

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کاشان
دانشکده‌ی شیمی
گروه شیمی تجزیه

جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد پایان‌نامه
در رشته‌ی شیمی تجزیه

عنوان:

اندازه‌گیری مقادیر کم او ۴- دی‌اکسان حاصل از واکنش‌های
اتوکسیلاسیون با استفاده از خاصیت "فرونشانی فلوئورسانس" برخی از
رنگ‌های آلی

استاد راهنما:

دکتر علی غلامی

توسط:

ساناز گودرزی

شهریور ماه ۱۳۹۲

**سپاس
خدایی را
که هر چه دارم از اوست**

تقدیم به

**چشمه های جوشان محبت
جلوه های مهر و عطوفت الهی
لبخندهای پر مهر زندگیم**

پدر و مادر عزیزم

سر تعظیم بر بلندی نظر و راهنماییهای مشفقانهی استاد فرزانه و بزرگوارم آقای دکتر علی غلامی فرود می‌آورم که به من آموختند به افقهای آینده نظر داشته باشم. نتایج این تحقیق را مرهون رهنمودهای ارزنده و حکیمانه ایشان میدانم و به راستی که شاگردی ایشان افتخاری بس بزرگ برای اینجانب است.

بر خود لازم میدانم تا به رسم ادب از اساتید بزرگوارم آقای دکتر محسن بهپور و نیز آقای دکتر مهدی شبانی نوش آبادی که قبول زحمت نموده و پایاننامه اینجانب را مطالعه فرمودند، نهایت تشکر و قدردانی را داشته باشم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و مباحث نظری ۱

۱-۱- مقدمه و تعریف موضوع پژوهش ۲

۲-۱- دی اکسان ۴

۱-۲-۱- آشنایی با ماده‌ی شیمیایی ۱و۴- دی اکسان ۴

۲-۲-۱- موارد استفاده از دی اکسان ۵

۳-۲-۱- آسیب های ناشی از دی اکسان ۶

۴-۲-۱- نحوه‌ی تشکیل ۱و۴ دی اکسان به عنوان یک محصول افزایشی ۷

۳-۱- فلوئورسانس و روش های خاموشی ۱۰

۱-۳-۱- فوتولومینسانس ۱۱

۲-۳-۱- نظریه‌ی فلوئورسانس ۱۱

۳-۳-۱- فرایندهای غیرفعال سازی ۱۳

۴-۳-۱- دستگاهوری فلوئورسانس ۱۷

۴-۱- رنگ ها ۲۰

- ۲۰-۴-۱- امواج الکترومغناطیس.....
- ۲۱-۴-۱- منشاء رنگ‌ها.....
- ۲۳-۴-۱- ترکیبات آزو.....
- ۲۵-۴-۱- متیلن بلو.....
- ۲۶-۱-۵-۱- واکنش‌های رادیکالی.....
- ۲۸-۲-۵-۱- فرایند UV/H_2O_2
- ۳۰-۱-۲-۵-۱- استفاده از فرایند UV/H_2O_2 در تجزیه‌ی رنگ‌های آزو.....
- ۳۲-۲-۲-۵-۱- استفاده از فرایند UV/H_2O_2 ، برای تخریب ملکول ۱ و ۴ دی‌اکسان.....
- ۳۶-۳-۵-۱- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی.....
- ۳۹-۱-۳-۵-۱- روش طراحی مرکزی مرکب.....
- ۴۳-۲-۳-۵-۱- روش طراحی مرکزی مرکب چرخان.....
- ۴۴-۶-۱- هدف از انجام پژوهش.....

۴۷- فصل دوم: بخش تجربی.....

- ۴۸-۱-۲- مواد.....
- ۴۸-۲-۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده.....

