

اندازه گیری ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان بیس (۴-متیل-۲-ترشیو بوتیل هیدروکسی فنیل) متان به روش اسپکتروفوتومتری با استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه H

رضا فارغی علمداری^{۱*}، نگار ذکری^۲، محمد علی ذرعی^۳

۱ و ۲ و ۳- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۸/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۱۱)

چکیده

در این تحقیق روش افزایش استاندارد نقطه H^+ (HPSAM) برای اندازه گیری مخلوط‌های دوجزئی شامل آنتی‌اکسیدان ۲،۲'-متیلن بیس (۴-متیل-۲-ترشیو بوتیل هیدروکسی فنیل) متان (A.O.2246) و حدواسط فنلی آن ۲-ترشیو بوتیل ۴-متیل فنل استفاده شده است. دو طول موج ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر به عنوان طول موج‌های بهینه برای آنالیز ترکیب ۲-ترشیو بوتیل ۴-متیل فنل در حضور آنتی‌اکسیدان A.O.2246 به عنوان گونه مزاحم انتخاب شده‌اند. روش مذکور قادر است به‌طور همزمان اثر ماتریکس و مزاحمت طیفی را بر طرف نماید. نتایج این مطالعه وجود ارتباط خطی بین جذب و غلظت را برای حدواسط در زوج طول موج انتخاب شده در دامنه غلظتی ۰/۴ تا ۰/۸ میکرومولار تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پرتابه، آنتی اکسیدان A.O.2246، ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل، ۲،۲'-متیلن بیس (۴-متیل-۲-ترشیو بوتیل هیدروکسی فنیل) متان، افزایش استاندارد نقطه H، اسپکتروسکوپی.

۱- مقدمه

فراوانی در صنایع نظامی و غیر نظامی می‌باشد [۱]. از جمله کاربردهای غیرنظامی این ترکیب می‌توان به کاربرد آن به عنوان آنتی‌اکسیدان و پایدار کننده در صنایع لاستیک‌سازی، پلاستیک‌سازی، تولید رزین‌ها و غیره نام برد [۲]. در صنایع نظامی از این ترکیب عمدتاً به عنوان پایدار کننده رزین HTPB و افزایش دهنده طول عمر سوخت جامد مرکب استفاده می‌گردد [۳-۵]. این آنتی‌اکسیدان که از جمله متداول‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های HTPB می‌باشد، یک ترکیب فنلی است که با دادن یک رادیکال هیدروژن به رادیکال

آنتی‌اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که از اکسایش مواد به وسیله اکسیژن هوا جلوگیری کرده در عوض خود اکسید می‌شوند. این مواد کاربردهای گسترده‌ای در صنایع پلیمری، محصولات پتروشیمی، در محصولات نفتی، روغن‌های سنتزی، محصولات غذایی، صابونها، لوازم آرایشی، مواد منفجره و پیشران‌های جامد کامپوزیت را دارند. آنتی‌اکسیدان A.O.2246 با نقطه ذوب ۱۲۳-۱۲۷°C پودر سفیدرنگ متمایل به صورتی است که دارای کاربردهای

