دارد. اگر از دیسک‌های صفحه‌ای استفاده می‌شود، پتری دیش را بدون پوشش، در زیر هود بخار یا سایر مناطق دارای تهویه مناسب قرار دهید. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، هنگامی که فیلتر استرسولوزی باقیمانده به طور کامل در حلال حل شد، تنها ذرات جاسازی شده در لایه کربنی روی توری باقی می‌مانند. قبل از آنالیز با TEM اطمینان حاصل کنید که توری‌های پردازش شده، فاقد حلال هستند.



شکل ۳. حذف پلیمر استرسولوزی باقیمانده از نمونه پوشش داده شده با کربن، توسط دی متیل فرمامید. پس از حذف پلیمر، تنها ذرات جاسازی شده در فیلم کربن روی توری باقی می‌مانند.

۳. روش شمارش و آنالیز با TEM

الف) کیفیت نمونه

میکروسکوپ را برای آنالیز با TEM مطابق دستورالعمل‌های سازنده آماده کنید. نمونه را در توری نگهدارنده TEM قرار دهید و آن را در ستون TEM جاسازی نمایید. ابتدا توری را با بزرگنمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ بررسی کنید تا کیفیت نمونه آماده شده مشخص

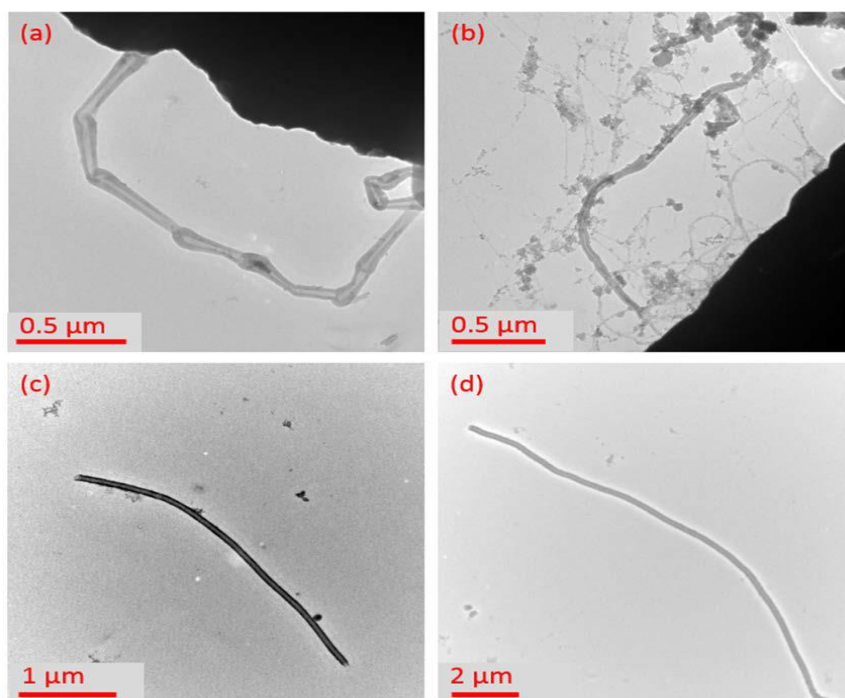
گردد. به طور کلی، برای قابل قبول بودن برای آنالیز، حداقل ۷۵٪ منافذ توری بایستی سالم و بی عیب بوده و توری یک بارگیری ذره ی کمتر از ۲۵٪ داشته باشد (پوشش سطح).

اگر این معیارها برآورده شوند، حداقل چهار منفذ را به طور تصادفی، از چهار ربع توری انتخاب کنید و تعداد ذرات در هر منفذ را برای تعیین توزیع تخمین بزنید. اگر بارگذاری ذرات ناهموار یا سنگین باشد، نمونه ممکن است، قابل استفاده نباشد. هر گونه توزیع ناهموار یا بارگذاری نامناسب را با درخواست کننده آنالیز در میان بگذارید.

(ب) تعریف ساختار CNT/CNF

ذراتی که از تعاریف زیر تبعیت کنند، مشمول تعریف CNT هستند؛

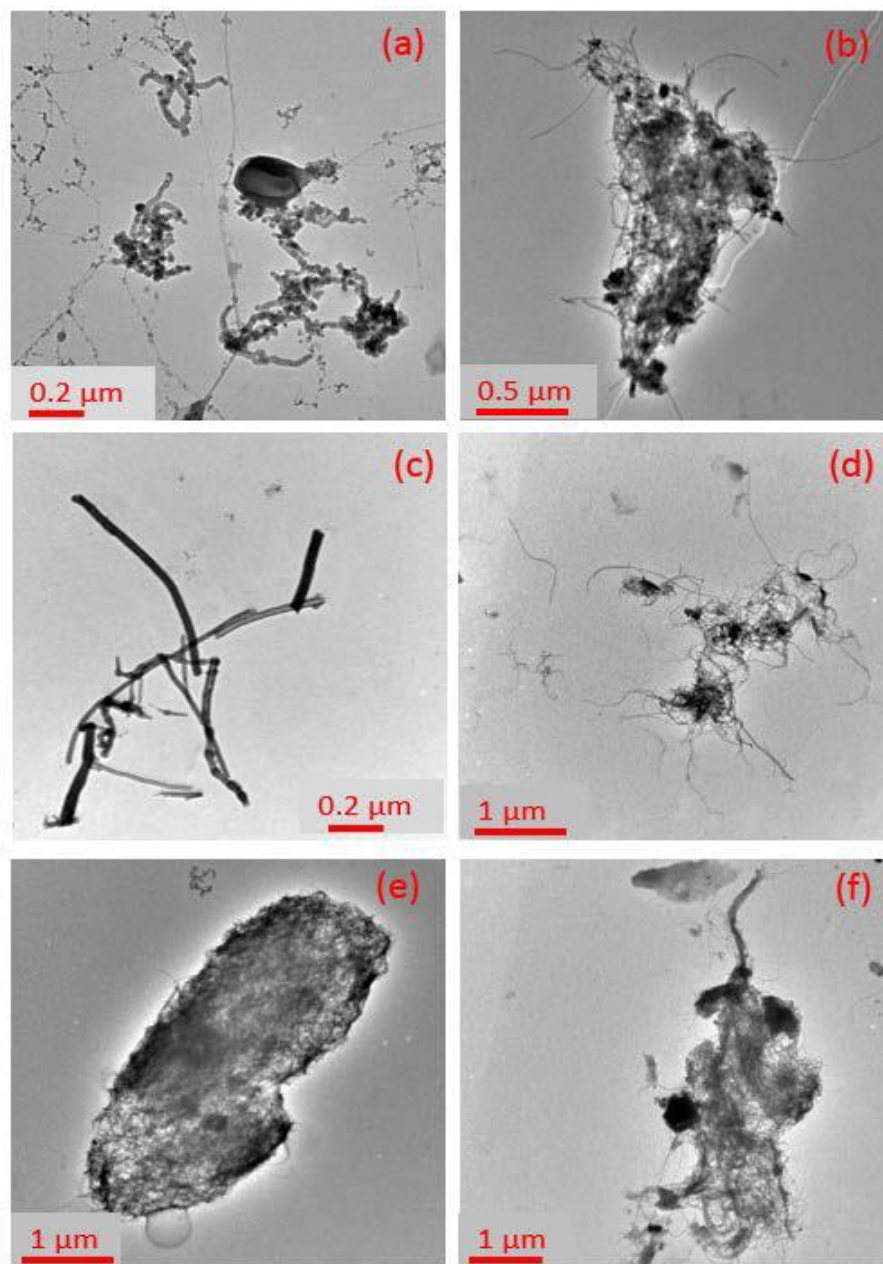
- هر فیبر منفرد CNT یا CNF (شکل ۴) با نسبت ابعاد (یعنی طول به عرض) بیشتر از ۳ به ۱- اینها مقادیر حداقلی هستند و اندازه طول یا قطر فیبر نباید کمتر از این باشد. اگر یک ساختار الیافی دارای مشخصات مورفولوژیکی CNT/CNF باشد و معیار نسبت ابعاد ۳:۱ را داشته باشد، قابل شمارش خواهد بود. در تصویر پایین، ساختارهای فیبری منفرد از CNT، نسبتاً نادر هستند و آگلومراهای CNT بسیار رایج‌ترند.



