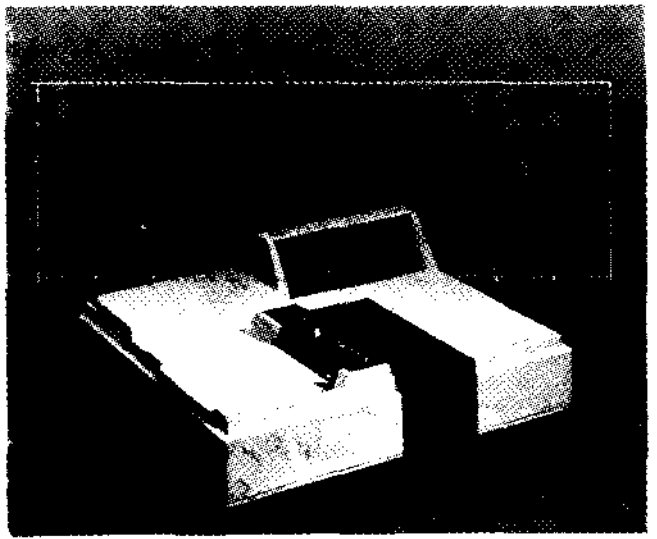


# نگرشی بر روشهای تجزیه طیف بینی مادون قرمز و کاربرد آنها برای شناسائی پلیمرها



An Overview on Spectroscopic Methods (IR) and their Applications on the Identification of Polymers.

تألیف: آقای عبدالرسول ارومیهانی - خانم فریبا نهجیری

واژه‌های کلیدی:

طیف بینی پلیمر، مادون قرمز، کاربرد، تهیه نمونه، کل بازنایش تضعیف شده

طیف بینی یکی از مناسبترین روشها برای مطالعه ساختار اتمی و مولکولی است که به طور وسیع در تجزیه نمونه‌های شیمیایی کاربرد دارد. در طیف بینی، تابش الکترومغناطیسی و برهم کنش آن با ماده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. تابش الکترومغناطیسی نوعی انرژی است که از درون فضا با سرعتی بینهایت زیاد عبور می‌کند، شکلهای متعددی به خود می‌گیرد که نور و تابش حرارتی ساده‌ترین شکل قابل تشخیص آن هستند و شکلهایی که کمتر واضح هستند عبارت‌اند از تابشهای اشعه ایکس، ماورای بنفش، میکروویو و رادیویی. امواج الکترومغناطیسی دارای خاصیت دوگانه موجی و ذره‌ای هستند (۱).

خواص موجی: تابش الکترومغناطیسی از یک میدان الکتریکی متناوب (سینوسی) و یک میدان مغناطیسی متناوب عمود برهم تشکیل شده است. خواص موجی تابش می‌تواند توسط بردارهای الکتریکی و مغناطیسی نشان داده شود (شکل ۱) دو بردار، سینوسی‌اند و عمود بر جهت انتشار موج می‌باشند (۱).

خواص ذره‌ای: تابش الکترومغناطیسی را می‌توان به صورت بسته‌های انرژی به نام فوتون در نظر گرفت که رابطه انرژی هر فوتون با

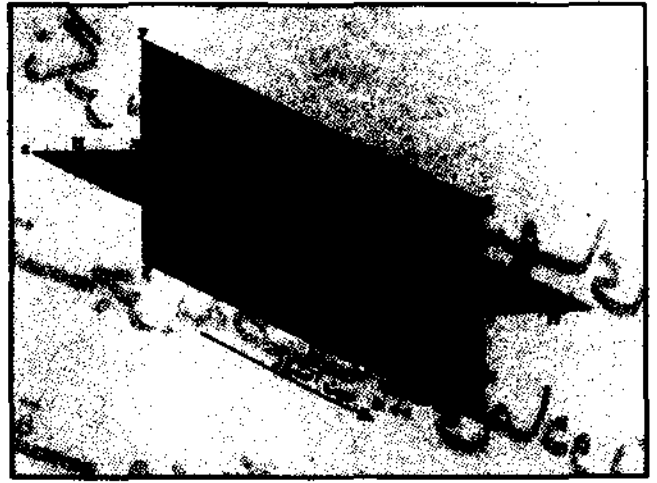
یکی از بهترین و مناسبترین روشها برای مطالعه ساختار اتمی و مولکولی طیف بینی است. در طیف بینی تابش الکترومغناطیسی و برهم کنش آن با ماده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. طیف الکترومغناطیسی گسترده وسیعی از طول موجها یا انرژیها را دربرمی‌گیرد. نواحی مختلف امواج الکترومغناطیسی برای کاربردهای مختلف تجزیه‌ای به کار می‌روند. در این مقاله به کاربردهای روشهای طیف بینی در تجزیه پلیمرها، به خصوص روش مادون قرمز، اشاره می‌شود. روشهای طیف بینی به طور گسترده در به دست آوردن اطلاعات کلیدی برای شناسایی، تعیین مقدار، مکانیسم واکنش، ساختار مولکولی، خواص فیزیکی و شیمیایی و پایداری مواد پلیمری به کار می‌روند. به عنوان مثال روشهای مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته برای مطالعه خواص مولکولی پلیمرها و کوپلیمرها و شناسایی و تعیین مشخصات مواد پلیمری به کار می‌روند. یکی از بهترین روشها برای شناسایی مواد پلیمری طیف بینی مادون قرمز است. در این مقاله راجع به چگونگی تهیه نمونه مناسب از مواد پلیمری مختلف مانند لاستیکها، پلاستیکها و مواد کامپوزیت برای کار با دستگاه مادون قرمز و چگونگی تفسیر طیف حاصل بحث خواهد شد. در ضمن موارد کاربرد طیف بینی مادون قرمز بررسی می‌شود.

Key Words:

Polymer spectroscopy, Infra-red, Application, Sample preparation, Attenuated total reflection.

## طیف الکترومغناطیس

طیف الکترومغناطیسی گستره وسیعی از طول موجها یا انرژیها را دربرمیگیرد. در شکل ۲ نواحی مختلف امواج الکترومغناطیسی که برای کاربردهای تجزیه‌ای به کار می‌روند و نام روشهای مربوط به این موارد کاربرد نشان داده شده است. انتقالهای اتمی یا مولکولی در اثر جذب یا نشر تابش در هر ناحیه نیز نشان داده شده‌اند.



### برهم کنش تابش الکترومغناطیسی با ماده

نوری که در خلأ حرکت می‌کند اگر در سر راه خود به بخشی از ماده برخورد کند با اتمها یا مولکولهای ماده برهم کنش داده و یک یا چند حالت از حالتهاى زیر ممکن است روی دهد:

— نور جذب ماده شود

— نور از ماده عبور کند

— نور از ماده منعکس شود

— نور توسط ماده پراکنده شود

— نور توسط ماده قطبیده شود

در این قسمت حالت جذب نور توسط ماده مورد بحث قرار می‌گیرد.

### جذب تابش

وقتی که تابش از یک لایه شفاف جامد، مایع یا گاز عبور کنند، فرکانسهای مشخصی ممکن است حذف شوند، این عمل توسط فرآیندی

شکل ۱. بردار الکتریکی E و بردار مغناطیسی H مربوط به یک موج الکترومغناطیسی قطبیده مسطح با طول موج  $\lambda$  و دامنه A (۱).