* E-mail: Reza_fareghi@yahoo.com

4 -H-Point Standard Addition Method

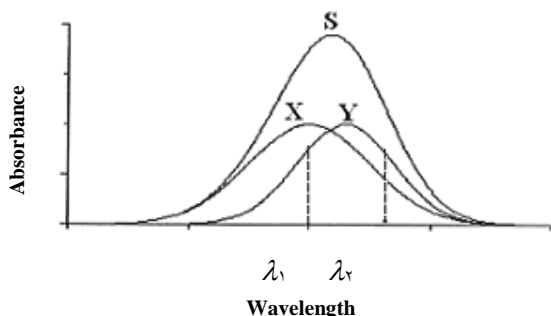
۱- دانشیار

۲- کارشناس ارشد

۳- کارشناس ارشد

در سال ۱۹۹۳، فالکو^۲ و همکارانش روش افزایش استاندارد نقطه H را برای اندازه گیری آنالیت در بافت ناشناخته گزارش کردند [۲۳]. در این روش یک ناحیه طیفی که در آن رفتار مزاحم در سه طول موج انتخاب شده خطی است، در نظر گرفته شده و از داده های سیگنال تجزیه ای در سه ناحیه طول موجی که معمولاً در ماکزیمم ناحیه آنالیت هستند استفاده می شود. چندین مخلوط دوتایی و سه تایی از فنول، ۴-کلرو-۳-متیل فنل انتخاب و روش در مورد آنها بررسی شده است. در سال ۱۹۹۴، ریچ و همکارانش روش افزایش استاندارد نقطه H را برای اندازه گیری بر اساس اسپکتروفلوریمتری و اسپکتروفلوریمتری همزمان^۳ گزارش کردند. اندازه گیری گونه ها با همپوشانی طیفی زیاد مانند مخلوط فنل- ارتوکرزول با استفاده از این روش انجام شده است [۲۴].

اساس روش بکار گرفته شده در این قسمت آورده شده است. در این روش فرض می شود x و y دو گونه شیمیایی با همپوشانی طیفی معین باشند و S، طیف مخلوط این دو گونه باشد. اگر هدف تعیین گونه x در حضور گونه y (به عنوان مزاحم) باشد، بایستی دو طول موج λ_1 و λ_2 به نحوی انتخاب شوند که جذب حاصل از گونه y در این دو طول موج برابر باشد، ولی اختلاف جذب برای گونه x حداکثر باشد (شکل ۱).

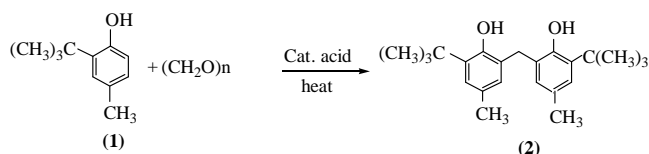


شکل ۱- طیف های جذبی دو گونه x و y همراه با طول موج های مناسب انتخاب شده روی آنها (S طیف مخلوط می باشد).

شکل (۱). طیف های جذبی دو گونه x و y همراه با طول موج های مناسب انتخاب شده روی آنها (S طیف مخلوط می باشد).
با توجه به شکل (۱) در طول موج، λ_1 می توان نوشت:

$$A_{s,1} = k_{x,1}C_x^0 + k_{y,1}C_y^0 = A_{x,1}^0 + A_{y,1}^0 \quad (1)$$

بر اکسی پلیمر، به رادیکال پایدارتری تبدیل می شود [۶].
روش های مختلفی برای سنتز ترکیب A.O.2246 در منابع، ذکر شده است [۷-۹]. در کلیه روش های ارایه شده، آنتی اکسیدان A.O.2246 از حد واسط ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در حضور یک معرف فرمیله کننده نظیر فرمالین یا پارافرمالدئید تهیه می شود. برای سنتز ترکیب حد واسط نیز عمدتاً از واکنش ترشیو بوتیلآسیون انتخابی p-کرزول در موقعیت ارتو در یک محیط اسیدی نظیر اسید فسفریک یا اسیدهای لوئیس استفاده می شود [۱۰-۱۳]. واکنش انجام شده برای سنتز ترکیب A.O.2246 در شمای (۱) نشان داده شده است.



شمای ۱- سنتز ترکیب A.O.2246 از واکنش تراکمی ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل.

با توجه به اهمیت موارد ذکر شده و همچنین اهمیت ردیابی سنتز و بررسی های سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش نشان داده شده در شمای (۱) اندازه گیری دو گونه (۱) (حد واسط ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل) و (۲) (آنتی اکسیدان A.O.2246) به صورت همزمان بسیار مهم است.

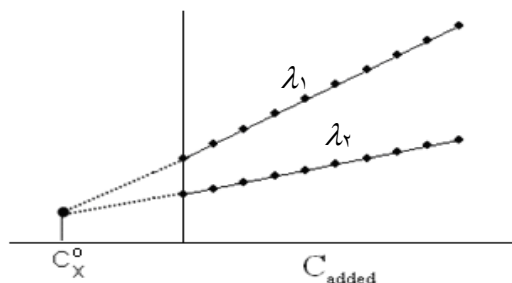
برای جداسازی و اندازه گیری غلظت ترکیبات فنلی و بخصوص مخلوط های کرزول ها عمدتاً از روش های مبتنی بر کروماتوگرافی نظیر، کروماتوگرافی گازی مؤینه [۱۴]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۱۵]، تکنیک الکتروکروماتوگرافی سیال فوق بحرانی [۱۶]، تکنیک کروماتوگرافی مایع فاز معکوس [۱۷]، کروماتوگرافی جذب سطحی در بافت پلی اتیلن [۱۸ و ۱۹]، کروماتوگرافی الکتروسینتیکی مایسلی [۲۰] استفاده شده است.

