



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه - گروه شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی - گرایش تجزیه

عنوان

ساخت میله چرخان با پوشش پلی آکریلات به روش سل - ژل

استاد راهنما

دکتر زهرا طالب پور

دانشجو

طلعت دلاور رفیعی

شهریور ۱۳۹۰

کلیه دستاورد های این تحقیق متعلق به دانشگاه الزهراء(س) است.

تقدم به کوه، به استوارش

تقدم به طایفه آرا مشش

مقدم آسمان، به بنفشه ندگوش

تقدم به رودخانه خوشان، به زندگونی پر به لیل و

تقدم به الهه، غایب ز مابقی، پدر و مادرم

تقدیم خازواده ام، مهد آرا مشم

تقدم به آنما که دوستشان دارم

تقدیم تو که هم، تو می

تقدیم هم، که هم، از تو سرت

قدردانی و شکر

منت خدای را عز و جل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت. هر نفسی که فرو می رود ممد حیات است و چون بر می آید مفرح ذات. پس در هر نفس دو شکر واجب است و باز منت خدای عز و جل که بر این بنده توفیق علم آموزی و کسب معرفت بخشید. بعد از حمد خداوند بر خود لازم می دانم تا از همه کسانی که در این راه مرا یاری نمودند سپاسگزاری نمایم.

از استاد عالیقدر و ارجمندم، سرکار خانم دکتر زهرا طالب پور که زحمت راهنمایی این پایان نامه را پذیرفتند و از هیچ گونه کوششی در جهت ارائه نظرات و پیشنهادهایشان دریغ ننمودند و با حمایت و راهنماییهایشان مرا در انجام این پروژه یاری نمودند، صمیمانه سپاسگزارم.

از زحمات و رهنمودهای جناب آقای حسین یحیایی که از ابتدا تا انتها یاریگر اینجانب بوده اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

همچنین از اساتید گرامی سرکار خانم دکتر ژیلآ آزاد و جناب آقای دکتر حمید یگانه که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را برعهده گرفتند، تشکر می نمایم.

و در نهایت از تمامی افرادی که به نوعی در راستای انجام این تحقیق بنده را یاری نمودند تقدیر

و تشکر می نمایم.

چکیده

در سال های اخیر، روش استخراج با جذب بر میله چرخان (SBSE) به عنوان یک روش جدید استخراج نمونه به کار رفته است. در روش SBSE پوشش پلیمری فاز جاذب بسیار با اهمیت می باشد. روش سل-ژل در زمینه تولید پوشش های پلیمری فاز جاذب به عنوان یک روش نسبتاً ساده، بسیار مفید و مورد توجه است. در این تحقیق سه نوع پوشش پلی آکریلات توسط روش سل-ژل تهیه و بر روی میله چرخان جهت استفاده در SBSE نشانده شدند. تاثیر شرایط سنتز مانند نسبت هیدرولیز (R)، درصد مولی عامل اتصال دهنده، درصد وزنی فاز آلی و زمان و دمای واکنش بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی و کارایی استخراج پوشش ها مورد مطالعه قرار گرفت. خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش ها توسط طیف بینی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) تشخیص داده شدند. در طیف FT-IR تمام پیک های مشخصه ساختار سیلیکا و نیز ساختار خطی و حلقوی Si-O-Si نشان داده شده است. تصاویر SEM ساختار یکنواخت و تخلخل زیاد پوشش را نمایش می دهد. از آنالیز TGA و DSC نیز گزارش شده است که پوشش هیبریدی پایداری دمایی بالایی دارد.

قابلیت استخراج هر سه پوشش تهیه شده به عنوان جاذب برای استخراج نیتروزو دی فنیل آمین (NDPhA) از نمونه آبی مطالعه شد. پارامتر های مهم در SBSE شامل: حلال و اجذب، زمان و اجذب، حجم نمونه و زمان جذب بهینه شدند. گستره خطی اندازه گیری بین $(900 - 200)$ (ng mL^{-1}) ، حد تشخیص برابر با $(4/35)$ (ng mL^{-1}) ، حد کمی $(14/53)$ (ng mL^{-1}) و درصد خطای نسبی کم تر از ۸ درصد به دست آمد. بازیافت روش در استخراج NDPhA از نمونه حقیقی (آب شهر تهران) بیش تر از ۹۳ درصد بود.