- ۴۹-۳-۲- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد ۴۹
- ۴۹-۳-۲-۱- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد دی‌اکسان ۴۹
- ۵۰-۳-۲- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد از رنگ تارترازین ۵۰
- ۵۰-۳-۳- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد متیل اورانژ ۵۰
- ۵۱-۳-۲-۴- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد متیلن بلو ۵۱
- ۵۱-۳-۲-۵- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد آب‌اکسیژنه ۵۱
- ۵۲-۴- تعیین طول موج بیشینه‌ی تحریک و نشر ۵۲
- ۵۲-۴-۱- تعیین طول موج بیشینه‌ی تحریک و نشر تارترازین تابش داده شده ۵۲
- ۵۳-۴-۲- تعیین طول موج بیشینه‌ی تحریک و نشر متیلن بلوی تابش داده شده ۵۳
- ۵۴-۴-۳- تعیین طول موج بیشینه‌ی تحریک و نشر متیل اورانژ تابش داده شده ۵۴
- ۴-۴-۲- مقاومت متیل اورانژ در مقابل تجزیه‌ی فتوشیمیایی در حضور و عدم حضور ۱و۴- ۵۴
- ۵۴-۴-۲- دی‌اکسان ۵۴
- ۵-۲- بررسی میزان فرونشانی شدت نشر ملکول تارترازین حاصل از واکنش رادیکالی آن در حضور دی‌اکسان ۵۶
- ۶-۲- آزمایش فرونشانی نشر فلئورسانس واکنش رادیکالی متیلن بلو در حضور ۱و ۴- دی‌اکسان ۵۷

۷-۲- توصیف روش کار ۵۸

۱-۷-۲- بهینه‌سازی غلظت متغیرهای موثر به روش طراحی آزمایشات ۵۹

۲-۷-۲- تعیین محدوده‌ی خطی ۶۱

۸-۲- اندازه‌گیری دی‌اکسان در نمونه‌های حقیقی بدون جداسازی آن از ماتریکس ۶۱

۹-۲- جداسازی دی‌اکسان از مخلوط سورفکتانت ۶۴

۱-۹-۲- تقطیر نمونه‌ی حقیقی شامپو ۶۵

۲-۹-۲- انتقال دی‌اکسان از حلال اتانول به حلال آب ۶۵

۳-۹-۲- اتانول به عنوان حلال ۶۶

۱۰-۲- رفتار دی‌اکسان در محیط‌های اسیدی و بازی ۶۶

۶۸..... فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳- مقدمه ۶۹

۱-۳- طیف فوتولومینسانس مربوط به تارترازین تابش داده شده ۷۰

۲-۳- فرونشانی پیک مربوط به محصول واکنش رادیکالی تارترازین در حضور دی‌اکسان ۷۳

۳-۳- نتایج حاصل از رنگ متیلن بلو ۷۵

۴-۳- نتایج حاصل از متیل‌اورانژ ۷۶

- ۵-۳- نتایج حاصل از روش طراحی آزمایشات..... ۷۷
- ۱-۵-۳- بررسی نمودار آنالیز زمان..... ۸۰
- ۲-۵-۳- بررسی نمودار ناشی از تحلیل متغیر غلظت آب اکسیژنه..... ۸۰
- ۳-۵-۳- بررسی نمودار ناشی از تحلیل متغیر غلظت رنگ تارترازین..... ۸۰
- ۶-۳- اندازه گیری شدت نشر محلول شاهد در شرایط بهینه..... ۸۱
- ۷-۳- تعیین محدوده‌ی خطی..... ۸۲
- ۸-۳- منحنی نشر فلئوئورسانس برای تابش‌دهی مستقیم نمونه‌های حقیقی بدون جداسازی از بافت ماتریکس..... ۸۴
- ۹-۳- اندازه‌گیری غلظت دی‌اکسان در نمونه حقیقی با جداسازی..... ۸۷
- ۱-۹-۳- اندازه‌گیری غلظت ۱ و ۴- دی‌اکسان در نمونه‌ی حقیقی شماره ۱..... ۸۷
- ۲-۹-۳- روش حداقل مربعات برای رسم منحنی کالیبراسیون..... ۹۱
- ۳-۹-۳- اندازه‌گیری غلظت ۱ و ۴- دی‌اکسان در نمونه ۲..... ۹۳
- ۴-۹-۳- روش حداقل مربعات..... ۹۶
- ۵-۹-۳- اندازه‌گیری غلظت ۱ و ۴- دی‌اکسان در نمونه حقیقی شماره ۳..... ۹۶
- ۶-۹-۳- روش حداقل مربعات برای رسم منحنی کالیبراسیون..... ۹۹