فرکانس آن بوسیله رابطه پلانک مشخص می‌شود:

$$E = h\nu$$

درضمن رابطه بین فرکانس نور با طول موج آن، انرژی با طول موج و عدد موجی با طول موج به این ترتیب است:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{و} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad E = h\nu$$

در این معادله‌ها E انرژی فوتون، h ثابت پلانک  $6.626 \times 10^{-27}$ ،  $\nu$  فرکانس، c سرعت نور در خلأ،  $\lambda$  طول موج و  $\bar{\nu}$  عدد موجی است.

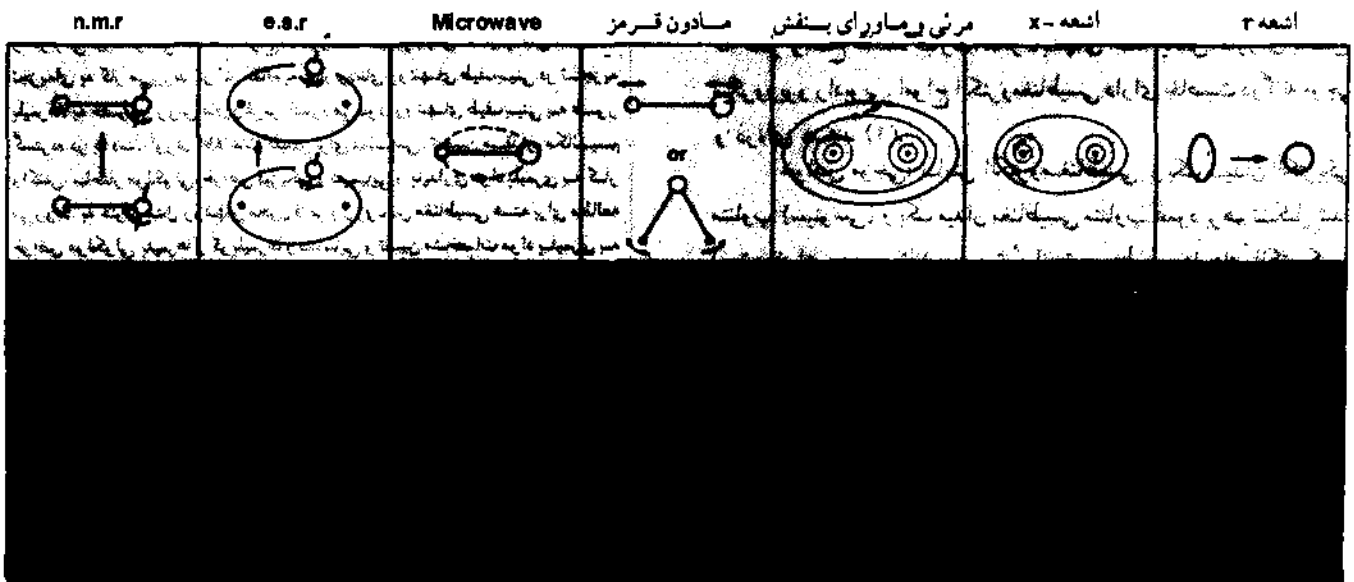
تغییر اسپین

تغییر جهت

تغییر وضعیت

تغییر در توزیع الکترون

نوآرایی هسته‌ای



شکل ۲. نواحی گوناگون طیف الکترومغناطیس (۲).

جذب اتمی:

هنگامی که اشعه ماورای بنفش یا مرئی از محیطی که حاوی ذرات تک اتمی است بگذرد تنها چند فرکانس مشخص از این تابش توسط اتمها جذب می شود. دلیل این امر محدود بودن تعداد انتقالات مجاز الکترونی در اتمهاست. برانگیختن در اتمها تنها با یک فرایند الکترونی روی می دهد که در آن یک یا چند الکترون به سطوح بالاتر انرژی انتقال می یابند.

برای سدیم انتقال الکترونی آخرین لایه از ۳S به ۳P صورت می گیرد که عدد موجی مربوط  $1.697 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  است. در نتیجه طیف جذبی بخار سدیم یک پیک مشخص جذبی در ناحیه ۵۸۹/۳ nm دارد. در این طیف چندین خط جذبی نازک و ضعیف مربوط به دیگر انتقالات مجاز الکترونی هم دیده می شوند. انرژی تابش مرئی و ماورای بنفش آن قدر است که تنها می تواند خارجی ترین الکترونها را اتم را انتقال دهد. برای انتقال الکترونها داخلی اتم باید از تابشهای با انرژی خیلی بیشتر مانند اشعه ایکس استفاده کرد.

جذب مولکولی:

جذب نور توسط مولکولهای چند اتمی به خصوص در حالت جامد فرایندی به مراتب پیچیده تر از جذب اتمی است، چرا که در این حالت تعداد حالات انرژی خیلی بیشتر هستند. انرژی کل یک مولکول عبارت است از:

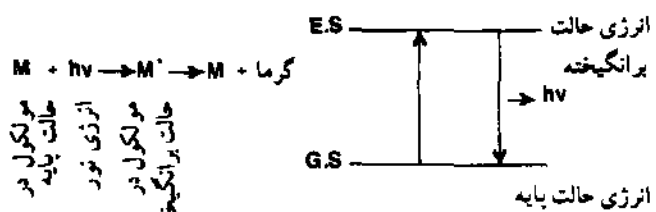
$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

در این معادله، E، انرژی کل مولکول؛  $E_{\text{elec}}$ ، انرژی الکترونی مولکول؛  $E_{\text{vib}}$ ، انرژی نوسانی اتمهای مولکولی نسبت به یکدیگر و  $E_{\text{rot}}$ ، انرژی چرخشی مولکول حول مرکز ثقل آن است.

برای هر سطح انرژی الکترونی چندین حالت ممکن نوسانی وجود دارد و همین طور برای هر یک از این حالات نوسانی چندین حالت چرخشی موجود است. بنابراین می بینیم که تعداد انتقالات ممکن در مولکولها به مراتب بیشتر از انتقالات مجاز در اتمهاست.

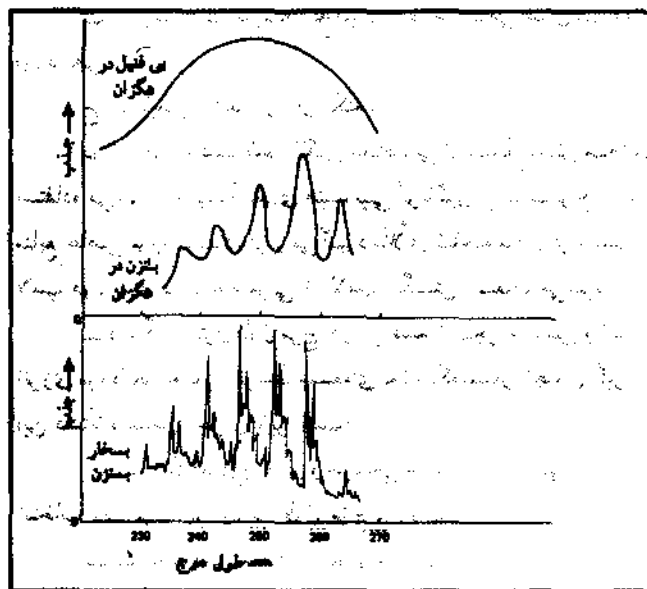
مقدار انرژی لازم برای اینکه انتقالی مجاز از یک سطح انرژی الکترونی به سطح دیگر انرژی الکترونی داشته باشیم بیشتر از مقدار انرژی است که برای انتقال از یک سطح انرژی نوسانی به سطح دیگر انرژی نوسانی یا انتقال از یک سطح انرژی چرخشی به سطح دیگر انرژی چرخشی لازم است. برای اینکه بتوانیم از یک سطح انرژی الکترونی به سطح دیگر انرژی الکترونی یک انتقال مجاز داشته باشیم نوری که به مولکول تابیده می شود باید در ناحیه ماورای بنفش و مرئی طیف الکترومغناطیسی باشد. برای انتقالات نوسانی و چرخشی هم به ترتیب از تابشهای مادون قرمز و میکروویو استفاده می شود که این تابشها از انرژی لازم برای این انتقالات برخوردارند.