فهرست عناوین

صفحه

عنوان

فصل اول: تئوری

۲.....	۱- مقدمه
۳.....	۱-۱- فرایند جداسازی
۷.....	۱-۲- روش استخراج با جذب بر میله چرخان (SBSE)
۱۱.....	۱-۲-۱- تئوری SBSE
۱۲.....	۱-۲-۲-۱- پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج توسط روش SBSE
۱۲.....	۱-۲-۲-۱- حجم نمونه و جذب
۱۳.....	۱-۲-۲-۱- سرعت چرخش
۱۳.....	۱-۲-۲-۱- زمان جذب

- ۱۴ ۴-۲-۲-۱- افزودن اصلاح کننده های آلی و معدنی
- ۱۵ ۵-۲-۲-۱- اثر pH
- ۱۵ ۶-۲-۲-۱- نقش پوشش پلیمری روی میله چرخان
- ۱۹ ۳-۱- روش سل - ژل
- ۲۰ ۱-۳-۱- تعریف فرایند سل - ژل
- ۲۳ ۲-۳-۱- مرحله هیدرولیز در فرایند سل - ژل
- ۲۵ ۳-۳-۱- مرحله تراکم در فرایند سل - ژل
- ۲۵ ۴-۳-۱- عوامل موثر بر فرایند سل - ژل
- ۲۶ ۱-۴-۳-۱- اثر کاتالیزور
- ۲۶ ۲-۴-۳-۱- اثرات ممانعت فضایی و القا
- ۲۷ ۳-۴-۳-۱- نسبت هیدرولیز (R)
- ۲۸ ۴-۴-۳-۱- اثر حلال
- ۲۸ ۵-۳-۱- مزایای مواد تهیه شده توسط روش سل - ژل
- ۳۱ ۴-۱- نیتروزو آمین ها
- ۳۲ ۱-۴-۱- نیتروزو دی فنیل آمین

فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۷ ۱-۲- مواد
- ۳۸ ۲-۲- دستگاه ها
- ۳۸ ۱-۲-۲- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

۳۸.....	۲-۲-۲- کروماتوگرافی گازی.....
۳۹.....	۳-۲-۲- طیف بینی مادون قرمز (FT-IR).....
۳۹.....	۴-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۴۰.....	۵-۲-۲- تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و گرما سنج پویایی تفاضلی (DSC).....
۴۰.....	۶-۲-۲- سایر موارد.....
۴۱.....	۳-۲- روش ساخت میله چرخان.....
۴۱.....	۱-۳-۲- ساخت و آماده سازی غلاف شیشه ای روی میله آهنی.....
۴۱.....	۲-۳-۲- ایجاد پوشش پلی آکریلاتی بر روی میله شیشه ای توسط روش سل-ژل.....
۴۵.....	۳-۳-۲- آماده سازی میله چرخان تهیه شده.....
۴۶.....	۴-۲- ارزیابی میله چرخان پوشش داده شده.....
۴۵.....	۱-۴-۲- بررسی پایداری در حلال.....
۴۶.....	۲-۴-۲- بررسی کارایی استخراج.....
۴۶.....	۳-۴-۲- بررسی خصوصیات پوشش.....
۴۷.....	۵-۲- بهینه سازی عوامل موثر در فرایند SBSE.....
۴۷.....	۱-۵-۲- بهینه سازی حلال واجذب.....
۴۷.....	۲-۵-۲- بهینه سازی زمان واجذب.....
۴۸.....	۳-۵-۲- بهینه سازی حجم نمونه.....
۴۸.....	۴-۵-۲- بهینه سازی زمان استخراج.....
۴۹.....	۶-۲- اعتبار سنجی روش SBSE برای آنالیز NDPhA.....
۴۹.....	۱-۶-۲- ارزیابی روش.....