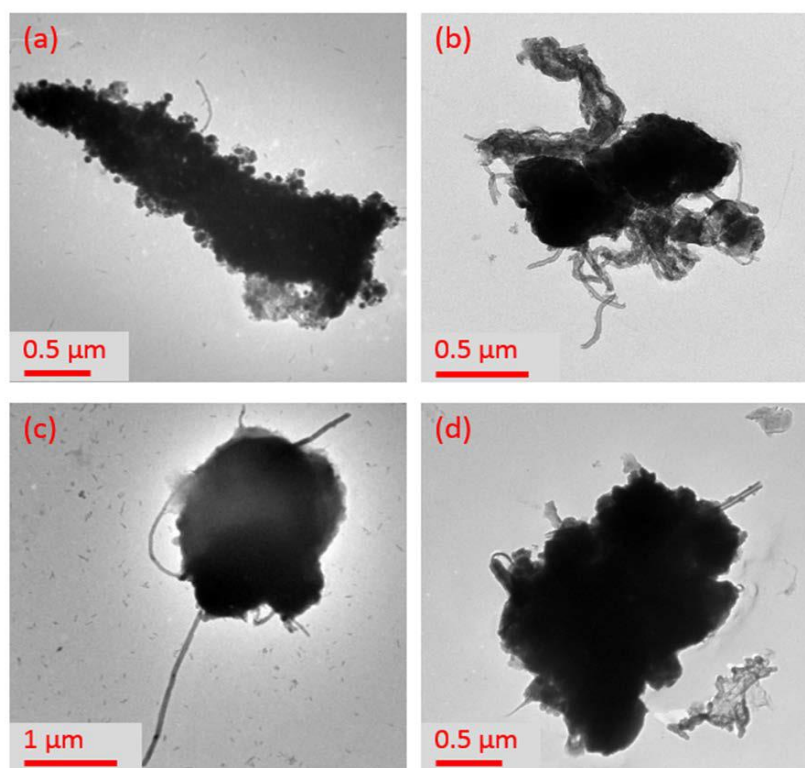
شکل ۴- نمونه هایی از ساختارهای فیبر CNT با طول و عرض مختلف

- ذرات آگرومره شده از CNT/CNF: انواع مختلفی از ساختارها وجود دارند که مطابق با معیار ذرات آگرومره شده هستند. برخی از ساختارها، که به عنوان ذرات ماتریس (matrix) طبقه‌بندی می‌شوند، حاوی CNT/CNF نسبت کمتری بوده و عمدتاً از کربن آمورف یا سایر اجزاء تشکیل می‌شوند. در مقابل، ساختارهایی که عمدتاً از CNT/CNF تشکیل شده‌اند، به عنوان ذرات خوشه‌ای طبقه‌بندی می‌شوند.

در این فصل، "آگلومره" به ذرات خوشه‌ای (شکل ۵) و ماتریسی (شکل ۶) اشاره دارد. اگرچه ذرات ماتریس با CNT مرتبط هستند، اما اغلب به عنوان ساختارهای فیبری برآمده و بیرون‌زده از اطراف ذرات مشاهده می‌شوند. ساختار CNT، احتمالاً در ماتریس، در تحلیل TEM قابل تعیین نباشد. یکی دیگر از مشکلات طبقه‌بندی زمانی رخ می‌دهد که ذرات آگلومره شده دارای مناطق خوشه‌ای و ماتریسی با اندازه مشابه باشند (شکل ۷).



شکل ۵- نمونه‌هایی از خوشه‌های CNT/CNF جمع‌آوری شده از محل کار



شکل ۶- نمونه‌هایی از ذرات ماتریس CNT جمع‌آوری شده از محل کار

با وجود

اینکه تعاریف خاصی برای CNT و CNF وجود دارد، اما نمونه‌های میدانی حاوی مخلوط‌های پیچیده‌ای هستند، که اغلب با این تعاریف مطابقت ندارند. برای مثال، نمونه‌هایی که به عنوان CNT توصیف می‌شوند، می‌توانند حاوی CNF و انواع ذرات کربن با شکل نامنظم در مقیاس نانومتری باشند، و بالعکس نمونه‌های CNF می‌توانند حاوی CNT باشند. در عمل، اگر در نمونه "CNT" یا "CNF" مشاهده شود، این مورد به همراه تصاویر TEM مربوطه استفاده می‌شوند. علاوه بر این، بایستی تصاویر و اطلاعات مربوط به انواع دیگر ذرات نیز ارائه گردد.

ج) شمارش ساختارها

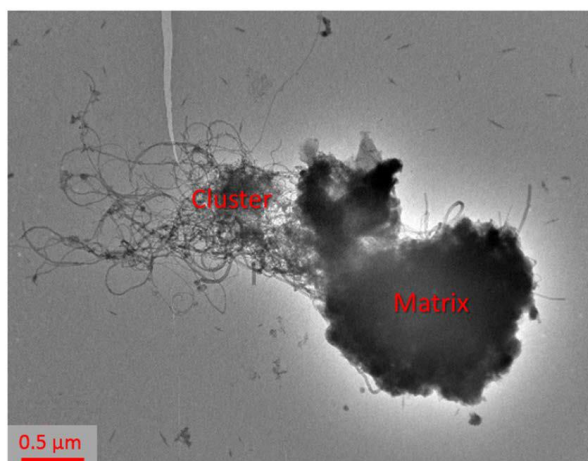
روش شمارش برای ساختارهای الیافی منفرد، به طور کلی برای آزمون NIOSH 7402 و روش (EPA AHERA) قانون پاسخ اضطراری برای خطر آزمون است. هر فیبر با نسبت ابعادی بزرگتر از ۳:۱ شمارش شده و قطر و طول آن ثبت می‌گردد. محدوده قطر و طول ثبت شده و در صورت لزوم، میانگین آنها تعیین می‌شود. این رویه با درخواست کننده قابل مذاکره است. همانطور که گفته شد، در نمونه‌های میدانی، الیاف CNT منفرد، نسبت به ذرات آگلومره نادر بودند. طبقه‌بندی آگلومره‌های CNT/CNF با در نظر گرفتن اندازه ذرات و ساختار آنها انجام می‌شود. اندازه میله‌ها (در نمودار) به حداکثر بعد شکل متقاطع بستگی دارد. حداقل یک بعد، حداکثر طول شکل متقاطع، برای هر سازه ثبت می‌شود. سایر ویژگی‌ها نیز می‌توانند برای برآورد نیازهای محقق مورد بررسی قرار گیرند. برخی از آگلومره‌ها، به ویژه آنهایی که بزرگتر هستند، ممکن است حاوی اجزای غیر از

CNT/CNF باشند. در این موارد، اگر آگلومره عمدتاً CNT/CNF باشد، به عنوان یک خوشه طبقه‌بندی می‌شود. اگر اجزای غیر CNT/CNF فراوان‌تر به نظر برسند، از طبقه‌بندی ماتریس استفاده می‌شود. با این حال، همانطور که بحث شد، برخی از آگلومرها ممکن است تقریباً بخش‌های خوشه و ماتریس مساوی داشته باشند. این دسته‌ها به عنوان ماتریس طبقه‌بندی می‌شوند. اما این طبقه‌بندی تا حدودی دلخواه است. با توجه به دشواری‌های طبقه‌بندی ذرات، تصاویری که بتواند تمام ذرات موجود در نمونه را نشان دهد، مهم است.