به نام جذب صورت می گیرد. در این حالت انرژی الکترومغناطیسی جذب اتمها یا مولکولهای یک ماده شیمیایی می شود که باعث برانگیخته شدن آنها از حالت انرژی خود (پایه) به حالتهای انرژی بالاتر می گردد (شکل ۳). مولکولها یا اتمهای برانگیخته عمر نسبتاً کوتاهی دارند و معمولاً پس از مدت زمانی در حدود  $10^{-8}$  ثانیه دوباره به حالت پایه برمی گردند و در حال برگشت مقدار انرژی جذب شده دوباره به یکی از صورتهای گرما، واکشش فوتوشیمیایی و نشری (به صورت فسفرسانس و فلورسانس) در سیستم ظاهر می شود.



شکل ۳. جذب تابش توسط مولکول M و انتقال از حالت پایه به حالت برانگیخته، سپس آسایش به حالت پایه و تولید گرما.

اتمها، مولکولها یا یونهای جسم جاذب نور هر یک تعداد محدودی سطوح انرژی کوانتیده دارند. برای اینکه جذب نور صورت گیرد، انرژی فوتونها باید برابر با تفاوت انرژی حالت پایه و انرژی یکی از حالات برانگیخته باشد. از آنجا که این تفاوت انرژیها ویژه هر جسم است، لذا طیف جذبی هر جسم هم خصوصیات مخصوص به خود دارد. طیف جذبی هر ترکیب از رسم میزان جذب فیهت به طول موج بدست می آید، یک نمونه طیف جذبی در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۴. طیفهای جذبی (۱).

به طور کلی دو نوع طیف جذبی را می توان از هم جدا ساخت، یکی جذب اتمی و دیگری جذب مولکولی.

$$E_{\text{shc}} > E_{\text{cb}} > E_{\text{rot}}$$

UV/Vis IR Micro wave

برخلاف طیف جذبی اتمی که شامل یک سری از خطوط کاملاً مشخص و تیز است. طیف جذبی مولکولی غالباً شامل یک سری نوارهای پهن شامل ناحیه گسترده‌ای از طول موجهاست، هر یک از این نوارهای پهن خود شامل دهها پیک ریزتر و باریکتر می‌باشند که اگر دستگاه حساس و دقیق در دسترس باشد می‌توان آنها را از هم تفکیک کرد.<sup>(۱)</sup>

موارد کمی جذب

اصولی که در مورد جذب تابش به کار می‌روند در تمام طول موجها از اشعه ایکس گرفته تا امواج رادیویی کاربرد دارند. اندازه‌گیری جذب شامل تعیین کم شدن انرژی تابش در اثر عبور آن از یک محیط جذب کننده می‌باشد.

قانون بیر Beer's Law

اگر یک پرتو تابشی تکفام از نمونه‌ای که شامل یک ترکیب جذب کننده است بگذرد با جذب انرژی توسط ذرات نمونه، توان پرتو تابش کم می‌شود. این کم شدن توان به غلظت نمونه و طول مسافتی که نور در نمونه طی می‌کند و ماهیت شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد. این ارتباط توسط قانون بیر بیان می‌شود. رابطه بین غلظت، طول مسیر و مقدار جذب نمونه به صورت زیر بیان می‌شود:

$$A = \epsilon CL$$

در این معادله A مقدار جذب (absorbance)،  $\epsilon$  ضریب جذب مولی، C غلظت (مولی) و L مسیر بر حسب سانتیمتر است.

رابطه بین مقدار جذب نمونه و توان پرتو ورودی و خروجی به صورت زیر است:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon CL$$

در این معادلات  $I_0$  توان پرتوی ورودی و I، توان پرتوی خروجی است. عبارت  $I/I_0$  نشان دهنده نسبت توان پرتوی خروجی به توان پرتوی ورودی است که به آن مقدار عبور (transmittance) گویند و آن را با علامت T نشان می‌دهند.

T را بر حسب درصد بیان می‌کنند، رابطه بین جذب و عبور به ترتیب زیر به دست می‌آید:

$$A = -\text{Log} T$$

$$A = \text{Log} \frac{1}{T}$$

$$= \text{Log} \frac{100}{\% T} = \text{Log} 100 - \text{Log} \% T$$

$$A = 2 - \text{Log} \% T$$

اندازه‌گیری جذب

از آنجا که اندازه‌گیری I و  $I_0$  در آزمایشگاه به راحتی امکان پذیر نیست لذا قانون بیر را نمی‌توان مستقیماً برای تجزیه شیمیایی مورد استفاده قرار داد. علت این است که نمونه مورد نظر را باید در یک ظرف ریخت و بعد مقدار جذب را اندازه گرفت، بنابراین پرتوی ورودی با دیواره‌های ظرف بر هم کنش کرده علاوه بر اینکه در اثر انعکاس مقداری از توان پرتو کاسته می‌شود دیواره‌های ظرف نیز ممکن است مقداری از تابش را جذب کنند. در داخل محلول نیز ممکن است مقداری از توان پرتو در اثر برخورد با مولکولهای بزرگ و یا ناهمگنی محیط کاسته شود. برای اینکه این برهم کنشهای اضافی در اندازه‌گیری مقدار تابش جذب شده توسط نمونه اثر نداشته باشد، توان پرتوی که از نمونه عبور می‌کند با توان پرتوی مقایسه می‌شود که از یک ظرف مشابه حاوی محلول شاهد (blank)، که معمولاً حلال مورد استفاده است، عبور می‌کند.

در این حالت جذب با یک تقریب بسیار خوبی از معادله زیر به دست می‌آید:<sup>(۱)</sup>

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad \begin{array}{l} \text{شاهد} \\ \text{نمونه} \end{array}$$

اجزای تشکیل دهنده دستگاههای طیف بینی

قسمتهای اصلی یک دستگاه طیف بینی عبارتند از:

- منبع تابش، وسیله کنترل طول موج، محل قرار گرفتن نمونه، وسیله آشکارساز، قسمتهای الکترونیکی و نمایش دهنده نتایج.
- منبع تابش که باید دارای مشخصات زیر باشد:
- الف — تولید پرتو با توان کافی جهت اندازه‌گیری
- ب — تولید تابش پیوسته (که طیف آن شامل تمامی طول موجهای مورد نظر باشد).