۵۰.....	۲-۶-۲- بررسی صحت و دقت روش
۵۱.....	۳-۶-۲- آنالیز نمونه حقیقی
۵۲.....	۴-۶-۲- بررسی اثر حافظه

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۴.....	۱-۳- ایجاد پوشش پلی آکریلاتی بر روی میله شیشه ای توسط روش سل- ژل
۵۶.....	۱-۱-۳- تغییر نسبت هیدورلیز
۵۸.....	۲-۱-۳- تغییر درصد مولی عامل اتصال دهنده در فاز معدنی
۶۰.....	۳-۱-۳- تغییر درصد وزنی فاز آلی در مخلوط
۶۲.....	۴-۱-۳- زمان و دمای واکنش
۶۳.....	۵-۱-۳- بررسی پایداری پوشش ها در حلال های شیمیایی
۶۳.....	۶-۱-۳- بررسی کارایی پوشش ها در استخراج NDPhA
۶۵.....	۲-۳- بررسی خصوصیات پوشش سل- ژل
۶۵.....	۱-۲-۳- بررسی پیوند های شیمیایی پوشش پلی آکریلات با استفاده از طیف بینی مادون قرمز (FT-IR)
۶۹.....	۲-۲-۳- بررسی خصوصیات سطح پوشش با استفاده از SEM
۶۹.....	۱-۲-۲-۳- بررسی ساختار پوشش های MMA/ VTEOS و UA/ MEMO با استفاده از SEM
۷۱.....	۲-۲-۲-۳- بررسی اثر مقدار درصد مولی عامل اتصال دهنده (MEMO) در فاز معدنی بر روی ساختار پوشش UA/ MEMO

۷۳.....	۳-۲-۳- بررسی پایداری دمایی پوشش UA/ MEMO
۷۶.....	۳-۳- انتخاب میله چرخان مناسب جهت استخراج
۷۷..	۴-۳- بهینه سازی عوامل موثر در استخراج NDPhA توسط میله چرخان با پوشش UA/ MEMO
۷۸.....	۳-۴-۱- اثر حلال واجذب
۷۹.....	۳-۴-۲- اثر زمان واجذب
۸۰.....	۳-۴-۳- اثر حجم نمونه
۸۱.....	۳-۴-۴- اثر زمان جذب
۸۳.....	۳-۵-۵- اعتبار سنجی روش SBSE برای آنالیز NDPhA
۸۳.....	۳-۵-۱- ارزیابی روش
۸۵.....	۳-۵-۲- بررسی صحت و دقت روش
۸۶.....	۳-۵-۳- آنالیز نمونه حقیقی
۸۸.....	۳-۵-۴- بررسی اثر حافظه
۸۹.....	۳-۶- مقایسه خصوصیات میله چرخان ساخته شده با پوشش پلی آکریلات توسط روش های سل-ژل و پلیمریزاسیون
۹۱.....	۳-۷- مقایسه کارایی پوشش پلی آکریلات تهیه شده بر روی میله چرخان توسط روش های سل-ژل و پلیمریزاسیون در استخراج NDPhA
۹۲.....	نتیجه گیری
۹۳.....	مراجع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱)- انواع میله چرخان جذبی تجاری.....	۸
جدول (۲-۱)- خلاصه ای از پوشش های SBSE ساخته شده در گستره سال های ۲۰۱۱ - ۱۹۹۹.....	۱۶
ادامه جدول (۲-۱).....	۱۷
جدول (۳-۱)- خصوصیات فیزیکی و ساختار شیمیایی NDPhA.....	۳۲
جدول (۴-۱)- خلاصه ای از روش های آنالیز NDPhA.....	۳۴
جدول (۱-۲)- مشخصات پوشش های ساخته شده و مقادیر متغیر های مورد آزمایش در هر پوشش..	۴۳
جدول (۱-۳)- نام و ساختار مواد تشکیل دهنده پوشش پلی آکریلاتی بر روی میله شیشه ای به روش سل- ژل.....	۵۵
جدول (۲-۳)- اثر نسبت هیدرولیز بر خواص ظاهری و چسبندگی پوشش ایجادشده روی میله چرخان؛ (الف): MMA/ VTEOS، (ب): MMA/ MEMO، (ج): UA/ MEMO.....	۵۷