۱۰۰ ۱۰-۳- نتیجه گیری نهایی

۱۰۱ منابع و مآخذ

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- ساختار مولکولی SO_2 و SO_3 دی‌اکسان ۴
- شکل ۱-۲- ساختمان مولکولی سدیم لوریل اتر سولفات ۸
- شکل ۱-۳- مراحل تشکیل اتوکسیلات از الکل چرب ۹
- شکل ۱-۴- سولفینه کردن الکل‌های اتوکسیله و خنثی‌سازی ۹
- شکل ۱-۵- SO_2 و SO_3 دی‌اکسان از واکنش بین اتوکسی‌مرها و بیش از ۱ مول اتیلن‌اکساید در حضور مقادیر اضافی SO_3 ۱۰
- شکل ۱-۶- برانگیختگی به حالت یکتایی و سه‌تایی ۱۲
- شکل ۱-۷- نمودار جابلونسکی ۱۵
- شکل ۱-۸- اجزای یک طیف‌سنج فلوئورومتر ۱۸
- شکل ۱-۹- اجزای یک طیف‌سنج اسپکترو فلوئورومتر ۱۹
- شکل ۱-۱۰- گستره‌ی امواج الکترومغناطیس ۲۱
- شکل ۱-۱۱- ترکیب آزوی پایدار ۲۳
- شکل ۱-۱۲- ساختار مولکول تارترازین ۲۴
- شکل ۱-۱۳- ساختار مولکول متیل اورانژ ۲۵
- شکل ۱-۱۴- ساختار مولکول متیلن بلو ۲۶

شکل ۱-۱۵- زنجیره کاتالیکی تولید آلفا-اکسیل رادیکال..... ۳۴

شکل ۱-۱۶- نمایش طراحی (الف) فاکتوریل کسری (ب) فاکتوریل کامل (ج) مرکزی مرکب

..... ۴۰

شکل ۱-۱۷- نمایش نقاط ستاره و مرکزی در روش طراحی مرکزی مرکب..... ۴۳

شکل ۳-۱- طیف فوتولومینسانس محصول تارترازین تابش داده شده..... ۷۲

شکل ۳-۲- طیف نشری محصول تابش داده شده تارترازین..... ۷۲

شکل ۳-۳- طیف فوتولومینسانس محلول تارترازین تابش داده شده (در حضور و عدم حضور دی-

اکسان)..... ۷۴

شکل ۳-۴- منحنی‌های آنالیز پاسخ..... ۷۹

شکل ۳-۵- طیف نشر فلئورسانس محلول شاهد..... ۸۱

شکل ۳-۶- محدوده‌ی خطی شدت نشر محصول نسبت به غلظت دی اکسان..... ۸۲

شکل ۳-۷- بررسی محدوده‌ی خطی بین غلظت دی اکسان و شدت نشر فلئورسان..... ۸۴

شکل ۳-۸- طیف نشر فلئورسانس محلول حاوی اجزای شاهد و نمونه حقیقی افزوده شده به آن

..... ۸۵

شکل ۳-۹- طیف نشر فلئورسانس محلول حاوی اجزای شاهد و نمونه حقیقی و دی اکسان افزوده

شده به آن..... ۸۶

شکل ۳-۱۰- منحنی شدت فلوئورسانس بر حسب غلظت دی‌اکسان برای محلول‌های استاندارد دی-

اکسان در نمونه شامپوی اول..... ۸۹

شکل ۳-۱۱- مقدار $\hat{y} - \gamma$ نسبت به k برای رسم منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت

دی‌اکسان در نمونه شامپوی اول..... ۹۳

شکل ۳-۱۲- وابستگی شدت نشر فلوئورسانس نمونه‌ی شماره‌ی ۲ به غلظت دی‌اکسان افزوده-

شده..... ۹۴

شکل ۳-۱۳- مقدار $\hat{y} - \gamma$ نسبت به k برای رسم منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت

دی‌اکسان در نمونه واقعی شماره‌ی دو..... ۹۶

شکل ۳-۱۴- وابستگی شدت نشر فلوئورسانس نمونه‌ی شماره سه به غلظت دی‌اکسان افزوده

شده..... ۹۷

شکل ۳-۱۵- مقدار $\hat{y} - \gamma$ نسبت به k برای رسم منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت

دی‌اکسان در نمونه حقیقی شماره‌ی سه..... ۹۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- خصوصیات فیزیکی دی‌اکسان..... ۵
- جدول ۱-۲- کدهای مختلف برای سه متغیر در هر فاکتور..... ۳۸
- جدول ۱-۳- نمایش جدول طراحی فاکتوریل کسری..... ۴۱
- جدول ۱-۴- جدول طراحی فاکتوریل کامل..... ۴۱
- جدول ۱-۵- نمایش جدول طراحی مرکزی مرکب..... ۴۲
- جدول ۱-۶- جدول طراحی مرکزی مرکب با دو فاکتور و پنج سطح..... ۴۴
- جدول ۲-۱- لیست مواد مورد استفاده در پژوهش..... ۴۸
- جدول ۲-۲- مشخصات کلی دستگاه‌های مورد استفاده..... ۴۹
- جدول ۲-۳- فاکتورها و سطوح..... ۶۰
- جدول ۳-۱- طول موج و عرض شکاف تحریک و نشر برای طیف تارترازین..... ۷۱
- جدول ۳-۲- طول موج و عرض شکاف تحریک و نشر برای طیف رنگ متیلن بلو..... ۷۵
- جدول ۳-۳- شدت نشر فلوروسانس محلول متیلن بلو بر حسب غلظت دی‌اکسان موجود در آن..... ۷۶
- جدول ۳-۴- آزمایشات طراحی شده و پاسخ‌ها..... ۷۹

جدول ۳-۵- نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری برای نمونه‌های استاندارد.....۸۳

جدول ۳-۶- نتایج حاصل از افزایش استاندارد در نمونه حقیقی شماره ۱.....۸۹

جدول ۳-۷- داده‌های آماری مورد نیاز روش حداقل مربعات برای اندازه‌گیری غلظت دی‌اکسان در

نمونه شامپوی اول با روش افزایش استاندارد.....۹۱

جدول ۳-۸- نتایج حاصل از افزایش استاندارد در نمونه حقیقی شماره ۲.....۹۴

جدول ۳-۹- نتایج حاصل از افزایش استاندارد در نمونه حقیقی شماره ۳.....۹۷

فهرست علائم اختصاری

μl	میکرولیتتر
ml	میلی لیتر
mm	میلی متر
cm	سانتی متر
gr	گرم
mgr	میلی گرم
ppm	قسمت در میلیون
PH	پتانسیل هیدروژن
Visible	مرئی
Ultra Violet	فرابنفش