ج — پایدار باشد (نوسان نکند).

در نواحی مختلف طیف الکترومغناطیسی از منابع تابش مختلفی استفاده می‌شود، در دستگاههای طیف بینی گوناگون بر حسب نوع کاربرد، منابع خاصی مورد استفاده قرار می‌گیرد مثلاً در ناحیه ماورای بنفش از لامپ دوتریم و در ناحیه مرئی از لامپ تنگستن استفاده می‌شود.

— دستگاه کنترل طول موج. در این قسمت تجزیه تابش و انتقال انرژی مورد نظر به نمونه توسط وسیله‌ای به نام تکفامساز انجام می‌گیرد که این دستگاه شامل اجزای زیر است:

- الف — شکافهای ورودی و خروجی جهت کنترل توان تابش و انتخاب یک نوار محدود از طول موج مورد نظر.
- ب — عدسیهای موازی‌کننده و متمرکزکننده.
- ج — آینههای انعکاسی ساده و مقعر.

د — ابزار تجزیه‌کننده تابش که از نوع صافسایها، منشورهایسا توریهاست که در حال حاضر در تمام دستگاههای مدرن از آنها استفاده می‌شود.

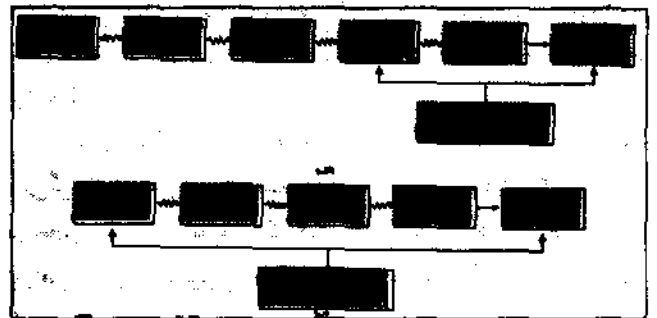
محل قرار گرفتن نمونه که در دستگاههای مختلف متفاوت است، مثلاً در دستگاههای طیف - نورسنج ماورای بنفش لمرنی از سلولهای شیشه‌ای یا کوارتز استفاده می‌شود و در دستگاه مادون قرمز از سلولهای پتاسیم یا سدیم کلرید استفاده می‌گردد.

آشکارسازها ابزاری برای تبدیل انرژی نوری به علامتهای الکتریکی می‌باشند که پس از تقویت الکتریکی بر روی صفحه نمایش نشان داده می‌شود.

آشکارسازها انواع مختلفی هستند از جمله سلولهای فوتو، سلولهای فوتولتایی، لوله‌های فوتو تکثیر کننده، نیمه رساناها، سلولهای حرارتی و سلولهای فوتو الکتریک.

قسمتهای الکترونیکی که شامل سیستمهای تقویت کننده علامتهای الکتریکی، گالوانومتر یا صفحه رقمی، نمایانگر، ثبت و چاپگر، که بستگی به نوع دستگاه و امکانات آن دارد.

در شکل ۵، دو نمودار از طیف سنج جذبی برای کار در نواحی مختلف طیف الکترومغناطیس نمایش داده شده است. در این نمودارها نحوه ارتباط قسمتهای مختلف دستگاه با یکدیگر نیز نشان داده شده است.



شکل ۵. نمودار نمونه‌ای از طیف‌سنج جذبی برای کاربرد در نواحی (الف) زیر قرمز، فرابنفش و مرئی که نور سفید به عنوان منبع تابش است، (ب) ریز موج و فرکانس رادیویی که فرکانس منبع تابش را می‌توان در فاصله‌ای از فرکانسها تغییر داد (۲).

### کاربرد روشهای طیف بینی در شناسایی مواد پلیمری

روشهای طیف بینی به طور گسترده در دست آوردن اطلاعات کلیدی در شناسایی، تعیین مقدار، مکانیسم واکنش، ساختار مولکولی، خواص فیزیکی و شیمیایی و پایداری مواد پلیمری و به طور کلی در حل مسائل آزمایشگاهی و پژوهشی به کار می‌روند.

در دهه اخیر روشهای طیف بینی پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. با توسعه و ساخت دستگاههای مدرن ادغام چند دستگاه در یکدیگر، به کار بردن روشهای جدید و تکنیکهایی، که قادر به انجام کارهای معمولی، خودکار، پیوسته می‌باشند و سرانجام کاربرد تکنیکهای کامپیوتری در دستگاهها، به دست آوردن اطلاعات بیشتر و نتایج مطلوبتر در زمانی کوتاهتر امکان پذیر شده است. کتب و مقالات زیادی در مجلات علمی در زمینه تجزیه مواد پلیمری چاپ شده و می‌شود، که در آنها اطلاعات زیادی

چه از نظر کاربرد تکنیکهای پیشرفته و چه از نظر اندازه گیری ترکیبات پیچیده به روشهای طیف بینی آمده است. در اینجا به عنوان نمونه به چند مورد از کاربردهای روشهای طیف بینی در تجزیه پلیمرها اشاره می‌شود:

### کاربرد روشهای

$C^{13}$  NMR, (infra-red) IR برای

مطالعه خواص مولکولی پلیمرها و کوبلیمرها [3].

کاربرد روشهای MS, NMR, IR, (Mass Spectroscopy)

UV/Vis (ultraviolet/visible) برای تعیین نوع و میزان افزودنیهای مانند پایدار کننده‌ها، ضد اکسندها و نرم کننده‌ها در پلیمرها و لاستیکها و همین طور کاربرد XRD (X-ray diffraction) برای تعیین نوع افزودنیهای معدنی مانند تالک، کائولن و رنگها [3].

کاربرد روشهای AES, (atomic emission spectroscopy)

GC-MS, (gas chromatography) SEM, (scanning electron microscopy)

UV/Vis, NMR, IR, X-ray در تجزیه لاستیکهای خام و پخته مانند تعیین مقدار دوده، پرکننده‌ها، نرم کننده‌ها، ضد اکسندها و تسریع کننده‌های ولکانیده [3].

یکی از بهترین روشها برای شناسایی و تعیین مشخصات مواد پلیمری طیف بینی مادون قرمز است. در زیر به بررسی طیف بینی مادون قرمز می‌پردازیم.

### طیف بینی مادون قرمز

مواد آلی و بسیاری از مواد معدنی طیف جذبی در ناحیه مادون قرمز از خود نشان می‌دهند. این طیفها به طور وسیع در تجزیه کمی و کیفی مواد به کار می‌روند. این طیفها در تجزیه کیفی پلیمرها و مخلوطهای حاوی پلیمر ارزش زیادی دارند زیرا بررسی خواص و تعیین مشخصات این مواد با روشهای شیمیایی و فیزیکی دیگر اغلب دشوار است.

برای یک آزمایش کیفی با دستگاه IR، نمونه‌ای با ضخامت حدود ۰/۰۳ میلی‌متر (۰/۰۰۹ اینچ) اغلب مناسب است. اما از طریق بررسی طیف نمونه هم می‌توان فهمید که آیا ضخامتهای دیگر برای به دست آوردن طیف مناسبترند یا خیر.