جدول (۳-۳) - اثر تغییرات درصد مولی عامل اتصال دهنده در فاز معدنی بر خواص ظاهری پوشش ایجادشده روی میله چرخان؛ (الف): MMA/ VTEOS، (ب): MMA/ MEMO، (ج): UA/ MEMO	۵۹
جدول (۴-۳) - اثر تغییرات درصد وزنی فاز آلی در مخلوط بر خواص ظاهری پوشش ایجادشده روی میله چرخان؛ (الف): MMA/ VTEOS، (ب): MMA/ MEMO، (ج): UA/ MEMO	۶۱
ادامه جدول (۴-۳)	۶۲
جدول (۵-۳) - موقعیت پیک های جذبی طیف FT-IR پوشش هیبریدی UA/ MEMO	۶۶
جدول (۶-۳) - شرایط بهینه استخراج NDPhA	۸۲
جدول (۷-۳) - نتایج ارزیابی روش SBSE برای استخراج NDPhA با استفاده از پوشش UA/ MEMO	۸۴
جدول (۸-۳) - بررسی صحت و دقت روش (n=۳)	۸۵
جدول (۹-۳) - ارزیابی روش استخراج NDPhA در نمونه حقیقی (n=۳)	۸۷
جدول (۱۰-۳) - مقایسه نتایج اعتبار سنجی روش SBSE با پوشش پلی آکریلات تهیه شده به روش های سل - ژل و پلیمریزاسیون در استخراج NDPhA از ماتریکس آبی	۹۱

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) - روش های استخراج نمونه.....	۴
شکل (۲-۱) - نمایش بخش های تشکیل دهنده یک میله چرخان جذبی.....	۸
شکل (۳-۱) - مراحل استخراج آنالیت توسط میله چرخان؛ الف: مرحله جذب؛ ب: مرحله واجذب دمایی؛ ج: مرحله واجذب مایع.....	۱۰
شکل (۴-۱) - زیر مجموعه های کلوئید ها در تهیه پلیمر ها.....	۲۱
شکل (۵-۱) - انعطاف پذیری روش سل - ژل برای تهیه مواد مختلف.....	۳۰
شکل (۱-۲) - مراحل مختلف تهیه میله چرخان با پوشش پلی آکریلات.....	۴۴
شکل (۱-۳) - مقایسه سطح زیر پیک NDPhA در استخراج توسط میله های چرخان تهیه شده؛	
(الف): MMA/ VTEOS، (ب): MMA/ MEMO، (ج): UA/ MEMO.....	۶۴
شکل (۲-۳) - ساختار نهایی پوشش UA/ MEMO.....	۶۵

- شکل (۳-۳) - طیف FT-IR پوشش های هیبریدی؛ الف: MMA/ VTEOS؛ ب: MMA/ MEMO؛
 ج: UA/ MEMO. ۶۷.....
- شکل (۴-۳) - تصاویر SEM پوشش های هیبریدی با بزرگ نمایی ۲۰۰۰۰؛ الف: MMA/ VTEOS؛ ب: MMA/ MEMO؛ ج: UA/ MEMO. ۷۰.....
- شکل (۵-۳) - تصاویر SEM پوشش هیبریدی UA/ MEMO در دو مقدار متفاوت عامل اتصال دهنده (MEMO)؛ الف: ۹۰ درصد مولی در فاز معدنی؛ ب: ۵۰ درصد مولی در فاز معدنی. ۷۲.....
- شکل (۶-۳) - ترموگرام TGA پوشش UA/ MEMO. ۷۴.....
- شکل (۷-۳) - منحنی DSC پوشش UA/ MEMO. ۷۵.....
- شکل (۸-۳) - مقایسه سطح زیر پیک تزریق مستقیم NDPhA با نمونه های ۱ پوشش های MMA/ VTEOS، MMA/ MEMO، UA/ MEMO. ۷۶.....
- شکل (۹-۳) - اثر حلال واجذب بر استخراج NDPhA. ۷۸.....
- شکل (۱۰-۳) - کروماتوگرام های ثبت شده در بررسی اثر حلال واجذب؛ الف: فاز متحرک؛ ب: متانول؛ ج: استونیتریل. ۷۹.....
- شکل (۱۱-۳) - اثر زمان واجذب بر استخراج NDPhA. ۸۰.....
- شکل (۱۲-۳) - اثر حجم نمونه بر استخراج NDPhA. ۸۱.....
- شکل (۱۳-۳) - اثر زمان جذب بر استخراج NDPhA. ۸۲.....
- شکل (۱۴-۳) - منحنی کالیبراسیون براساس سطح زیر پیک NDPhA استخراج شده به روش SBSE. ۸۴.....
- شکل (۱۵-۳) - استخراج NDPhA از؛ الف: آب شهر تهران، ب: آب شهر تهران با غلظت (1 ng mL^{-1}) ، ج: آب شهر تهران با غلظت (330 ng mL^{-1}) ، د: آب شهر تهران با غلظت (470 ng mL^{-1}) . ۸۷.....
- شکل (۱۶-۳) - کروماتوگرام NDPhA مربوط به بررسی اثر حافظه با میله چرخان UA/ MEMO؛ الف: بعد از واجذب اول، ب: بعد از واجذب دوم. ۸۸.....