در سال ۱۹۷۹ برای برطرف کردن اثر بافت و گونه مزاحم، ساکسبرگ^۱ و کوالسکی روش افزایش استاندارد نقطه H (HPSAM) را ارائه کردند که در آن مزیت روش افزایش استاندارد و کالیبراسیون چندمتغیره وجود دارد [۲۱]. در ادامه از این تکنیک برای آنالیز داده های سینتیکی سیستم های دو جزئی در روش اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش- مرئی و همچنین در داده های حاصل از جفت شدن کروماتوگرافی مایع- اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش- مرئی استفاده شد [۲۲].

2- Falco
3- Synchronous Spectrofluorometry

1-Saxberg and Kowalksi

۲۹۰/۶ نانومتر به عنوان مقادیر بهینه در اندازه‌گیری حد واسط در حضور آنتی اکسیدان به عنوان گونه مزاحم انتخاب شده است.



شکل ۲- خطوط افزایش استاندارد نقطه H (در طول موجهای λ_1 و λ_2) در تعیین غلظت گونه X.

۲- بخش تجربی

اندازه‌گیری همزمان ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل و آنتی اکسیدان A.O.2246 با استفاده از اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش- مرئی مدل (Lambda25) شرکت Perkin Elmer با طول سل کوارتزی ۱/۰ سانتی متری و بکارگیری زوج طول مناسب ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر انجام گردید. ثبت نمودارها، توسط نرم‌افزار اکسل (نسخه XP ۲۰۰۳) انجام گردید. کلیه واکنشگرهای استفاده شده از مواد با خلوص تجزیه‌ای از شرکت Merck بودند. از حلال دی کلرو متان با خلوص تجزیه‌ای برای تهیه محلول‌ها و رقیق کردن استفاده گردید. محلول مادر ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل جهت آنالیز به روش اسپکتروفوتومتری جذبی ماوراء بنفش- مرئی به غلظت ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، از حل کردن ۰/۰۱۶۳ گرم از نمونه جامد در حلال n- هگزان تهیه گردید. محلول فوق نهایتاً به حجم نهایی صد میلی لیتر رسانده شد. محلول مادر A.O.2246 جهت آنالیز به روش اسپکتروفوتومتری جذبی ماوراء بنفش- مرئی به غلظت ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، از حل کردن ۰/۰۲۸۰ گرم از نمونه جامد در حلال n- هگزان تهیه گردید. محلول فوق نهایتاً به حجم نهایی صد میلی لیتر رسانده شد.

برای سنتز ترکیب آنتی اکسیدان بیس (۴- متیل-۲- ترشیو بوتیل هیدروکسی فنیل) متان از ماده حد واسط به صورت زیر عمل شد. درون یک بالن ته گرد دو دهانه ۲۵۰ ml مجهز به کندانسور برگشتی و همزن مغناطیسی که درون حمام روغن قرار گرفته، مقدار ۲۰ ml آب مقطر، ۰/۹ گرم (۸/۴ mmol) سولفوریک اسید (۹۸٪)، ۴/۲۵ گرم فرمالین (۳۷٪) و ۰/۴ گرم (۱/۳۸ mmol) سدیم دو دسیل سولفات ریخته شد. پس از گرم کردن مخلوط هنگامی که دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسید، ۱۶/۴ گرم

که در آن $k_{y,1}, k_{x,1}$ ضرایب تناسب برای گونه‌های x, y در طول موج λ_1, C_x^0, C_y^0 غلظت گونه‌های x, y در نمونه و $A_{y,1}^0, A_{x,1}^0$ جذب‌های منفرد گونه‌های x, y در نمونه می‌باشند.