برای حصول بهترین نتیجه باید از خالصترین نمونه ممکن طیف گرفته شود و در مورد یک نمونه مخلوط اگر راهی برای جدا کردن اجزاء وجود دارد حتماً این کار انجام گیرد، زیرا گرفتن طیف مخلوط در چنین حالتی کاری بیهوده است. اما ممکن است که ترکیبات پلیمری، جامدات یا مخلوطهای غیر محلول و سختی باشند که نمی‌توان بر روی آنها کار زیادی انجام داد به همین جهت اطلاعات زیادی در مورد آنها در دست نیست. در چنین حالتی کل نمونه مورد آزمایش قرار می‌گیرد و طیف حاصله غالباً تمامی پیکهای جذبی مربوط به اجزای گوناگون را دارا خواهد بود. بررسی چنین طیفی اغلب اطلاعات کافی برای تعیین مشخصات و ماهیت طبیعی حداقل برخی از اجزاء را فراهم کرده و حتی ممکن است راهی

برای جداسازی اجزاء پیشنهاد کند.

سلولها: از آنجایی که شیشه و کوارتز تقریباً همه طول موجهای مادون قرمز را جذب می کنند نمی توان از آنها به عنوان سلول برای طیفسنجی مادون قرمز و یا به عنوان منشور در قسمت تکفاساز دستگاه استفاده کرد. اغلب از نمکهای هالوژن دار مانند سدیم کلرید، پتاسیم برمید به عنوان سلول استفاده می شود. در مواقعی که حلال آب است یا اینکه در نمونه آب وجود دارد می توان از سلول نقره کلرید و یا سلولهایی که از برخی پلیمرها ساخته شده اند استفاده کرد. پنجره های سدیم کلرید یا پتاسیم کلرید پس از مدتی در اثر جذب رطوبت تیره می شوند که با پرداخت این پنجره ها با پودرهای جلا دهنده، آنها را می توان به حالت اول برگرداند. به دلیل تمایل حلالها برای جذب تابش مادون قرمز، سلولها در این ناحیه معمولاً خیلی تنگتر (۰/۱ تا ۱ میلیمتر) از سلولهای به کار گرفته شده در نواحی ماورای بنفش و مرئی هستند. مسیرهای نور در این ناحیه معمولاً نیاز به غلظتهای نمونه از ۰/۱ تا ۱۰ درصد دارند. اغلب با قرار دادن فاصله گیر در سلول می توان طول مسیر را تغییر داد. سلولهای با طول مسیر ثابت را می توان با یک سرنگ پر یا خالی کرد.

روشهای نمونه برداری: نمونه ای که به وسیله دستگاه مادون قرمز بررسی می شود، ممکن است به شکل گاز، محلول، مایع خالص، یا یک جامد معلق در یک ماتریس مناسب باشد.

نمونه های گازی: طیفهای یک مایع با نقطه جوش پایین یا یک گاز را می توان با منبسط کردن نمونه در داخل یک سلول تخلیه شده از هوا، به دست آورد. انواع مختلفی از سلولها با طول مسیرهایی در گستره چند سانتیمتر تا چند متر برای این منظور در دسترس هستند. طول مسیرهای بلندتر در سلولهای فشرده، با تعبیه سطوح درونی انعکاسی به این نحو به دست می آیند که پرتو نورانی قبل از خروج از سلول، چندین بار از داخل نمونه عبور می کند (۱).

محلولها: به کار گرفتن محلولهای رقیق در مطالعات مادون قرمز چندین حسن دارد که مهمترین آنها افزایش تکرارپذیری داده هاست. با انتخاب غلظت و طول سلول مناسب می توان شکل و ساختار نوارهای مهم را به طور واضح آشکار ساخت. اما اغلب نمی توان مایعی به عنوان حلال مناسب پیدا کرد که خود در ناحیه طیفی مورد نظر به شدت جذب نکند. علاوه بر این در برخی از موارد واکنش بین حلال و نمونه استفاده از روش محلول را غیر ممکن می کند. کربن تتراکلرید یک حلال عادی برای ناحیه  $4000 - 1330 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2/5$  تا  $7/5$  میکرون) است. کربن دی سولفید برای ناحیه  $1330 - 625 \text{ cm}^{-1}$  تا  $7/5$  تا  $16$  میکرون) مناسب است. این حلالها هر دو فرآز و سمی اند و باید در به کار بردن آنها دقت شود.

برای انحلال تعداد زیادی از ترکیبات آلی، حلالهای قطبی مورد نیازند؛ اما همان طور که می دانیم هر چته قطبیت ماده ای بیشتر باشد، جذب مادون قرمز آن نیز بیشتر خواهد بود. در نتیجه هیچ حلال قطبی وجود ندارد که در گستره های وسیعی از تابش مادون قرمز شفاف باشد. بعضی از

حلالها که می توانند در نواحی محدودی به کار گرفته شوند عبارت اند از کلروفرم، دیوکسان و دی متیل فرامید. باید دقت کرد که حلالها خشک باشند تا اینکه نوارهای جذبی قوی مربوط به آب حذف شوند و همچنین از خوردگی پنجره های سلولها جلوگیری شود. علاوه بر این، نمونه مورد آزمایش باید خشک باشد.

مایعات خالص: اگر مقدار نمونه کم باشد یا حلال مناسبی در دسترس نباشد، معمولاً طیفهای مایع خالص را به دست می آورند. در این حالت یک فیلم نازک از مایع خالص طول مسیر کوتاه مناسبی را برای تولید طیفی مورد قبول ایجاد می کند. معمولاً یک قطره از مایع خالص بین دو صفحه از نمک کوهی چنان فشرده می شود که لایه ای به ضخامت  $0.1$  میلیمتر یا کمتر به دست آید. سپس دو صفحه نمکی حاوی نمونه، در مسیر پرتو قرار داده می شوند. همچنین می توان به وسیله تبخیر حلال روی صفحه نمک یک لایه نازک از جسم روی صفحه نمک ایجاد کرد.

جامدات: جامداتی را که نمی توان در یک حلال شفاف نسبت به تابش مادون قرمز حل کرد، می توان در یک محیط مادی شفاف مناسب، که تشکیل یک مخلوط دوفازی به نام مل می دهند، معلق کرد. برای کسب طیفهای رضایتبخش باید اندازه ذرات جامع معلق کوچکتر از طول موج تابش باشد، در غیر این صورت بخش قابل توجهی از تابش در اثر پراکندگی تلف می شود.

برای تهیه نمونه جامد دو روش به کار می رود، در روش اول، ۲ تا ۵ میلی گرم از نمونه ریز آسیاب شده (اندازه ذرات کوچکتر از ۲ میکرون)، در حضور یک یا دو قطره از یک هیدروکربن نفتی سنگین نوجال (Nujol)، پارافین با وزن مولکولی زیاد) کاملاً ساییده می شود. اگر نوارهای جذبی مربوط به هیدروکربن مزاحمت ایجاد کنند، از یک پلیمر هالوژن دار به نام فلئورولوب (*Fluorolube*، هگزاکلرو بوتادی ان) می توان استفاده کرد. مل حاصل به صورت یک فیلم نازک بین دو صفحه مسطح نمکی بررسی می شود.