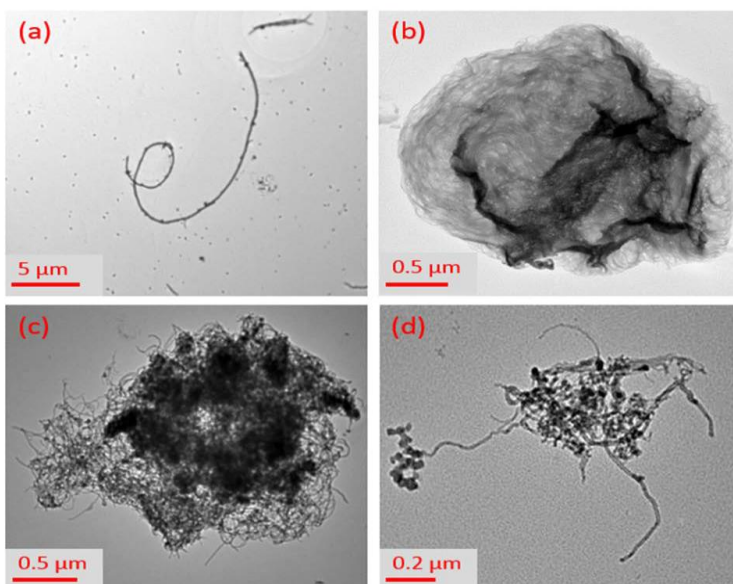
اگر بارگذاری و توزیع ذرات قابل قبول باشد، شمارش اولیه ذرات را با بزرگنمایی کمتر، می‌توان انجام داد. در این شرایط کمترین بزرگنمایی انتخاب می‌شود که بتواند اکثر ذرات مورد نظر را نشان دهد: معمولاً بزرگنمایی ۵۰۰۰-۱۵۰۰۰ کافی است. ذرات کوچکتر ممکن است با بزرگنمایی کمتر قابل مشاهده نباشند، اما هدف از این مرحله ارزیابی تعداد توری‌های باز موجود می‌باشد که احتمالاً شمارش می‌شوند. اگر ترکیب نمونه شناخته شده باشد (برای مثال، یک نمونه CNT یا CNF تولید شده در آزمایشگاه)، می‌توان یک شمارش اولیه برای شمارش ذرات بزرگتر (به اندازه میکرومتر) انجام داد. پس از بررسی نمونه در بزرگنمایی کمتر، بزرگنمایی میکرو سوپ برای ذراتی که قابل مشاهده نیستند، به بزرگنمایی بیشتر (مثلاً ۴۰۰۰۰) تغییر داده می‌شود. برای شمارش و تأیید وجود CNT، بزرگنمایی باید مطابق با نیاز تنظیم شود.

همانطور که بحث شد، برای آنالیز، معمولاً از هر نمونه سه توری مس ۳ میلی‌متری برای TEM تهیه می‌شود. در مجموع ۴۰ منافذ توری (توقف شمارش در ۱۰۰ سازه) با بزرگنمایی بالا (۱۳-۱۵ منفذ برای هر شبکه) بررسی می‌شود. تعداد منافذ شمارش شده در هر توری، باید تقریباً برای هر سه توری برابر باشد و منافذ شمارش شده در هر توری باید تا حد امکان به صورت تصادفی انتخاب شوند. فقط منافذ توری که لایه کربنی سالمی دارند باید شمارش گردند.

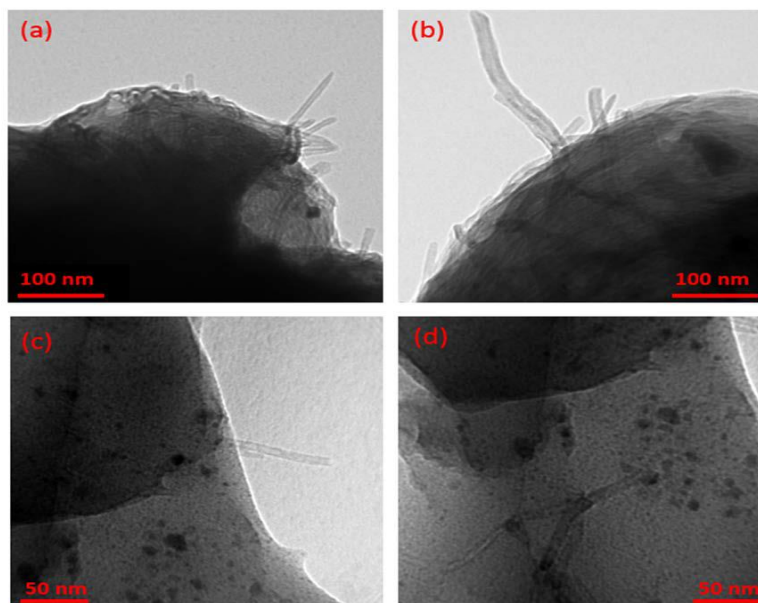
تمامی ذرات حاوی CNT/CNF به عنوان ساختارهای CNT یا CNF شمارش می‌شوند که می‌توانند از الیاف منفرد (شکل ۴) تا ساختارهایی با اندازه و ترکیب متفاوت باشند (شکل ۵-۹). ساختارهای CNT/CNF شمارش شده بوسیله میله‌های سائز براساس حداکثر بعد شکل متقاطع طبقه‌بندی می‌شوند. در مطالعات انجام شده توسط Dahm و همکاران و مطالعات Birch و همکاران، اکثر آگلومره‌های CNT شکل تقریباً کروی داشتند. بنابراین، حداکثر بعد، بعد میانی ذره بود که برای طبقه‌بندی اندازه ساختار استفاده شد. ساختارهای شمارش شده براساس کسر اندازه مربوط به سلامت و مشاهدات حاصل از مطالعات میدانی در پنج میله سائز گسسته قرار گرفتند. طبقه‌بندی ساختار همچنین شامل یک میله جداگانه برای الیاف منفرد است. میله سائزها برای ساختارهای CNT/CNF دارای حداکثر ابعاد زیر هستند؛ کوچکتر از ۱ میکرومتر، ۱-۲ میکرومتر، ۲-۵ میکرومتر، ۵-۱۰ میکرومتر و بزرگتر از ۱۰ میکرومتر. این طرح اندازه‌گیری برای آنالیز نمونه‌های CNT/CNF جمع‌آوری شده برای بررسی‌های میدانی استفاده شده است.



شکل ۷- ذره CNT با هر دو ویژگی ماتریس (سمت راست) و خوشه (چپ). ساختار به عنوان یک ذره ماتریس طبقه‌بندی می‌شود.



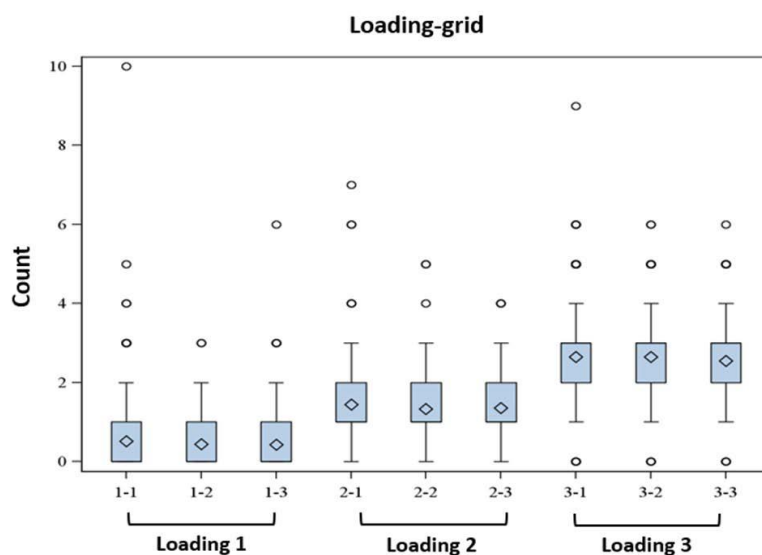
شکل ۸- ذرات CNT جمع‌آوری شده از مکان‌های مختلف، در نمونه‌های فردی از ناحیه تنفسی: (الف) MWCNT (از محل کامپوزیت پلیمری)، (ب) ذرات SWCNT آگلومره شده از سوسپانسیون آئروسول، آبی (محل الکترونیک)، (ج) ذرات آگلومره شده MWCNT (محل کامپوزیت/ترموپلاستیک) و (د) آگلومره-های MWCNT (تولیدکننده‌ی اصلی CNT)



شکل ۹. نمونه‌هایی از ذرات CNT تعبیه شده در کامپوزیت پلیمری

(د) آمار

در مجموع ۳۰۰۰ مشاهدات (ساختار/منفذ) از ۷۵ نمونه میدانی با بارگذاری سبک (کمتر از ۵ ساختار در هر منفذ توری) مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین، انحراف معیار و فاصله‌ی اطمینان (سطح اطمینان ۹۵ درصد) محاسبه شد. عوامل در نظر گرفته شده، شامل توری (۱-۳)، منافذ (۱-۱۴) و سطح بارگذاری (۱-۳) بود. توری‌ها به ترتیب از ۱ تا ۳ شمارش شدند و شمارش از مرکز به طرف لبه فیلتر می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۰ و جدول ۱ نمایش داده شده است، میانگین‌ها و متغیرهای شمارش شده، روند یکسانی را دنبال می‌کنند. تغییرات در توری ۱ (از ناحیه مرکزی فیلتر) کمی بیشتر از دو توری دیگر بود. هنگامی که سطح بارگذاری افزایش می‌یابد، تغییرپذیری کوچکتر می‌شود. نمودار شکل ۱۱، آمار شمارش‌ها را بر اساس منافذ نشان می‌دهد. میانگین‌ها و متغیرهای شمارش، از منافذ ۱ و ۲ کمی بیشتر از منافذ ۱۲، ۱۳ و ۱۴ بود. از آنجایی که شماره ۱ اولین مورد شمارش شده و ۱۴ آخرین مورد شمارش شده بود، این امکان وجود دارد که تغییرپذیری افزایش یافته به دلیل خطای فرد آنالیز کننده باشد. خطا در شمارش اولیه و نهایی آزمون نیمی از داده‌ها (شامل منافذ ۱-۷) رفتاری مشابه با تمام داده‌ها نشان می‌دهد (شکل ۱۲). بر اساس نتایج برای این مجموعه نمونه، در صورتی که رسوب یکنواخت باشد، شمارش یک یا دو توری، با ۷ منفذ در هر توری، کافی است. برای توسعه یک مدل آماری، با داده‌های بیشتر که از مکان‌های مختلف جمع‌آوری شده‌اند، نیاز به آنالیزهای بیشتری است.