برای طول موج λ_2 به طور مشابه خواهیم داشت:

$$A_{x,2} = k_{x,2}C_x^0 + k_{y,2}C_y^0 = A_{x,2}^0 + A_{y,2}^0 \quad (2)$$

حال اگر عمل افزایش استاندارد x، روی مخلوط اولیه انجام شود و تغییرات جذب در این دو طول موج برحسب غلظت گونه x اضافه شده به محیط رسم گردد، دو خط با شیب‌های مختلف حاصل می‌شود. این دو خط یکدیگر را در نقطه‌ای به نام H قطع خواهند کرد. معادله خطوط برابر است با:

$$A_1 = A_{x,1}^0 + A_{y,1}^0 + M_{x,1}C_x \quad (3)$$

$$A_2 = A_{x,2}^0 + A_{y,2}^0 + M_{x,2}C_x \quad (4)$$

که در آن $M_{x,1}, M_{x,2}$ ، شیب تغییرات جریان گونه x در طول موج‌های λ_1 و λ_2 به ازای گونه x اضافه شده می‌باشد:

در نقطه H، $A_1 = A_2$ است. بنابراین با مساوی قرار دادن دو رابطه مذکور، طول نقطه H حاصل می‌شود:

$$-C_{H(x)} = -C_x^0 + \frac{A_{y,1}^0 - A_{y,2}^0}{M_{x,2} - M_{x,1}} \quad (5)$$

در طول موج‌های λ_1 و λ_2 خواهیم داشت:

$$A_{y,1} = A_{y,2}$$

در نتیجه معادله (۶) بصورت زیر خلاصه می‌شود:

$$-C_{H(x)} = \frac{A_{x,1}^0 - A_{x,2}^0}{M_{x,2} - M_{x,1}} = -C_x^0 \quad (6)$$

بنابراین طول نقطه H، برابر غلظت گونه x در مخلوط اولیه می‌باشد (شکل ۲). عرض نقطه H، برابر جذب گونه مزاحم خواهد بود که اگر در معادله منحنی کالیبراسیون y قرار گیرد غلظت گونه y به دست خواهد آمد.

اندازه‌گیری همزمان غلظت حد واسط ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل و آنتی اکسیدان A.O.2246 در تعیین زمان دقیق اتمام واکنش سنتز، تعیین سنتیک واکنش تولید آنتی اکسیدان، محاسبه پارامترهای سنتیکی و ترمودینامیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در کار تحقیقاتی حاضر از روش ساده و ارزان قیمت اسپکتروفوتومتری جذبی ماوراء بنفش/مرئی جهت اندازه‌گیری حد واسط در حضور آنتی اکسیدان استفاده شده است. به دلیل همپوشانی شدید طیفی بین دو گونه مذکور، روش HPSAM در جفت طول موج ۲۷۴/۸ و

و مزاحمت طیفی را برطرف نماید. به منظور استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه H مراحل زیر انجام گرفت.

۳-۱- انتخاب زوج طول موج مناسب

به منظور استفاده از روش HPSAM در اندازه گیری حد واسط ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246 انتخاب یک زوج طول موج مناسب روی طیف حد واسط ضروری است. برای انتخاب این زوج طول موج قواعد زیر دنبال شد. اگر حد واسط به عنوان آنالیت در نظر گرفته شود، در دو طول موج انتخاب شده جذب آنتی اکسیدان باید ثابت باشد ولی اختلاف جذب برای حد واسط حداکثر اختلاف را داشته باشند. به منظور تعیین جفت طول موج مناسب، طیف محلولهایی از ۱۰۰ میکرومولار حد واسط و آنتی اکسیدان به طور جداگانه رسم شدند. سپس جفت طول موجهای مختلفی روی طیف آنتی اکسیدان انتخاب گردید به طوری که شرط مربوط به روش در آنها صادق باشد. در جفت طول موجهای انتخاب شده، طول موجهای ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر به عنوان مقادیر بهینه انتخاب گردیدند. موقعیت طول موجهای مربوطه در شکل (۳) نشان داده شده است.