در روش دوم، یک میلی گرم یا مقدار کمتری از نمونه کاملاً آسیاب شده، با حدود ۱۰۰ میلی گرم پودر پتاسیم برمید خشک مخلوط می شود. مخلوط شدن در یک هاون چینی یا در یک آسیاب گلوله ای کوچک، انجام می گیرد. سپس مخلوط در یک قالب فلزی مخصوص در فشاری بین ۱۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ پوند بر اینچ مربع، فشرده می شود تا یک صفحه شفاف به دست آید. بهترین نتیجه زمانی به دست می آید که قرص در حلال ساخته شود تا بدین وسیله هوای محبوس شده حذف گردد. سپس این قرص برای بررسی در مسیر پرتو دستگاه قرار داده می شود. طیفهای حاصل اغلب نوارهایی در  $2/9$  و  $6/1$  میکرون ( $3448$  و  $1639 \text{ cm}^{-1}$ ) نشان می دهند، که مربوط به رطوبت جذب شده است (۱).

تهیه نمونه مواد پلیمری

برای تهیه نمونه مواد مونومری مشکل زیادی وجود ندارد، اما در

تهیه نمونه از رزینهای طبیعی و مصنوعی اغلب دچار اشکال می‌شود. روش تهیه نمونه بستگی به ماهیت فیزیکی ماده دارد و در بخشهای بعدی به نوع نمونه‌ای که برای هر یک از روشها مناسب است اشاره خواهد شد. در مورد رزینهایی که بلوری هستند (به عنوان مثال نابلون، پلی اتیلن ترفتالات و پلی پروپیلن، غالباً ساختار مولکولهای نمونه، هنگامی که در داخل طیف سنج قرار می‌گیرند، بر روی شدت نوارهای جذبی اثر می‌گذارد. اگر هدف اصلی بررسی و آزمایش، شناسایی کیفی یا نیمه کمی نمونه باشد، بهتر است که در صورت امکان، حالت فیزیکی اولیه نمونه را به وسیله روشهایی مثل حل کردن یا تحت شرایط حرارتی مناسب قرار دادن (به طور مثال، فشردن تحت حرارت) از بین برد، چون پس از تغییر حالت فیزیکی اولیه نمونه‌های مختلف از یک رزین خاص، بدون در نظر گرفتن چگونگی تهیه آن، حالت فیزیکی مشابه پیدا می‌کنند. در بخش بعدی به بررسی روشهای مختلف تهیه نمونه از مواد پلیمری می‌پردازیم.

تهیه فیلم از محلول نمونه و از لاتکسها

تهیه فیلم از محلول نمونه در بیشتر مواقع برای رزینهای انحلال پذیر و لاتکسها ترجیح داده می‌شود، چون نیاز به دستگاه خاصی ندارد و با کسب تجربه کافی فیلمهای نازک را به آسانی می‌توان تهیه کرد. در ضمن اگر بتوان رزین را به صورت محلول درآورد می‌توان پرکننده‌های آن را به وسیله صاف کردن یا سانتریفوژ از محلول جدا کرده و پس از آن فیلم را از محلول به دست آورد.

برای ایجاد فیلم بهتر می‌توان از حلالهای شناخته شده و مناسب برای رزینها استفاده کرد. به عنوان مثال تراهدرو فوران به هیچ وجه حلال مناسبی نیست زیرا محلول حاصل نقطه جوش بالایی دارد. از حلالهای بسیار فرار (به عنوان مثال: اتر، استون، متیلن کلرید) نیز بهتر است استفاده نشود زیرا به سرعت تبخیر می‌شوند که در نتیجه رطوبت هوا روی سطح نمونه جمع شده و فیلم خوبی حاصل نمی‌گردد. اگر اطلاعاتی در مورد رزین یا میزان انحلال پذیری آن در حلالهای مختلف نداشته باشیم به ترتیب از حلالهای زیر استفاده می‌کنیم.

— اتیلن دی کلرید (۱:۲ — دی کلرو اتان). این حلال تعداد زیادی از رزینهای گرم نامرئ مثل اکثر وینیلها و آکریلیها را در خود حل می‌کند. — تولوئن. این حلال به خصوص برای حل کردن پلی اتیلن و پلیمرها و کوپلیمرهای α — الفینی مناسب است.

— متیل اتیل کتون. این حلال را نسبت به دو حلال قبلی سخت می‌توان از محلول نمونه جدا کرد اما برای کوپلیمرهای بوتادی ان حلال مناسبی است.

— آب. تعدادی از رزینها که از نظر گروههای هیدروکسیل، اسیدی یا آمینی غنی هستند در آب انحلال پذیرند.

— فرمیک اسید. این حلال برای حل کردن پلی آمیدها و پلی یورتانهای خطی حلال بسیار خوبی است. این حلال را باید پس از

اینکه نمونه در حلالهای قبلی حل نشد امتحان کرد زیرا حلالی است که با برخی از رزینها (به عنوان مثال، پلی ویسینیل الکل) واکنش می‌دهد. فیلمهایی که با استفاده از محلول فرمیک اسید تهیه می‌شوند باید کاملاً با آب شسته شوند تا ناخالصی آنها (احتمالاً سدیم فرمات) جدا شود. — دی متیل فرمامید. این حلال برای پلی آکریلونیتریل، پلی ویسینیل فلوئورید، پلی وینیلیدین کلرید، پلی یورتان و تعداد دیگری از رزینها، که تقریباً در حلالهای قبلی انحلال پذیر نیستند، حلال مناسبی است. فیلم پس از خشک شدن باید کاملاً با آب شسته شود تا باقیمانده حلال خارج گردد.

اگر رزین در هیچ یک از حلالهای پیش گفته حل نشد یا پس از سرد شدن از حلال جدا گردید، این روش برای تهیه نمونه مناسب نخواهد بود مگر اینکه برای مثال نمونه‌ای داشته باشیم که مقدار پرکننده آن زیاد باشد و به وسیله روشهای دیگر نتوان طیف مناسبی از آن به دست آورد. بارنز (Barnes) روش ویژه‌ای را برای لاستیکها پیشنهاد می‌کند [3]، بدین ترتیب که ابتدا به وسیله مخلوط استون — کلروفرم عمل استخراج پلیمر انجام شده و پس از آن پلیمر با مخلوط پارا — سایمن — زیلن (P-cymene-xylene) — رفلاکس می‌شود تا پلیمر حل گردد. این روش به خصوص برای ترکیباتی که در آنها دوده وجود دارد، مناسب است. اسمیت (Smith) و دنیز مور (Dinsmore) مخلوط حلالهای دیگری را توصیه می‌کنند و تأثیر تکان دادن با حلال سرد را بیشتر از رفلاکس می‌دانند، این روش به خصوص برای لاستیکهای بر پایه بوتادی ان بهتر است [3].

اگر لاستیک کاملاً محلول نباشد، می‌توان مقدار کافی از ماده را برای به دست آوردن فیلمی مناسب حل کرد. در چنین مواردی اغلب ترجیح داده می‌شود که مواد اضافی (مانند نرم کننده‌ها) را جدا کنند چون در غیر این صورت ممکن است طیف یک ماده بسیار ناخالص به دست آید. در هر صورت روش حل کردن نمونه به خصوص برای نمونه‌هایی که پرکننده زیادی دارند روش بسیار خوبی است.