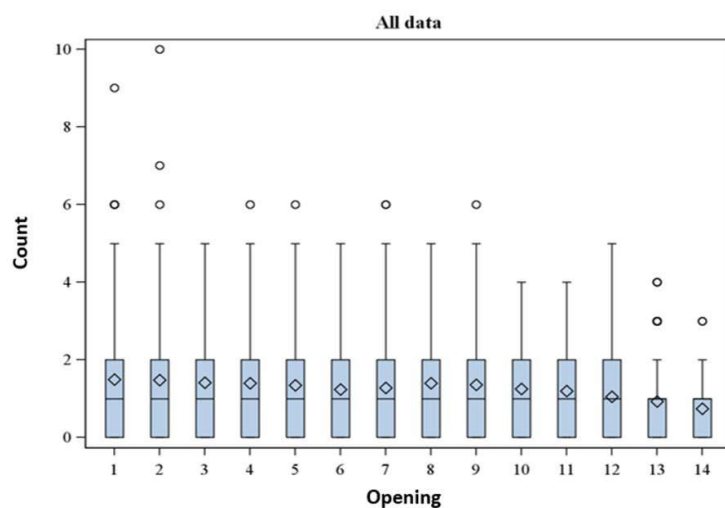
شکل ۱۰- نمودار جعبه‌ای برای شمارش CNT براساس بارگذاری طبقه‌بندی شده (۱ برای میانگین ≥ 1 ، ۲ برای میانگین بین ۱ و ۲، و ۳ برای میانگین < 2) از سه توری. روند شمارش میانگین از توری ۱ تا ۳ برای سطوح مختلف بارگذاری سازگار است. میانگین شمارش توری ۱ کمی بیشتر از توری ۲ و ۳ است.

جدول ۱. آمار تعداد نمونه به دست آمده از توری‌های مختلف و سطوح بارگذاری

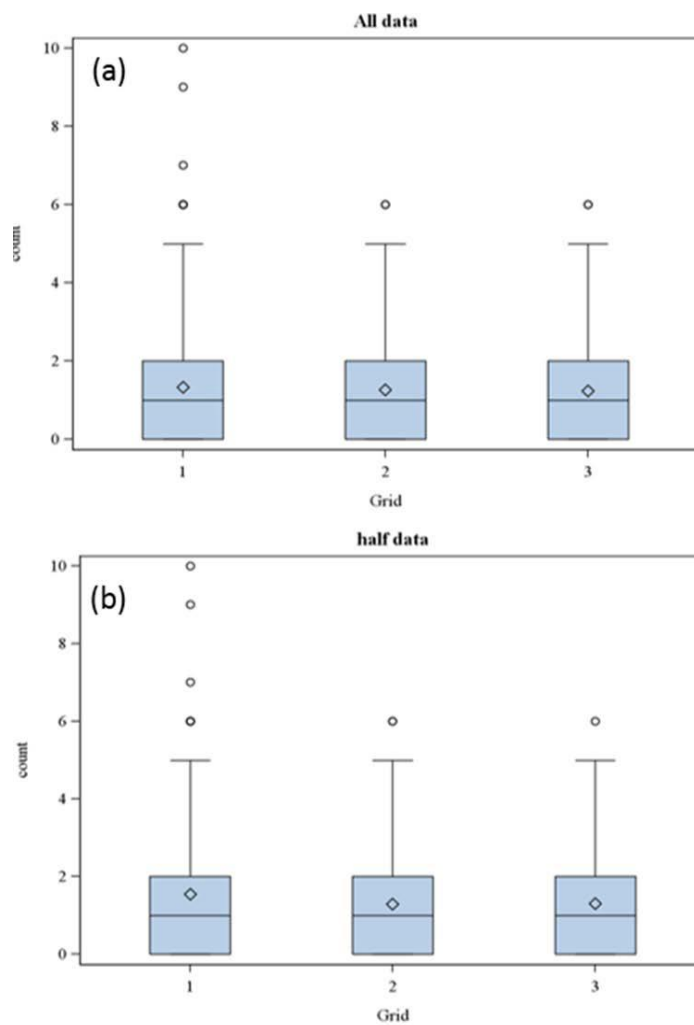
Loading ^a	Grid 1 ^b			Grid 2 ^b		Grid 3 ^b	
	<i>M (SD)</i>	95% <i>CI</i>		<i>M (SD)</i>	95% <i>CI</i>	<i>M (SD)</i>	95% <i>CI</i>
Level 1	0.51 (0.84)	[0.44, 0.58]		0.44 (0.64)	[0.38, 0.49]	0.43 (0.66)	[0.37, 0.49]
Level 2	1.45 (1.12)	[1.29, 1.60]		1.33 (0.91)	[1.21, 1.46]	1.35 (0.90)	[1.23, 1.48]
Level 3	2.65 (1.32)	[2.50, 2.80]		2.64 (1.10)	[2.51, 2.77]	2.55 (1.07)	[2.43, 2.68]
All	1.33 (1.41)	[1.24, 1.41]		1.26 (1.28)	[1.18, 1.34]	1.24 (1.25)	[1.16, 1.32]

a: سطوح بارگذاری توسط *M* تعریف می‌شوند، سطح ۱ دارای $M \leq 1$ ، سطح ۲ دارای M بین ۱ و ۲ و سطح ۳ دارای $M > 3$

b: توری‌های جمع‌آوری شده از مکان‌های مختلف روی یک تیکه فیلتر جداشده (از مرکز به لبه).



شکل ۱۱- نمودار جعبه‌ای شمارش CNT بر اساس منافذ (۱-۱۴). تنوع در منافذ ۱ و ۲ به طور معنی‌داری بیشتر از منافذ ۱۳ و ۱۴ است. میانگین منافذ ۱، ۲ و ۳ نیز بیشتر از میانگین منافذ ۱۲، ۱۳ و ۱۴ بود.



شکل ۱۲- نمودار جعبه‌ای شمارش CNT برای توری‌های (۱-۳) در تمام داده‌ها (شمارش از منافذ ۱-۱۴) و نیمی از داده‌ها (شمارش از منافذ ۱-۷).

ه) حد تشخیص (LOD)

در مطالعه Dahm و همکاران (Dahm et al. 2015) برای نمونه‌های میدانی در آنالیز با TEM، هیچ ساختاری شناسایی نشد. نمونه‌ها شامل تعداد ذراتی بودند که حد تشخیص آنها، کمتر از LOD بود و به عنوان یک ساختار CNT یا CNF در هر نمونه تعریف می‌شد. واحد متناظر آن، ساختار در هر سانتی متر مکعب از LOD (غلظت هوا) بود که بر اساس حجم کل هوای نمونه برداری شده (با توجه به نیاز درخواست کننده) محاسبه گردید.

و) کامپوزیت‌های پلیمری CNT/CNF

گرد و غبار کامپوزیت‌های پلیمری CNT/CNF که به صورت مکانیکی تولید می‌شوند (برای مثال در حفاری، برش، سنباده، انفجار و غیره) حاوی ذرات CNT/CNF در ماتریس پلیمری هستند. در مطالعه بررسی شده فوق، آنالیز گرد و غبار کامپوزیت پلیمری، وجود مقادیر کمتر الیاف منفرد آزاد شده از ماتریس کامپوزیت را نشان می‌دهد (شکل ۹). این یافته‌ها با گزارش‌های دیگر همخوانی دارد (Bello et al. 2012; Kingston et al. 2014). در مورد انتشار بالقوه CNT/CNF از ماتریس‌های پلیمری، شمارش ذرات برای این نوع نمونه‌ها نیز قابل انجام است، اگرچه فقط تعداد محدودی از بررسی‌ها در این زمینه انجام شده است. از آنجا که CNT/CNF در یک ماتریس پلیمری تعبیه شده است، سمیت این غبارها ممکن است به طور قابل توجهی با گرد و غبار ذرات منفرد متفاوت باشد. با این وجود، می‌توان تصاویری که معرف ذرات و اطلاعات مربوط به شکل و اندازه آنها باشد، مستند کرد.