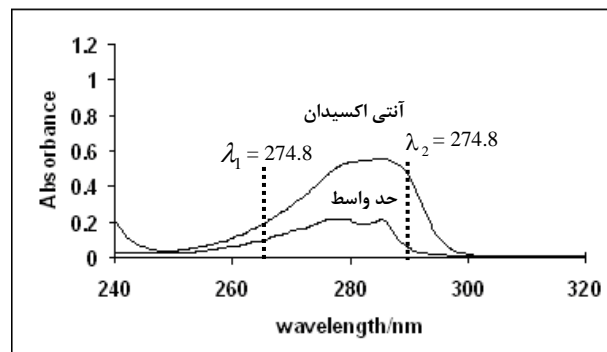
۳-۲- بررسی ارتباط خطی جذب- غلظت

به منظور استفاده از روش HPSAM، وجود یک ارتباط خطی بین جذب و غلظت در زوج طول موج بهینه شده ضروری است. به منظور تأیید این ارتباط، دو دسته از منحنی‌های کالیبراسیون ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل که به عنوان آنالیت در نظر گرفته شده است در طول موجهای ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر مورد بررسی قرار گرفتند. این منحنی‌ها شامل منحنی کالیبراسیون ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل (شکل ۴) و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246 (شکل ۵) می‌باشند. نتایج شکل های ۴ و ۵ وجود ارتباط خطی بین جذب و غلظت را در دامنه غلظتی ۰/۴-۸۰/۰ میکرو مولار برای ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل به تنهایی و همچنین در حضور آنتی اکسیدان به عنوان گونه مزاحم با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹۹ تأیید می‌کند. از آنجا که طول نقطه H وابسته به غلظت آنالیت (حد واسط) و عرض آن به غلظت مزاحم (آنتی اکسیدان) وابسته است، شکل ۵ در ظاهر اولیه نشان می‌دهد اندازه گیری این دو گونه به روش HPSAM کاملاً امکان پذیر می‌باشد. حد تشخیص اندازه گیری برای این دو گونه ۰/۴ میکرو مولار به دست آمده است. بر اساس فرضیه حاکم بر افزایش استاندارد نقطه H، طول نقطه H وابسته به غلظت آنالیت (حد واسط) و عرض آن به غلظت مزاحم (آنتی اکسیدان) وابسته است.

(۱۰۰mmol) ماده حد واسط ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در شش مرحله طی مدت یک ساعت به درون راکتور افزوده شد. به منظور کامل شدن واکنش اجازه داده شد که سیستم به مدت یک ساعت دیگر در همان دما و در شرایط رفلاکس به هم بخورد. به منظور استحصال محصول خالص محتویات بالن را سرد کرده و از صافی شیشه‌ای عبور داده شد. مایع صاف شده طی دو مرحله و هر بار با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون قرار گرفت تا رطوبت محصول به طور کامل از آن خارج شود و محصول کاملاً خشک به دست آید. سپس محصول به دست آمده، آسیاب شده و از الک مش ۱۰۰ گذرانده شد. محصول خالص و خشک به صورت پودر سفید متمایل به کرم رنگ با راندامان ۹۹/۶ درصد، خلوص ۹۸/۱۱ درصد و نقطه ذوب ۱۳۰-۱۲۸ درجه سانتی‌گراد به دست آمد [۲۵].

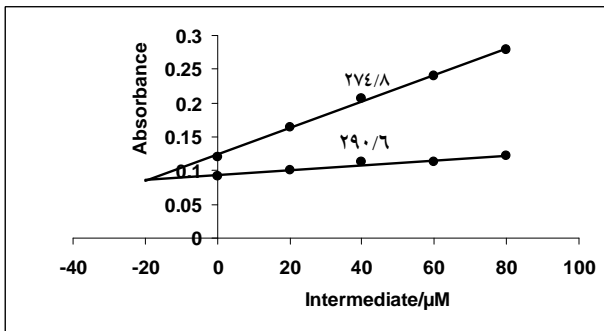
۳-۲- بحث و نتایج

در شکل (۳) طیفهای اسپکتروفوتومتری مربوط به ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل و آنتی اکسیدان A.O.2246 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مذکور ملاحظه می‌شود، طیفهای دو گونه به دلیل شباهت ساختاری با یکدیگر همپوشانی داشته و امکان اندازه‌گیری هر یک در حضور گونه دیگر با روشهای معمول وجود ندارد.