چکیده

اتر حلقوی ۴و۱-دی اکسان ($C_4H_8O_2$) به عنوان یک عامل سرطان‌زای انسانی طبقه‌بندی شده است. این ترکیب به عنوان یک محصول فرعی یا افزایشی، در طی تولید برخی از مواد شیمیایی بوجود آمده، به ویژه موادی که در طی واکنش‌های اتوکسیله شدن، تولید می‌شوند. ۴و۱-دی اکسان به عنوان یک محصول افزایشی می‌تواند در تولید آلکیل اتر سولفات‌ها (AES) نیز تشکیل شود. یکی از این محصولات، سدیم لوریل اتر سولفات می‌باشد. سورفکتانت‌ها و امولسیون‌های محتوی ۴و۱-دی اکسان در مواد آرایشی، مواد شوینده و محصولات غذایی، استفاده می‌شوند. گزارش شده است که در فرایند تولید AES، مرحله‌ی سولفونه کردن، منبع اصلی تولید ۴و۱-دی اکسان می‌باشد. غلظت بسیار کم دی اکسان در مواد شوینده اهمیت استفاده از یک روش حساس با حد تشخیص پایین در این مواد را آشکار می‌سازد. روش فوتولومینسانس به عنوان روشی مناسب مزیت‌های فوق را دارد. در این پژوهش دی اکسان ابتدا به روش تقطیر اصلاح شده‌ی نمونه‌های مخلوط سورفکتانت از مخلوط جدا شده و ماتریکس نمونه ساده‌تر شد. نمونه به دست آمده از این مرحله همراه با رنگ آزوی تارترازین و آغازگر رادیکالی آب اکسیژنه، تحت تابش لامپ UV قرار گرفت تا غلظت‌های دی اکسان و تارترازین طی فرایند UV/H_2O_2 دستخوش تغییر شوند. پس از تابش‌دهی طی مدت زمان مشخص شدت نشر (λ_{Emi}) تارترازین تابش داده شده، متناسب با غلظت دی اکسان می‌باشد. همین امر مبنای کار برای اندازه‌گیری غلظت دی اکسان قرار گرفت. منحنی کالیبراسیون در گستره‌ی ۵۰/۰-۰/۱ ppm خطی شد که از مزیت‌های بارز روش مذکور است. تعیین مقدار دی اکسان در نمونه‌های واقعی مانند سدیم لوریل اتر سولفات (به عنوان ماده اولیه) و شامپوها (به عنوان محصول نهایی) نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده از این روش توافق خوبی با نتایج واقعی دارد.

کلمات کلیدی: ۴و۱-دی اکسان، اندازه‌گیری فوتولومینسانس، فرونشانی فلورسانس، مواد فعال سطحی (سورفکتانت‌ها)، واکنش رادیکالی.

فصل اول

مقدمه و مباحث

نظری

۱-۱- مقدمه و تعریف موضوع پژوهش

با افزایش روند استفاده از پاک‌کننده‌های مصنوعی و محصولات مربوط به بهداشت عمومی در قرون اخیر، انسان‌ها توانسته‌اند تا حد بسیار زیادی به مقابله با بیماری‌های عفونی بپردازند. با توجه به تأثیر بسیار زیاد این مواد بر کاهش چشم‌گیر ابتلا به امراض، دانشمندان و محققان برای مدت‌های زیادی از بررسی سلامت کامل این محصولات و یا عوارض جانبی آن‌ها غفلت ورزیدند. اما به مرور زمان شواهد بدست آمده در محیط زیست مبنی ایده‌آل نبودن این محصولات پژوهشگران را برآن داشت تا تلاش خود را به آزمایش روی محصولات بهداشتی^۱ و آرایشی آغاز کنند و از سلامت این مواد اطمینان حاصل کنند.

نیل به این هدف زمانی دشوارتر می‌شود که ترکیبات سازنده‌ی این مواد، به خودی خود مشکلی ایجاد نکنند بلکه محصولات جانبی^۲ که در طی ساخت آن‌ها به وجود می‌آیند مضر باشند.

۴۱- دی‌اکسان یکی از همین محصولات جانبی است که عامل آلوده کننده‌ی محیط زیست می‌باشد و خطرات بسیار زیادی برای سلامت انسان‌ها دارد. اندیشمندان به ویژه شیمی‌دانان تجزیه اقدام به شناسایی کیفی و اندازه‌گیری‌های کمی برای شناسایی و اندازه‌گیری این ماده کرده‌اند. غلظت ۴۱- دی‌اکسان در برخی شوینده‌ها و سایر محصولات مراقبت فردی^۳ ممکن است بسیار کم و در حد ppm باشد. بنابراین یافتن روش و یا روش‌هایی با حد تشخیص مناسب برای سنجش آن بسیار حائز اهمیت است.

^۱- Cosmetics

^۲- By Products

^۳- Personal Care