ی) محدودیت‌ها

ترکیب پودرهای CNT به طور قابل توجهی متفاوت است، به ویژه آنهایی که در محیط کار تولید یا استفاده می‌شوند. این مواد حاوی مقادیر متفاوتی کربن آمورف و فلزات کاتالیزوری هستند و انواع مختلفی از ساختارها معمولاً به صورت آگلومره وجود دارد. همانطور که گفته شد، در مورد غبارهای کامپوزیت، CNT در یک ماتریس پلیمری تعبیه شده است، که اندازه‌گیری آنها را پیچیده می‌کند. این فصل به آنالیز پودرهای CNT می‌پردازد.

در مورد ذرات "ماتریسی"، تصاویر TEM عمدتاً نواحی تاریک را نشان می‌دهند که مقادیر متفاوتی از CNT در اطراف ذره مشاهده می‌شود. ترکیب مواد در نواحی تاریک ناشناخته است. برای مثال، ممکن است عمدتاً CNT، کربن آمورف یا ترکیبی از هر دو باشد. بنابراین، بر اساس اندازه کلی آن ناحیه، ذره‌ای که عمدتاً از کربن آمورف تشکیل شده است در همان میله (bin) به عنوان یک ذره آگلومره که عمدتاً از CNT تشکیل شده است، شمارش می‌شود. وجود هر دو نوع ذرات ماتریس و خوشه (ساختارهایی که عمدتاً حاوی ذرات CNT هستند) در نمونه‌های میدانی رایج هستند. یک روش شمارش متفاوت [Chen et al. 2012] برای یک نوع خاص از MWCNT (Mitsui MWCNT-7)، در یک مطالعه استنشاق حیوانی استفاده شد، اما این مورد خاص، با داشتن ساختار فیبری بیشتر و الیاف منفرد بیشتر، با مواد CNT تولید/استفاده شده توسط شرکت‌های آمریکایی متفاوت بود. تصاویر (شکل‌های ۴-۹) از انواع ذرات مختلف بررسی شده در مطالعات میدانی، دشواری در توسعه روش استاندارد برای شمارش ساختار در TEM را آشکار می‌سازد.

۴. نتیجه گیری

پیچیدگی و تنوع ساختارها، شمارش ذرات CNT/CNF را به یک چالش تبدیل می‌کند. برخلاف کربن عنصری یا سایر معیارهای انتخابی، TEM می‌تواند وجود CNT را تأیید کند. با این حال، با توجه به کمی‌سازی، تشخیص محدودیت‌های یک روش شمارش مهم است. به دلیل ناهمگونی پودرهای CNT، ذرات در bin با اندازه یکسان می‌توانند از نظر خواص بسیار متفاوت باشند. ساختارهای پیچیده با جرم، چگالی، شکل و ترکیب متفاوت (برای مثال، کربن آمورف، کاتالیزور باقیمانده) می‌توانند در bin با همان اندازه قرار بگیرند. و ذرات غیر مشابه (برای مثال، خوشه و ماتریس) در یک bin معین ممکن است اثرات سمی متفاوتی داشته باشند. بنابراین، حتی برای یک ماده معین، اندازه ذرات به تنهایی ممکن است یک شاخص خطر کافی نباشد. با توجه به ناهمگونی و تنوع محصولات CNT/CNF که کارگران در معرض آنها قرار می‌گیرند، استفاده از چندین روش برای ارزیابی مواجهه کارگران از طریق استنشاق و راه‌های دیگر مهم است.

۵. منابع

- Baron PA, Pickford GC [1986]. An Asbestos Sample Filter Clearing Procedure. *Appl Ind Hyg* 1(4):169-171.
- Bello D, Wardle BL, Yamamoto N, deVilloria RG, Hallock M [2011]. Exposures to nanoscale particles and fibers during handling, processing, and machining of nanocomposites and nanoengineered composites reinforced with aligned carbon nanotubes. *Proceedings of the 17th International conference on composite materials (ICCM)*, Edinburgh, Scotland, July 27–31, 2011.
- Birch ME [2011]. Exposure and emissions monitoring during carbon nanofiber production—Part II: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ann Occup Hyg* 55(9):1037-1047.
- Birch ME, Ruda-Eberenz TA, Chai M, Andrews R, Hatfield RL [2013]. Properties that Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Ann Occup Hyg* 57(9):1148-1166.
- Birch ME, Wang C, Fernback JE, Feng HA, Birch QT, Dozier AK [2016]. Workplace Monitoring of Airborne Carbon Nanomaterials by HRTEM. *Microsc Microanal* 22(S3): 1910-1911.
- Chen BT, Schwegler-Berry D, McKinney W, Stone S, Cumpston JL, Friend S, Porter DW, Castranova V, Frazer DG [2012]. Multi-walled Carbon Nanotubes: Sampling Criteria and Aerosol Characterization. *Inhalation Toxicology* 24(12):798–820.
- CFR. Code of Federal Regulations. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Office of the Federal Register. Dahm MM, Evans DE, Schubauer-Berigan MK, Birch ME, Fernback JE [2012]. Occupational Exposure Assessment in Carbon Nanotube and Nanofiber Primary and Secondary Manufacturers. *Ann Occup Hyg* 56(5):542-556.
- Dahm MM, Evans DE, Schubauer-Berigan MK, Birch ME, Deddens JA [2013]. Occupational Exposure Assessment in Carbon Nanotube and Nanofiber Primary and Secondary Manufacturers: Mobile Direct-Reading Sampling. *Ann Occup Hyg* 57(3):328-344.
- Dahm MM, Schubauer-Berigan MK, Evans DE, Birch ME, Fernback JE, Deddens JA [2015]. Carbon Nanotube and Nanofiber Exposure Assessments: An Analysis of 14 Site Visits. *Ann Occup Hyg* 59(6):705-723.
- Jaffe MS [1948]. Handling and washing of fragile replicas. *J. Appl. Physics* 19:1189-1191.

Kingston C, Zepp R, Andrady A, Boverhofd D, Fehire R, Hawkins D, Roberts J, Sayreg P, Shelton B, Sultani Y, Vejinsj V, Wohleben W [2014], Release Characteristics of Selected Carbon Nanotube Polymer Composites. *Carbon* 68:33-57.

NIOSH [1994]. Method 7402 asbestos by TEM. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113 [www.cdc.gov/niosh/nmam/].

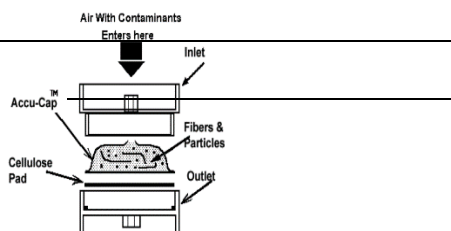
فصل ششم

واژه نامه، اختصارات، تعاریف و نمادها

تدوین: Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH

واژه به فارسی	واژه به انگلیسی	تعریف
غلظت مواجهه	Exposure Concentration	نسبت جرم آلاینده به حجم یا جرم واحد حجم باتوجه به بافت نمونه
مسیر مواجهه	Exposure Route	مسیر ورود عامل سمی به اندام هدف (گوارشی، استنشاقی و پوستی).
لیف (الیاف)	Fiber(s)	
آشکارساز شعله‌ای یونی (هیدروژن- هوا)	Flame Ionization Detector (FID)	
شاهد میدانی	Field Blank	۱. نمونه (یا وسیله نمونه‌برداری) که دقیقاً مشابه نمونه‌های میدانی، به محل نمونه‌برداری منتقل می‌شود، با این تفاوت که در زمان نمونه‌برداری در معرض عبور هیچ‌گونه هوایی قرار نمی‌گیرد. از این نوع نمونه شاهد برای برآورد احتمال آلودگی در مراحل مختلف آماده‌سازی نمونه‌برداری، حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی نمونه‌ها، قبل از اندازه‌گیری، که در عمل از مقادیر قرائت‌شده نمونه اصلی کسر نمی‌شود، استفاده می‌شود. (به بخش شاهد مراجعه شود). ۲. شاهد یا بلانک (نمونه) که به محل نمونه‌برداری منتقل می‌شود، اما برای جمع‌آوری نمونه استفاده نمی‌شود. توضیح: بلانک میدانی در محل نمونه‌برداری در نمونه‌بردار قرار داده شده و سپس مشابه نمونه اصلی به آزمایشگاه بازگردانده می‌شود. از نتایج حاصل از آنالیز بلانک‌های میدانی برای شناسایی آلودگی‌های احتمالی در زمان انتقال به عرصه نمونه‌برداری و همچنین حمل‌ونقل استفاده می‌شود.
آشکارساز فتومتر شعله‌ای	Flame Photometric Detector (FPD)	
طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	