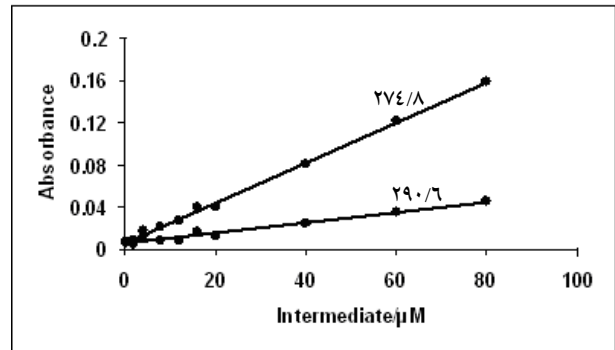


شکل ۳- طیفهای خالص ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل و آنتی اکسیدان A.O.2246 و زوج طول موج انتخاب شده روی آنها در حلال n-هگزان. شرایط آزمایش: ۱۰۰ میکرومولار ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل، ۱۰۰ میکرومولار آنتی اکسیدان A.O.2246 (خطوط نقطه چین زوج طول موجهای بهینه جهت اندازه‌گیری حد واسط در حضور آنتی اکسیدان می‌باشد).

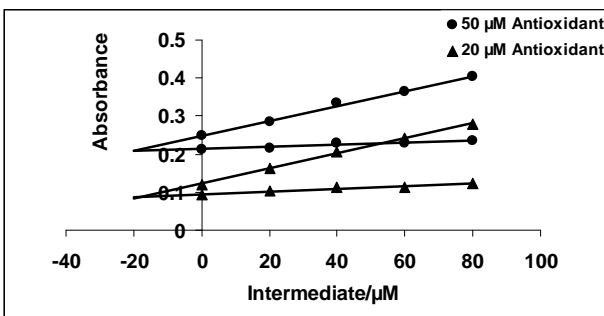
در ادامه هدف اندازه گیری حد واسط ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان به روش افزایش استاندارد نقطه H می‌باشد. همان‌طور که قبلاً اشاره شده است، روش مذکور قادر است به طور همزمان اثر ماتریکس



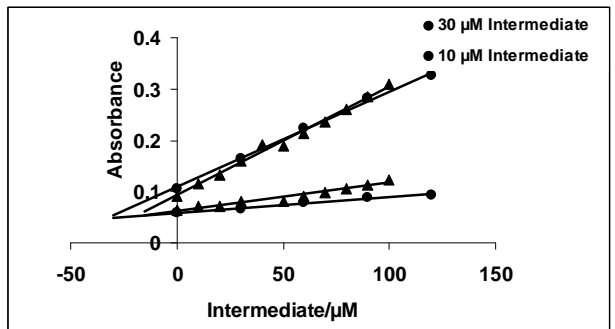
شکل ۵- منحنی‌های کالیبراسیون ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در زوج طول موج‌های ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر در حضور گونه آنتی اکسیدان (غلظت حدواسط و آنتی اکسیدان ۲۰/۰ میکرومولار می‌باشد).



شکل ۴- منحنی‌های کالیبراسیون ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در زوج طول موج‌های ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر.



شکل ۷- منحنی‌های افزایش استاندارد نقاط H در غلظت ثابت حد واسط ۲۰/۰ میکرومولار) و غلظت‌های متفاوت آنتی اکسیدان در زوج طول موج‌های ۲۹۰/۶ و ۲۷۴/۸ نانومتر.



شکل ۶- منحنی‌های افزایش استاندارد نقاط H در غلظت ثابت آنتی اکسیدان ۱۰/۰ میکرومولار) و غلظت‌های متفاوت ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در زوج طول موج‌های ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر.

از حد واسط و آنتی اکسیدان تهیه گردید و روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری غلظت حد واسط در این مخلوط‌ها بکار گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی که در جدول (۱) آورده شده است، نشانگر توانایی موفق آمیز روش HPSAM برای اندازه‌گیری ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246 می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در کار حاضر از روش ساده و ارزان قیمت اسپکتروفوتومتری جذبی ماوراء بنفش/ مرئی جهت اندازه‌گیری حد واسط در حضور آنتی اکسیدان استفاده شده است. با توجه به اهمیت آنتی اکسیدان‌ها و همچنین اهمیت ردیابی سنتز و بررسی‌های سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش تولید آنتی اکسیدان A.O.2246 از حد واسط ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل به اندازه‌گیری این دو گونه به صورت همزمان بسیار مهم است.