پس از پیدا کردن حلال مناسب به این ترتیب نمونه را در حلال حل می‌کنیم. ابتدا ۰/۰۵ گرم از رزین را در حدود ۱ ml از حلال، حل می‌کنیم (در صورتی که مقدار نمونه کم باشد مقدار حلال را می‌توان به همان نسبت کاهش داد). حلالها به همان ترتیبی که توضیح داده شد مورد استفاده قرار می‌گیرند ابتدا محلول را به آرامی گرم می‌کنیم و در صورتی که انحلال آهسته صورت گیرد محلول را می‌جوشانیم. بسته به مقدار حلال از لوله آزمایش با قطر مناسب باید استفاده شود. گرم کردن با اجاق برقی بهتر است زیرا احتمال سوختن رزین یا شعله‌ور شدن بخارات حلال به حداقل می‌رسد.

مقداری از محلول روی یک صفحه شیشه‌ای کوچک ریخته می‌شود (به عنوان مثال، لام میکروسکوپ) که این صفحه به مدت ده دقیقه در برابر لامپ مادون قرمز قرار می‌گیرد. پس از سرد شدن، فیلم به کمک تیغ از سطح صفحه برداشته می‌شود. ریختن آب روی صفحه می‌تواند به کندن فیلم کمک کند. مقداری از این فیلم با ضخامت در حدود ۰/۰۳

میلی متر (۰/۰۰۱) اینچ) در سلول مخصوص قرار می‌گیرد.

اگر فیلم حاصل خیلی شکننده باشد و کسندن آن از روی سطح شیشه‌ای امکان‌پذیر نباشد، به روش دیگری عمل می‌کنیم بدین ترتیب که مقداری از محلول را روی قرص  $KBr$  یا سنگ نمک ریخته و آن را به همان طریق پیش گفته خشک می‌کنیم و همین قرص در دستگاه قرار می‌گیرد. این روش معمولاً توصیه نمی‌شود زیرا فیلم حاصل اغلب کیفیت خوبی ندارد. برای محلولهای آبی از قرص نقره کلرید و یا از برمیدید تالیوم ( $KRS-5$ ) به جای قرص  $KBr$  یا سنگ نمک استفاده می‌شود. برای آزمایش مستقیم و تهیه نمونه از لاتکسهایی که می‌توانند تشکیل فیلم بدهند یا در یک محیط مایع معلق شوند، روش فوق مناسب است و همانند روش محلول بر روی نمونه‌های لاتکس آزمایش می‌شود. چنین نمونه‌هایی غالباً عوامل فعال در سطح دارند بیشتر این عوامل را می‌توان با فرو بردن فیلم همراه با صفحه شیشه‌ای، که فیلم روی آن گرفته شده است، در متانول و شستن آن با آب و سپس فرو بردن در اترو خشک کردن در زیر لامپ مادون قرمز، از فیلم جدا کرد. از آنجا که نمونه خیلی نازک است، تأثیر حلالهای فوق بر روی نمونه سریع خواهد بود و تنها قرار دادن فیلم به مدت چند دقیقه در هر یکی از این حلالها برای انجام جداسازی کافی است. این روش معمولاً برای گرفتن طیف رزین یک کامپوزیت نرم شده مثل پلی وینیل کلرید نرم شده مناسب است و در صورتی که تنها شناسایی کیفی مورد نظر باشد به این وسیله می‌توان از فرایندهای طولانی استخراج اجتناب کرد.

#### فشرودن تحت حرارت

فشرودن تحت حرارت بهترین و سریعترین روش برای تهیه نمونه از رزینهای گرمزرم است، ولی با این روش نمی‌توان فیلمهایی با ضخامت کمتر از ۰/۰۳ میلی‌متر (۰/۰۰۱ اینچ) تهیه کرد. این روش برای تهیه نمونه از پلی اتیلن و  $\alpha$ -الین رزینها مثل پلی پروپیلن ترجیح داده می‌شود و بهتر است برای نمونه‌هایی که به آسانی حل نمی‌شوند این روش را امتحان کرد. با انجام عملیاتی که در زیر شرح داده می‌شوند می‌توان نمونه‌های برخی از لاستیکها را نیز تهیه کرد.

نمونه‌های لاستیکی ممکن است بعد از اعمال فشار منقبض شوند. روش مناسب برای تهیه نمونه این است که مقدار کمی از نمونه را بین دو صفحه نازک [ضخامت ۰/۰۵ تا ۰/۱۰  $Amm$  - ۰/۰۳ تا ۰/۰۰۳] نقره کلرید تحت فشار قرار داد، سپس مجموعه فوق را بدون جدا کردن نقره کلرید در طیف سنج گذاشت. البته می‌توان دوباره این صفحات نقره کلرید را از نمونه جدا کرد و مورد استفاده قرار داد.

#### قرص‌سازی

تهیه قرصهای نمکی هالوزن دار ( $alkali\ halides$ ) معمولترین روش برای تهیه نمونه از مواد جامد ساده (غیر پلیمری) است. متأسفانه بیشتر

رزینها به سختی در نمکهای هالوزن دار توزیع می‌شوند و طیفهایی که با این روش به دست می‌آیند در مقایسه با طیفهای حاصل از روش تهیه فیلم، از نظر کمی و کیفی طیفهای خوبی نیستند. در نتیجه در مورد پلیمرها روش تهیه قرص تنها برای نمونه‌های خاص مانند رزینهای غیر محلول و لاستیکهایی به کار می‌رود که نمی‌توان از آنها فیلم تهیه کرد.

از رزینهای شکننده می‌توان قرصهای تقریباً خوبی تهیه کرد ولی نسبت به فرایند قرص‌سازی عادی زمان آسیاب کردن، نمونه طولانیتر است. در برخی موارد بهتر است که قبل از اضافه کردن پودر نمک هالوزن دار، رزین را آسیاب کرد. گاهی می‌توان نمونه‌ها را به وسیله مالش با یک قاشقک که سر آن الماس است پودر کرد. افزودن حلال برای متورم کردن یک رزین یا لاستیک نامحلول اغلب نتیجه خوبی می‌دهد، زیرا ژل متورم شده حاصل راحت‌تر شکسته می‌شود. پس از آسیاب و پودر کردن نمونه، حلال را با حرارت دادن تخییر می‌کنند و پودر حاصل را در زیر دستگاه فشار قرار می‌دهند.

از برخی پلیمرهای پودر شده بدون اضافه کردن پودر نمک هالوزن دار می‌توان قرص تهیه کرد، مثل پلی تترا فلورو اتیلن و برخی از پلی‌تینهای خطی دیگر.