	Gas Chromatography (GC)	گاز کروماتوگرافی
	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS)	طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی
	U.S. Government Publishing Office (GPO)	مؤسسه انتشارات دولتی ایالات متحده، واشنگتن دی - سی ۲۰۴۰۲
پارگی گلبول‌های قرمز. توضیح: همولیز ممکن است به دلیل جمع‌آوری و جابه‌جایی نامناسب نمونه‌های خون کامل، رخ دهد.	Hemolysis	همولیز (خون کافت)
	Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry (HGAAS)	طیف‌سنجی جذب اتمی مجهز به مولد بخار هیدرید ^۱
فرایند شیمیایی تجزیه، در نتیجه، شکستن یک پیوند و اضافه‌شدن کاتیون هیدروژن و آنیون هیدروکسید آب است.	Hydrolysis	هیدرولیز (آبکافت)
	High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	کروماتوگرافی مایع با عملکرد عالی
	Ion Chromatography (IC)	کروماتوگرافی یونی؛ کروماتوگرافی تبادل یون
طیف‌سنجی نشر اتمی که ICP نیز نامیده می‌شود. (دستگاه اسپکترومتر نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده القایی)	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	پلاسمای جفت‌شده القایی
این نمونه‌بردار، شامل یک محفظه پلاستیکی (دارای ورودی هوا) است که فیلتر غشایی داخل آن قرار داده‌شده و جهت نمونه‌برداری از هوا استفاده می‌شود. توضیح: محفظه داخلی به گونه‌ای ساخته‌شده که پس از قرارگیری در داخل وسیله نمونه‌بردار (به‌عنوان مثال، نمونه‌بردار کلاست با ورودی محدودشده) سبب جداسازی ذرات معلق از هوا بر روی فیلتر می‌گردد. محفظه داخلی با قاب نمونه‌بردار سطح بسته، قابل حل در اسید، برای نمونه‌برداری و آنالیز عناصر و فلزات سنگین در هوای محیط کار قابل استفاده است.	Internal Capsule	کپسول (محفظة) داخلی



۱. معمولاً مجهز به مولد بخار سرد

جرم یا غلظتی از ترکیب مداخله‌گر است که در زمان قرائت مقادیر اندازه‌گیری شده، نتایجی مشابه ماده موردنظر، برحسب واحد جرم، ایجاد می‌کند.	Interference Equivalent	مقدار معادل (هم‌ارز) تداخلگر
ماده تشکیل‌دهنده نمونه (هوا) یا سایر جنبه‌های نمونه‌برداری که در فرایند آنالیز، تأثیر نامطلوبی بر صحت اندازه‌گیری دارد. توجه: مداخله‌گرها می‌توانند شامل اجزای تجهیزات نمونه‌برداری یا آنالیز نمونه‌ها، معرف‌ها و غیره باشند.	Interferent	مداخله‌گر
	Infrared (IR)	مادون قرمز
LOQ را ببینید.	Lowest Analytically Quantifiable Level (LAQL)	پایین‌ترین سطح کمی قابل - سنجش
	Liquid Chromatography (LC)	کروماتوگرافی مایع
۱. کمترین مقدار آنالیت قابل تشخیص از سطوح زمینه است. با استفاده از LOD می‌توان مقادیر حاصل از آنالیز را، بدون سوگیری (خطا)، که از طریق بلانک (شاهد)های مبتنی بر بافت نمونه از سطوح زمینه قابل تشخیص نیستند، به طور قابل قبول برآورد نمود. بدین منظور از سه برابر انحراف معیار به دست آمده از شیب منحنی کالیبراسیون، که جهت مقادیر پایین آنالیت بر حسب واحد جرم یا واحد غلظت رسم شده است، استفاده می‌شود. ۲. کمترین غلظت آنالیت که طی مراحل تجزیه زیستی، به طور قابل اعتمادی از نویز زمینه متمایز شود. ۳. کمترین مقدار یا غلظت یک ماده مشخص که با استفاده از یک روش معین قابل تشخیص باشد.	Limit of Detection (LOD)	حد تشخیص
جرم آنالیت، معادل ۱۰ برابر انحراف معیار، که از شیب منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید. تقریباً معادل جرمی از آنالیت با انحراف معیار نسبی برابر ۰,۰۱ (صحت و دقت گزارش شود).	Limit of Quantitation (LOQ)	حد کمی‌سازی

حد کمی سازی	Limit of Quantification	مشابه حد سنجش کمی (LOQ)، جرم آنالیت معادل ۱۰ برابر انحراف معیار که از شیب منحنی کالیبراسیون به دست می آید. تقریباً معادل جرمی از آنالیت با انحراف معیار نسبی برابر ۰,۰۱.
خاکستر سازی با پلاسمای دمای پایین	Low temperature plasma ashing (LTA)	
فیلتر استرسلولزی مخلوط، فیلتر غشایی استرسلولزی مخلوط	Mixed Cellulose Ester (MCE); Mixed Cellulose Ester Filter (MCEF)	
حداقل حد تشخیص	Minimum detection limit (MDL)	جرم آنالیت، معادل ۳ برابر انحراف معیار، که از شیب منحنی کالیبراسیون به دست می آید. تقریباً معادل جرمی از آنالیت با انحراف معیار نسبی ۰,۰۳.
متابولیت	Metabolite	۱. ماده ای که مستقیماً با تبدیل زیستی یک ماده شیمیایی تولید می شود. به عنوان مثال، فنل در ادرار، متابولیت بنزن است و نشان دهنده جذب بنزن در کارگر است. ۲. ماده ای که از دگرگونی شیمیایی در ارگانیسم زنده حاصل می شود.
میکروبیوم	Microbiome	کل محتوای ژنتیکی تمام میکروارگانیسم هایی که معمولاً در یک محیط خاص، به ویژه در خارج یا داخل بدن، مانند پوست یا دستگاه گوارش، زندگی می کنند.
گستره اندازه گیری	Measurement Range	گستره مقادیر ماده موجود در هر نمونه بر حسب جرم، از مقادیر LOQ (یا ۱۰ برابر LOD، در صورت مشخص نبودن LOQ) تا مقادیر بالاتر از سطوح مربوط به روش آنالیز، به عنوان مثال، حد خطی بودن (LOL) یا مقادیر جرمی که از آنجا به بعد، دقت روش (Sr)، از ۰,۱ کمتر می شود.
نمونه شاهد واسطه نمونه برداری	Media Blank	از این نوع بلانک (شاهد) نمونه بردار که در مواجهه قرار نگرفته و به محیط کار برده نمی شود، برای تصحیح اندازه گیری مربوط به مقادیر زمینه یا در مطالعات بازیابی استفاده می شود.
نقطه ذوب، درجه سانتیگراد	Melting Point (MP)	
طیف سنجی جرمی	Mass Spectrometry (MS)	
وزن مولکولی	Molecular Weight (MW)	