شکل (۳-۱۷) - تصاویر SEM پوشش پلی آکریلات بر روی میله چرخان با روش؛ الف: پلیمریزاسیون با بزرگ نمایی ۳۰۰۰۰؛ ب: سل - ژل با بزرگ نمایی ۴۰۰۰۰. ۹۰

مقدمه

۱- مقدمه

دانش آنالیز مواد (سنتزی یا طبیعی)، در حوزه شیمی، نقش حیاتی را در توسعه علوم مختلف و کنترل کیفیت محصولات ارائه شده ایفا می کند. به منظور انجام این امر ابتدا مراحل مختلف آزمایشگاهی از قبیل نمونه برداری، نگه داری نمونه، استخراج، تغلیظ و جداسازی آنالیت، که به فرایند آماده سازی نمونه معروف هستند، انجام می گیرند. پس از انجام این مراحل امکان شناسایی آنالیزها و اندازه گیری کمی آن ها فراهم شده و اجزا، حتی در غلظت های بسیار پایین، در مخلوط های پیچیده، مشخص و تعیین مقدار می گردند.

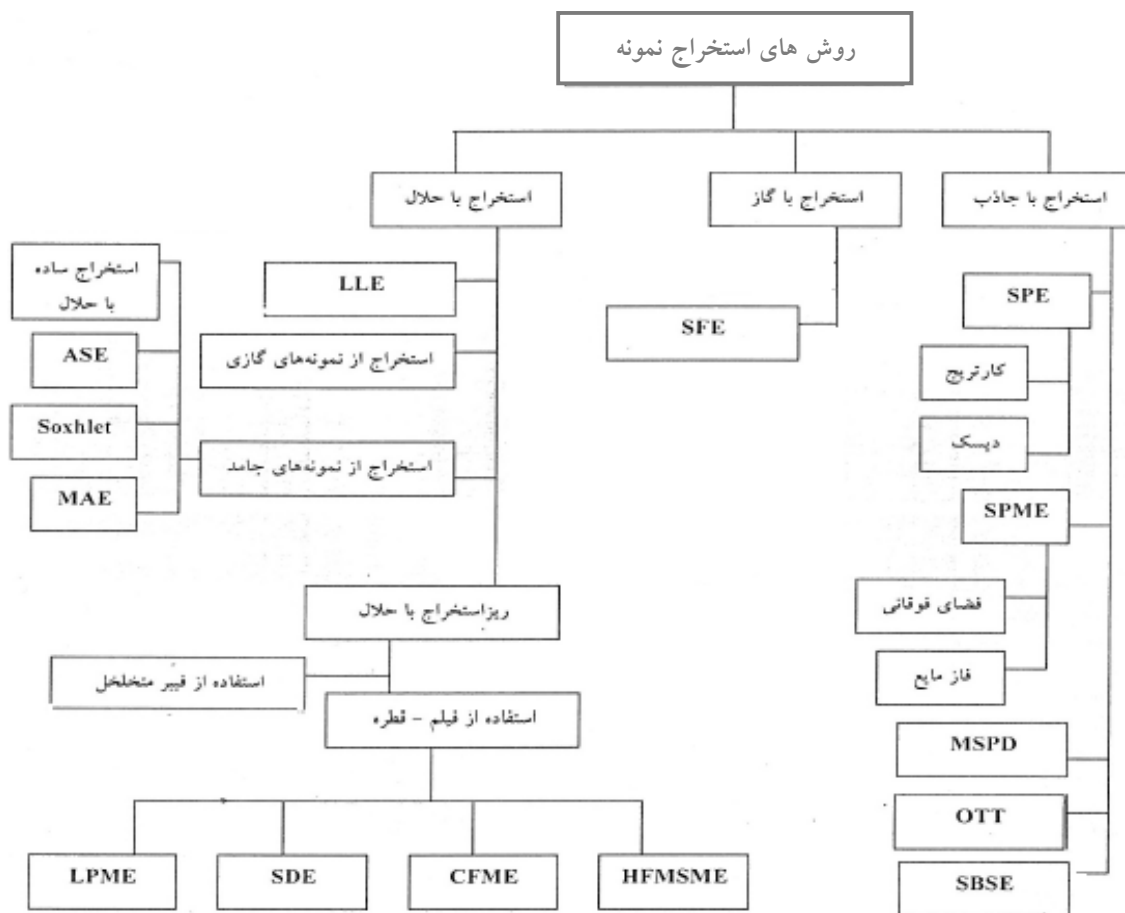
با نگاهی به کارهای انجام شده روی نمونه های پیچیده می توان به این نتیجه رسید که مراحل آماده سازی نمونه بیشترین سهم از زمان کل آزمایش را به خود اختصاص می دهد. به علاوه به دلایل مختلف از قبیل از دست رفتن آنالیت ها و یا آلوده شدن در طی فرایند های آزمایشگاهی پی در پی، این مراحل بستر مناسبی برای ایجاد خطا در داده های آزمایشگاهی هستند. بر این مبنا گروه های تحقیقاتی مختلف تمامی تلاش خود را در جهت معرفی روش های مختلف برای کاهش زمان مراحل آماده سازی نمونه و کاهش خطای احتمالی ناشی از این مراحل معطوف کرده اند.