برای این منظور دو دسته از منحنی‌های افزایش استاندارد در غلظت‌های متفاوت حد واسط (غلظت ثابت آنتی اکسیدان) (شکل ۶) و همچنین منحنی‌های افزایش استاندارد در غلظت‌های متفاوت آنتی اکسیدان (غلظت ثابت حد واسط) (شکل ۷) مورد بررسی قرار گرفتند. این دو منحنی تعیین غلظت‌های استاندارد ساختگی و تغییر منحنی را با توجه به این غلظت‌ها مشخص می‌کند. شکل ۶ نشان می‌دهد در غلظت‌های متفاوت حد واسط (۱۰ و ۳۰ میکرومولار) طول نقطه H تغییر کرده و این غلظت‌ها را کاملاً نشان می‌دهد. شکل ۷ با توجه به غلظت‌های متفاوت آنتی اکسیدان ساختگی (۲۰ و ۵۰ میکرومولار) عرض نقطه H تغییر کرده و جذبی را نشان می‌دهد که با توجه به منحنی استاندارد مربوطه به این غلظت‌ها ارتباط پیدا می‌کند.

۳-۳- کاربرد روش

به منظور مطالعه توانایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری حد واسط ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246 مخلوط‌های دوتایی

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه گیری حد واسط ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246

خطای نسبی (%)	حد واسط محاسبه شده (μM)	مقدار مورد انتظار (μM)		معادله منحنی های افزایش استاندارد	نمونه
		آنتی اکسیدان	حد واسط		
۶/۰	۹/۴	۱۰	۱۰	$y = 0.0018x + 0.0644$ $y = 0.0001x + 0.0446$	A
۷/۵	۱۸/۵	۲۰	۲۰	$y = 0.002x + 0.1235$ $y = 0.0004x + 0.0939$	B
۵/۰	۲۱/۰	۵۰	۲۰	$y = 0.002x + 0.249$ $y = 0.0003x + 0.2132$	C
۵/۳	۳۱/۶	۱۰	۳۰	$y = 0.0019x + 0.1094$ $y = 0.0003x + 0.0588$	D
۶/۲	۶۳/۷	۱۰	۶۰	$y = 0.0019x + 0.1611$ $y = 0.0003x + 0.0591$	E
۶/۰	۹/۴	۵۰	۱۰	$y = 0.0034x + 0.2173$ $y = 0.0001x + 0.2019$	F

and Environmentally Benign Synthesis of Salicylic Aldehydes.”; Appl. Catal. 1987, 34, 341.

- [8]. Merger, F.; Nestler, G. “Alkylation of Hydroquinone with Methyl tert-butylether and Tert-butanol.”; Ger. Patent 2,740,590, 1979.
- [9]. Haubold, F.; Seiffarth, K.; Gladigau, U.; Ger. Patent, 227960, 1985.
- [10]. Santacesaria, E.; Silvani, R.; Wilkinson, P.; Carra, S. “Alkylation of *p*-Cresol with Isobutene Catalyzed by Cation-Exchange Resins: a Kinetic Study.”; Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 541.
- [11]. Macho, V.; Kavala, M.; Matsukova, M.; Holuik, J. “The Oxidative Dehydrogenation of Methylsbutyrate to Methylmetaacrilate.”; J. Ropu. Uhlie. 1981, 23, 26.
- [12]. Yadav, G. D.; Pujari, A. A.; Joshi, A. V. “Alkylation of Hydroquinone with Methyl-tert-butyl-ether and Tert-butanol.”; Green Chemistry 1999, 269.
- [13]. Hart, H.; Haglund, E. A. “*o*-*t*-Butylphenol.”; J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1966.
- [14]. Bieniek, G. E. “Simultaneous Determination of Phenol, Cresol, Xylenol Isomers and Naphthols in Urine by Capillary Gas Chromatography.”; J. Chromatogr., B, 1996, 682, 167-172.
- [15]. Smet, R. D.; David, F.; Sandra, P.; Van Kaer, J.; Lesaffer, G.; Dhondt, A.; Lameire, N.; Vanholder, R. “A Sensitive HPLC Method for the Quantification of Free and Total *p*-Cresol in Patients with Chronic Renal Failure.”; Clin. Chim. Acta, 1998, 278, 1-21.
- [16]. Fung, Y. S.; Long, Y. H. “Determination of Phenols in Soil by Supercritical Fluid Extraction–Capillary Electrochromatography.”; J. Chromatogr. A 2001, 907, 301-311.
- [17]. Asan, A.; Isildak, I. “Determination of Major Phenolic Compounds in Water by Reversed-Phase Liquid Chromatography

به دلیل همپوشانی شدید طیفی بین دو گونه مذکور، روش HPSAM در جفت طول موج ۲۷۴/۸ و ۲۹۰/۶ نانومتر به عنوان مقادیر بهینه در اندازه گیری حد واسط در حضور آنتی اکسیدان به عنوان گونه مزاحم انتخاب شده است.