ماده‌ای که اندازه آن، در هر سه بعد، در گستره تقریباً ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد.	Nanoparticle	نانوذره
مؤسسه ملی ایمنی و سلامت شغلی، مرکز پیشگیری و کنترل بیماری، خدمات بهداشت عمومی، وزارت بهداشت و خدمات انسانی ایالات متحده آمریکا.	National Institute for Occupational Safety & Health (NIOSH)	مؤسسه ملی بهداشت و ایمنی کار
گستره مقادیر یک آنالیت موردنظر در پایش زیستی که در کارگران بدون مواجهه با عوامل شیمیایی محیطی در محل کار مورد انتظار است. توضیح: تعیین گستره‌های نرمال، اغلب با انجام روش‌های اختصاصی قابل‌دستیابی است.	Normal Range (biological)	گستره نرمال (زیستی)
سرویس ملی خدمات اطلاعات فنی، اسپرینگفیلد، VA 22161	National Technical Information Service (NTIS)	مرکز ملی اطلاعات فنی
دما و فشار معمولی، ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۲۹۸ کلوین) و ۱۰۱/۳۳ کیلوپاسکال (۷۶۰ میلی‌متر جیوه)، که در این شرایط، حجم یک مول گاز ایده‌آل معادل ۲۴/۴۶ لیتر است.	Normal Temperature Pressure (NTP)	دما و فشار نرمال (استاندارد)
اداره ایمنی و سلامت شغلی، وزارت کار ایالات متحده.	The Occupational Safety and Health Administration (OSHA)	اداره ایمنی و سلامت شغلی
	Peak (maximum permissible instantaneous) concentration	غلظت/تراکم پیک (حداکثر مجاز لحظه‌ای)
	Pressure, in kPa, at which sampling pump is calibrated or when air sample was taken.	فشار، بر حسب کیلوپاسکال که در آن پمپ نمونه‌برداری کالیبره شده یا نمونه برداری هوا انجام می‌شود
	Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PNAH)	هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای
	Phase-contrast microscopy (PCM)	میکروسکوپ فازکتر است

حد مجاز مواجهه OSHA	OSHA Permissible Exposure Level (PEL)	برای بیان وجود یک ماده در هوا به صورت ppm یا mg/m^3
پایشگر مواجهه فردی	Personal Exposure Monitor	دستگاهی که برای اندازه گیری مواجهه فردی با آلاینده های محیطی یا سایر عوامل استرس زا استفاده می شود. دستگاهی که رو یا نزدیک محل تولید آلودگی قرار داده شده و غلظت را اندازه گیری می کند.
نمونه بردار فردی	Personal Sampler	دستگاه نمونه برداری که به منظور سنجش مواجهه با گازها، بخارات یا ذرات هوا برد، در ناحیه تنفسی فرد، قرار داده شده و عوامل شیمیایی و بیولوژیکی را جمع آوری می کند.
آشکارساز یونش نوری	Photoionization Detector (PID)	
پلاسما، خون	Plasma, blood	مایع رویی شفاف خون تام (کامل) که با استفاده از مواد ضد انعقاد، جمع آوری می شود. توضیح: برای جداسازی پلاسما از گلبول های قرمز، خون با مواد ضد انعقاد مخلوط شده و سپس سانتریفیوژ می شود.
میکروسکوپ پلاریزان (میکروسکوپ نور پلاریزه)	Polarized Light Microscopy (PLM)	
نمونه های زیستی یا بیولوژیکی	Pool (biological)	ترکیبی از نمونه های زیستی (به عنوان مثال، ادرار یا سرم) که در مقادیر کم، برای آماده سازی آنالیز گروهی از نمونه ها که از تعداد زیادی از کارگران گرفته شده است، استفاده می شود. نکته: آنالیت باید تحت شرایط نگهداری در ماتریکس بیولوژیکی پایدار باشد. توضیح: داده هایی که از آنالیز هم زمان مقادیری از این ذخیره با گروهی از نمونه ها به دست می آید، برای توسعه نمودارهای کنترل کیفی استفاده می شود.
دقت	Precision	۱. تغییر نسبی اندازه گیری ها در نمونه های تکراری مربوط به میانگین جمعیت اندازه گیری ها. توضیح: دقت با انحراف استاندارد نسبی یک سری از اندازه گیری ها بیان می شود و نشان دهنده توانایی یک روش برای تکرار نتایج اندازه گیری است. ۲. تکرار پذیری یا قابلیت باز تولید اندازه گیری های فردی که به صورت انحراف استاندارد، S یا انحراف استاندارد نسبی، $Sr(q.v.)$ بیان می شود. صحت را ببینید.

۳. نزدیکی نتایج (درجه پراکندگی) بین یک سری اندازه‌گیری‌های بدست‌آمده از نمونه‌برداری‌های متعدد از یک نمونه همگن در شرایط معین.		
هر برنامه آزمایش بین آزمایشگاهی که در آن نمونه‌های پایدار، برای آنالیز، به آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده ارسال می‌شوند. توضیح: نتایج همه آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده باهدف بهبود عملکرد و کارایی آزمایشگاه، توسط اپراتور برنامه آزمایش، مقایسه، گردآوری و جدول‌بندی می‌شوند.	Proficiency Testing	آزمون عملکرد
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	پلی‌تترافلوئورو اتیلن
	Polyvinyl Chloride (PVC)	پلی‌وینیل کلراید
	Q	دبی نمونه‌برداری، L/min
گستره غلظت‌ها، شامل حدود بالا و پایین (به ترتیب ULOQ و LLOQ) که می‌تواند به طور قابل‌اعتماد و با قابلیت بازتولید، با صحت و دقت، از طریق استفاده از رابطه غلظت-پاسخ، اندازه‌گیری شود.	Quantification Range	گستره کمی سازی
تمام شناساگرهای مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه، به همان مقدار که برای تهیه محلول‌های شاهد و نمونه استفاده می‌شود. نکته: از شاهد شناساگر برای ارزیابی آلودگی محیط آزمایشگاه و مشخص کردن مقدار زمینه شناساگرهای مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه استفاده می‌شود.	Reagent Blank	نمونه شاهد مواد شیمیایی مصرفی
۱. جزء بازیابی شده (به DE مراجعه کنید). قبلاً با بازیابی روش آنالیز (AMR) مرتبط بود، اصطلاحی که دیگر رایج نیست. ۲. راندمان استخراج یک فرآیند آنالیز، که به عنوان درصدی از مقدار شناخته‌شده آنالیت مورد آزمایش از طریق مراحل استخراج و آماده سازی نمونه، طبق روش کار، گزارش شده است.	Recovery, R	بازیافت
ضریب انحراف استاندارد بیش از میانگین. S_r و دقت را ببینید.	Relative Standard Deviation (RSD)	انحراف استاندارد نسبی
تغییرات یا واریانس نتایج اندازه‌گیری‌ها در شرایط یکسان.	Repeatability	تکرارپذیری
اندازه‌گیری دقت یک روش، تحت شرایط عملیاتی یکسان، روی یک نمونه در مدت زمان کوتاه.	Reproducibility	قابلیت تولید مجدد (بازتولید)

غبار قابل استنشاق	Respirable Dust	غباری که در قسمت‌های بدون مژه ریه‌ها رسوب می‌کند. توضیح: غبار قابل استنشاق با استفاده از نمونه‌بردار قابل استنشاق اندازه‌گیری می‌شود که جزء قابل استنشاق غبار موجود در هوا مورد توجه است.
	R_f	در کروماتوگرافی لایه‌نازک، نسبت مسافت طی‌شده توسط آنالیت از نقطه تزریق تا جایی که با حلال، پیش می‌رود (حرکت می‌کند).
فرکانس رادیویی	RF	
روتامتر	Rotameter	دستگاهی براساس قانون استوک، برای اندازه‌گیری سرعت جریان سیال، دارای لوله عمودی مخروطی با سطح مقطع دایره‌ای و شناوری که آزادانه در یک مسیر عمودی به ارتفاعی وابسته به سرعت جریان سیال به سمت بالا، درون لوله حرکت می‌کند.
سیستم ثبت اثرات سمی مواد شیمیایی (NIOSH)	Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)	
آزمون آماری راگدنس	Ruggedness Test	تجزیه و تحلیل جزئی یا کامل واریانس با استفاده از آزمایش‌هایی که پارامترهای عملیاتی یک روش نمونه‌گیری و اندازه‌گیری در محدوده کوچکی تغییر می‌کنند تا تأثیر آن‌ها را بر واریانس تعیین کنند.
۱. برآورد انحراف معیار ۲. جرم مخصوص، تعداد ذرات/جرم ذرات (میلی گرم).	S	
	S_b	تخمین انحراف معیار نمونه شاهد واسطه نمونه برداری
برآورد انحراف معیار نسبی	S_r	برابر با S تقسیم بر میانگین گروه مشخصی از اندازه‌گیری‌ها. سنجه‌ای از دقت. معادل با CV (ضریب تغییرات).
انحراف معیار نسبی ادغام شده	$\bar{S}_r$	
برآورد دقت کل شامل خطای پمپ	$\hat{S}_{rT}$	