۱-۱- فرایند جداسازی

برای جلوگیری از تداخل مزاحمت‌ها، اغلب لازم است گونه مورد نظر را از بافت نمونه جدا کرد. در بعضی موارد نیز گونه‌های مورد نظر در محل^۱ اندازه‌گیری می‌شوند. چگونگی جداسازی به ماهیت گونه و ماهیت بافت آن بستگی دارد. در نمونه‌های زیست‌محیطی به دلیل پیچیدگی بافت نمونه و غلظت بسیار کم آلاینده‌ها، مرحله جداسازی اجزای دلخواه نمونه از بافت و خالص‌سازی و تغلیظ آن‌ها، امری ضروری است. مشکلات روش‌های جداسازی سنتی همانند استفاده از حلال‌های سمی و روش‌های چند مرحله‌ای که موجب از دست رفتن نمونه در حین فرایند تجزیه‌ای می‌شود، غالباً جداسازی اجزاء را یک منبع عمده خطا و منشأ دشواری و وقت‌گیر بودن فرایند می‌نماید.

روش‌های جداسازی را می‌توان بر اساس فرایند جداسازی و مکانیزم حاکم بر آن به روش‌های جداسازی توسط؛ ۱- عملیات مکانیکی، ۲- تغییر فاز آنالیت، ۳- انتقال فازی آنالیت، ۴- تفاوت در سرعت مهاجرت از یک مرز و ۵- تفاوت در سرعت مهاجرت در یک میدان تقسیم‌بندی نمود. از میان این روش‌ها، استخراج ترکیبات مد نظر توسط انتقال فازی آنالیت از پرکاربردترین روش‌ها است که توسط فاز استخراج‌کننده انجام می‌شود. جداسازی در این روش بر مبنای تعادلات رخ داده بین دو فاز و یا براساس سرعت عبور از میان مرز دو فاز است. در شکل (۱-۱) به تعدادی از مهم‌ترین روش‌های استخراج با فاز مایع، جامد و گاز اشاره شده است [۱].

^۱ In Situ



شکل (۱-۱) - روش های استخراج نمونه.

SPE: Solid Phase Extraction, SFE: Super Critical Fluid Extraction, LLE: Liquid Liquid Extraction, ASE: Accelerated Solvent Extraction, MAE: Microwave Asisted Extraction, SPME: Solid Phase Micro Extration, MSPD: Matrix Solid Phase Dispersion, OTT: Open Tubular Trapping, SBSE: Stir Bar Sorptive Extraction , HFMSME: Hollow Fiber Membrane Solvent Micro Extraction, CFME: Continuous Flow Micro Extraction, SDE: Single Drop Extraction, LPME: Liquid Phase Micro Extraction.