نتایج این تحقیق نشان داد که روش افزایش استاندارد نقطه H می تواند در تعیین غلظت حد واسط ۲- ترشیو بوتیل-۴- متیل فنل در حضور آنتی اکسیدان A.O.2246 بسیار موثر باشد.

مراجع

- [1]. Gurvich, Y. A.; Grinberg, A. A. “Method of Producing 2,2'-Methylenebis (4,6-dialkylphenols).”; U.S. Patent 4,087469, 1978.
- [2]. Takeshita, A.; Masaki, S.; Fujii, T.; Tokumaru, T.; Muyakami, A. “Method for Producing Hydroxy-Containing Alkylated Aromatic Compounds.”; U.S. Patent 4,912,264, 1990.
- [3]. Lokander, M.; Stenberg, B; Sarden, R. “A Novel Method for Determination of the Concentration of Active Antioxidant in Stored HTPB-Based Composite Propellants.”; Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1998, 32, 272.
- [4]. Gonzalez, V. “Thermo-Oxidation of Elastomers by Differential Scanning Calorimetry.”; Rubber Chem. Technol. 1981, 54, 134.
- [5]. Beck, W. H. “Pyrolysis Studies of Polymeric Materials Used as Binders in Composite Propellants: A review.”; Combustion and Flame 1987, 70, 171.
- [6]. Chhabra, J. S.; Athar, J.; Agrawal, J. P.; Singh, H. “Comparative Study of Various Antioxidants for HTPB Prepolymer.”; Rubber and Composite Processing and Applications 1993, 20, 305.
- [7]. Cunill, F.; Tajero, J.; Izquierdo, J. F. “Trialkylamine Controlled Phenol–Formaldehyde Reaction over Clay Catalysts: Selective

- [22]. Reig, F. B.; Falco, P. C.; Cabeza, A. S.; Hernandez, R. H.; Legua, C. M. "Development of the H-point Standard-Additions Method for Ultraviolet-Visible Spectroscopic Kinetic Analysis of Two-Component Systems."; *Anal. Chem.* 1991, 63(21), 2424-2429.
- [23]. Falco, P. C.; Reig, F. B.; Hernandez, R. H.; Cabeza, A. S. "Development of the H-point Standard Additions Method for Coupled Liquid Chromatography and UV-Visible Spectrophotometry."; *Anal. Chim. Acta*, 1992, 257(1), 89-98.
- [24]. Reig, P. C.; Falco, P. C.; Andres, J. V. "Development of the H-point Standard Additions Method for the Use of Spectrofluorometry and Synchronous Spectrofluorometry."; *Analyst* 1994, 119(9), 21213-2128.
- [۲۵]. فارغی علمداری، رضا؛ ذکری، نگار "بهینه سازی فرآیند سنتز آنتی اکسیدان A.O.2246 و حد واسط فنلی آن" نشریه علمی پژوهشی مواد پیرانرژی، سال ۴، شماره ۷، ۶۵-۷۵، تابستان ۸۸.
- after Pre-Column Derivatization with Benzoyl Chloride."; *J. Chromatogr. A* 2003, 988, 145-149.
- [18]. Campbell, R. H.; Wise, R. W. "Determination of Some Mixed Phenolic Antioxidants in Polyethylene."; *J. Chromatogr. A* 1963, 12, 178-182.
- [19]. Lichtenthaler, R. G.; Ranfelt, F. "Determination of Antioxidants and their Transformation Products in Polyethylene by High-Performance Liquid Chromatography."; *J. Chromatogr. A* 1978, 149, 553-560.
- [20]. Zamarreño, M. M. D.; Pérez, A. S.; Maza, I. G.; Méndez, J. H. "Micellar Electrokinetic Chromatography with Bis(2-ethylhexyl) Sodium Sulfosuccinate Vesicles: Determination of Synthetic Food Antioxidants "; *J. Chromatogr. A* 2000, 871, 403-414.
- [21]. Saxberg, B. E. H.; Kowalski, B. R. "Generalized Standard Addition Method."; *Anal. Chem.* 1979, 51(7), 1031-1038.