فرایند به دست آوردن محلولی حاوی آنالیت(های) مورد نظر از یک نمونه. ممکن است شامل انحلال کامل نمونه باشد یا نباشد.	Sample Dissolution	انحلال نمونه
۱. توانایی یک روش آنالیز زیستی برای اندازه گیری و تمایز آنالیت ها در حضور اجزای مداخله گر احتمالی. مثل متابولیت ها، ناخالصی ها، تجزیه کننده ها یا اجزای ماتریکس ۲. میزان استقلال یک روش اندازه گیری از تداخل ها	Selectivity	گزینش پذیری
روشی آسان و نسبتاً غیراختصاصی، با استفاده از پایش بیولوژیکی برای ارزیابی مواجهه کارگران با دسته ای از ترکیبات.	Screening Test (biological)	تست غربالگری (بیولوژیکی)
	Scanning Electron Microscope (SEM)	میکروسکوپ الکترونی رویشی
۱. شیب منحنی کالیبراسیون. اگر منحنی به شکل "منحنی" باشد، نه یک خط مستقیم، حساسیت، تابعی از غلظت یا مقدار آنالیت خواهد بود. اگر قرار است حساسیت، یک ویژگی عملکرد منحصر به فرد باشد، باید فقط به فرآیند اندازه گیری شیمیایی وابسته بوده و مستقل از عوامل وسیله سنجش باشد. ۲. کوچکترین تغییر در غلظت آنالیت اندازه گیری شده که یک تغییر تکرار شونده را در قرائت مانیتور ایجاد می کند.	Sensitivity	حساسیت
مایع رویی شفاف از خون کامل جمع آوری شده، بدون ماده ضد انعقاد. اجازه لخته شدن (به مدت ۳۰ دقیقه) داده می شود و با استفاده از سانتریفیوژ، سرم از خون لخته شده جدا می شود. سرم، فاکتورهای انعقادی ندارد.	Serum	سرم
جاذب یا جاذب پایه آغشته به معرف که هوای نمونه برداری شده از آن عبور می کند. توجه: برخی از لوله های جاذب به عنوان نمونه بردار فعال و برخی به عنوان نمونه بردار غیرفعال در نظر گرفته شده اند.	Sorbent Tube	لوله جاذب
مقدار معلوم از آنالیت که به منظور تعیین بازیافت (محاسبه بازیابی) (اسپایک های تحلیلی) یا برای کنترل کیفیت (اسپایک های کور) به یک نمونه بردار، افزوده می شود. همچنین به DE مراجعه کنید.	Spike	اسپایک

نمونه سنتزی با غلظت معین (ساخت در آزمایشگاه) Spiked Sample (مترجم).		
وزن مخصوص نسبت به آب در همان دما.	Sp. gr.	
نمونه ادرار که در زمان مشخصی جمع‌آوری می‌شود.	Spot Sample (urine)	نمونه نقطه ای (ادرار)
	Short-Term Exposure Limit (STEL)	حد مواجهه کوتاه مدت (۱۵ دقیقه)
	T	زمان ماند، دقیقه
	t	۱. دما، درجه سانتی گراد ۲. زمان، دقیقه
دمایی که پمپ نمونه‌برداری کالیبره می‌شود.	T _c	دما، درجه کلین (K)
	Transmission Electron Microscopy (TEM)	میکروسکوپ انتقال الکترونی
	Thin Layer Chromatography (TLC)	کروماتوگرافی لایه نازک
فهرست شده در TLVs® و BEIs®، مقادیر حد آستانه برای مواد شیمیایی و عوامل فیزیکی و شاخص‌های بیولوژیکی (کنفرانس دولتی متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا، سینسیناتی، OH، ۲۰۱۵؛ به روزرسانی سالانه).	TLV	مقدار حد آستانه
دمایی که در آن نمونه هوا گرفته می‌شود.	T _s	دما، کلین (K)
متوسط غلظت یک عامل شیمیایی یا بیولوژیکی در اتمسفر، در مدت زمان‌های معین	TWA	متوسط وزنی-زمانی
ذرات با قطر اسمی (مانند هندسی، آئروپنمیک، تحرک، ناحیه پیش بینی شده یا موارد دیگر) ۱۰۰ نانومتر یا کمتر، که به شکل محصول جانبی فرآیندی مانند جوشکاری و احتراق تولید می‌شوند.	Ultrafine Particle	ذرات فوق ریز

عدم قطعیت	Uncertainty	دانش محدود از توافق میان داده‌ها، اطلاعات، یا نتایج، نسبت به یک حقیقت ناشناخته. عدم قطعیت یک اندازه‌گیری، پارامتری است که با نتیجه اندازه‌گیری مرتبط است و پراکندگی مقادیری را مشخص می‌کند که به طور منطقی می‌توانند به اندازه‌گیری (کمیتی که اندازه‌گیری می‌شود) نسبت داده شوند.
بررسی کاربر	User Check	به معنای ارزشیابی یک روش مدون است؛ برای این منظور، یک آزمایشگاه مستقل، تعداد کمی از نمونه‌های اسپایک را مطابق با روش پیش‌نویس آماده‌سازی و آنالیز می‌کند تا شفافیت و صحت روش پیش‌نویس تدوین شده را بررسی کند.
پرتو ماورای بنفش	Ultraviolet (UV)	
حجم نمونه هوا	V	بر حسب L (لیتر)، چون در محل نمونه‌برداری گرفته شده است، در صورت لزوم برای کالیبراسیون روماتر در دما و فشار متفاوت تصحیح می‌شود: $V = (flow\ rate)(time) \left(\frac{P_c T_s}{P_s T_c} \right)^{0.5}$
روش معتبر	Validated Method	روشی است که می‌تواند معیارهای عملکرد نمونه برداری و سنجش معینی را در حد انتظار یا ورای آن پاسخگو باشد. به عنوان مثال، معیارهای ارائه شده در فصل ME
اعتبارسنجی	Validation	فرایند ارزشیابی عملکرد یک روش اندازه‌گیری و بررسی اینکه آیا عملکرد آن با معیارهای از پیش تعیین شده خاصی مطابقت دارد. توضیح: ویژگی‌های عملکردی که باید در نظر گرفته شوند عبارت‌اند از تأیید ماهیت، گزینش پذیری/ویژگی، حد تشخیص، حد کمی سازی، بازیافت آنالیز، گستره دینامیکی کاری و خطی، صحت، تکرارپذیری اندازه‌گیری، قابلیت بازتولید اندازه‌گیری و استحکام روش.
بخار	Vapor	۱. فاز گازی ماده‌ای که به طور معمول در حالت مایع یا جامد قرار دارد. ۲. فاز گازی یک ماده در حالت تعادل یا غیرتعادل با همان ماده در حالت مایع یا جامد در شرایط زیر نقطه جوش یا تصعید آن.
حجم یک مول گاز ایده‌آل در دما و فشار معین	V _m	(مثلاً ۲۲/۴۵ لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و یک اتمسفر).

برحسب L (لیتر)، بر اساس ظرفیت نمونه بردار یا سایر محدودیت‌ها، باتوجه به حد مجاز OSHA PEL	VOL-MAX	حداکثر حجم نمونه هوای توصیه شده
بر حسب L (لیتر)، براساس مقدار هوایی که در حد غلظت توصیه شده توسط OSHA PEL و جرم جمع‌آوری شده از ماده که برابر با LOQ است. گستره کاری را نیز ببینید.	VOL-MIN	حداقل حجم نمونه هوای توصیه شده
	W	جرم آنالیت یافت شده در نمونه بردار تک قسمتی استفاده شده (مثلاً فیلتر غشایی)
	W _b	جرم آنالیت موجود در بخش پسین نمونه بردار استفاده شده
	W _f	جرم آنالیت یافت شده در بخش پیشین نمونه بردار استفاده شده
گستره غلظت‌های هوا، بر حسب ppm یا mg/m ³ ، در حجم نمونه هوای مشخص که از LOQ تا حداکثر مقدار تعیین شده توسط ظرفیت نمونه بردار یا ملاحظات اندازه‌گیری گسترش می‌یابد.	Working Range	گستره کاری
	X-Ray diffraction (XRD)	پراش اشعه ایکس
	X-ray Fluorescence (XRF)	فلوئورسانس اشعه ایکس
	Disclaimer	سلب مسئولیت

سلب مسئولیت

ذکر نام هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید آن از سوی NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس‌های وب ذکر شده در این سند، از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.