#### آسیاب کردن در حالت منجمد

آسیاب کردن در حالت منجمد شکل دیگری از روش تهیه قرص است که غالباً برای لاستیکها مناسب است. روشی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، سرد کردن لاستیک تا زیر نقطه شکنندگی آن و سپس آسیاب کردن لاستیک با پتاسیم برمید می‌باشد. هاون معمولی که برای تهیه قرص پتاسیم برمید به کار می‌رود در این روش نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد اما تا زمانی که عمل آسیاب کردن ادامه دارد هاون مورد استفاده در یک محفظه (به طور مثال، ظرف خلا) که با نیتروژن مایع پر شده است معلق خواهد ماند. طبق معمول در هاون ماده و پودر پتاسیم برمید ریخته می‌شود. اغلب زمان آسیاب کردن طولانی (تا ۱ ساعت) لازم است که پس از آن قرص را از پودر حاصل تهیه می‌کنند. در طی عمل آسیاب کردن به خاطر تجمع رطوبت امکان مرطوب شدن پودر وجود دارد. در صورتی که این مسئله به حدی باشد که بر روی طیف جذبی اثر بگذارد می‌توان قرص را در  $140^{\circ}C$  به مدت ده دقیقه قرار داد. این عمل را می‌توان هر زمان که لازم شد دوباره تکرار کرد. قرص خشک در دستگاه فشار قرار می‌گیرد و دوباره فشرده می‌شود. این عمل معمولاً مقدار آب قرص را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. الان روش به خصوص برای لاستیکهای پورتان مناسب می‌باشد اما روش بسیار کندی است و روش کل بازتابش تضعیف شده ( $Attenuated\ total\ reflection$ )، که آن را به  $ATR$  نمایش می‌دهند، برای چنین نمونه‌هایی ترجیح داده می‌شود.

تهیه فیلم نازک با میکروتم



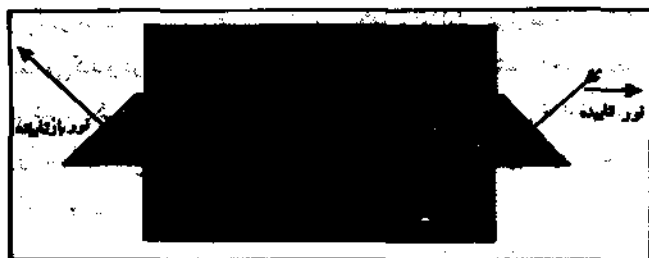
را برای انجام عملیات بعدی برمی دارند. این ماده به صورت یک فیلم نازک بین دو سطح شفاف نمکی قرار می گیرد.  
در موارد خاص به عنوان مثال هنگام شناسایی لاستیکهای حاوی مواد پرکننده و یا شبکه‌ای شده، گرفتن طیف IR تمامی ماده حاصل از پیرولیز بسیار مفید خواهد بود.

علاوه بر آزمایش مایع حاصل از پیرولیز، جزء گازی آن را نیز می توان بررسی کرد. معمولاً جزء گازی حاصل از پیرولیز نسبتاً خالصتر بوده و می توان آن را به راحتی شناسایی کرد.

روش کل بازتابش تضعیف شده (ATR)

برای گرفتن طیف مادون قرمز هر ماده دو راه وجود دارد که عبارت اند از: تاباندن نور به درون آن ماده، یا به وسیله پراش یا بازتابش نور از سطح آن. در هر دو مورد، طیفسنج انرژی تابش منتشر شده از منبع نور مادون قرمز را قبل و بعد از عبور آن از نمونه مقایسه می کند و طیفی را که مشخصه آن نمونه است نتیجه می دهد. در طیف فوق طول موجهایی که در آن نمونه انرژی جذب می کند نشان داده می شود. در نمونه‌هایی که در آنها دوده یا پرکننده وجود داشته باشد، دوده یا جذب مقادیر قابل توجهی از انرژی کل در محدوده طیف مزاحمت ایجاد می کند. در حالی که در مورد پرکننده‌های معدنی با اضافه شدن طیف آنها به طیف اصلی پلیمر یا مخلوط پلیمری اشکال تولید شود. پس بهترین طیف و نتیجه زمانی حاصل می شود که پلیمر از پرکننده‌ها جدا شده باشد. البته کوریش طیفهای قابل شناسایی از برش مقطعی (توسط میکروتم) نمونه‌های ولکانیده حاوی مواد پرکننده به دست آورده است اما استفاده از روش کل بازتابش تضعیف شده برای چنین نمونه‌هایی مناسبتر است.

همان طور که در بالا گفته شد روش اول برای گرفتن طیف IR، تاباندن نور به درون نمونه است و این روش زمانی نتیجه مطلوب خواهد داد که فیلم نازکی از نمونه با ضخامتی در حدود ۵۰-۱۰۰ μm داشته باشیم. روش دوم بازتابش نور از سطح نمونه است که این روش در ۱۹۶۱ توسط فارنfort (Fahrenfort) پیشنهاد شد و در شکل ۶ اساس کار آن نشان داده شده است [3].



شکل ۶- اساس بازتابش نور از سطح نمونه

به این روش طیف بینی کل بازتابش تضعیف شده می گویند. در روش کل بازتابش تضعیف شده یک طیف بازتابشی که بسیار شبیه طیف جذبی است به دست می آید. اساس این روش، بازتابش داخلی کل نور بین

در صورتی که نمونه مورد آزمایش نمونه‌ای لاستیکی یا شکننده نباشد، یعنی نمونه‌ای سفت و سخت باشد، فیلمهای نازک آن را می توان به وسیله برش مقطعی توسط یک میکروتم قوی تهیه کرد. با تغییر دما از گستره وسیعی از مواد می توان نمونه تهیه کرد. به عنوان مثال با گرم کردن نمونه‌های شکننده و سرد کردن مواد لاستیکی با کمک کربن دی‌اکسید جامد و یا نیتروژن مایع می توان با این روش فیلم تهیه کرد. در مورد رزینهای سخت می توان آنها را به کمک حلال متورم ساخت. کوریش (Corish) روش تهیه نمونه توسط میکروتم را روش مناسبی برای لاستیکهای حاوی مواد پرکننده می داند. او طیف IR لایه‌های بسیار نازکی از نمونه [تقریباً ۰/۰۲۵ میلی‌متر (۰/۰۰۱ اینچ)] را گزارش کرده است. کوریش این روش را برای شناسایی تعدادی از پرکننده‌های معدنی در پلیمرها به کار برده است و برای این کار از لایه بسیار نازکی که توسط میکروتم بریده شده استفاده کرده است. متأسفانه این فرایندها خسته‌کننده اند و کمتر مورد استفاده قرار می گیرند مگر آنکه سایر روشهای تهیه فیلم نازک از نمونه عملی نباشند.

برش مقطعی را باید با دقت زیاد انجام داد، حتی اگر این عمل در دمای اطاق صورت گیرد، چون اگر رزین مانند پلی اتیلن ترفتالات یا پلی وینیلیدین کلرید بتواند در یک حالت بلوری خاص وجود داشته باشد، آن گاه طیف فیلم حاصل از برش مقطعی ممکن است با طیف فیلم حاصل از روش محلول یا روش فشردن تحت حرارت تفاوت داشته باشد.

تهیه نمونه از محصولات پیرولیز

روش پیرولیزی که توسط هارمز (Harms) توصیه شده بود مدت‌ها تنها روش تهیه نمونه از رزینها و لاستیکهای نامحلول بود. روش کل بازتابش تضعیف شده (ATR) که به تازگی کشف شده است آزمایش بسیاری از نمونه‌ها را آسان کرده است. با این حال مواد نامحلول ممکن است حاوی مواد پرکننده بسیاری باشند که در این صورت نمی توان به طور مستقیم از آنها طیف مناسبی به دست آورد. از آن گذشته کوپلیمرها و مخلوطهای پلیمری بسیاری وجود دارند که اطلاعات حاصل از طیف مادون قرمز آنها برای تعیین مشخصات اجزای پلیمری کافی نیست و غلظت پایین اجزاء و نامحلول بودن نمونه نیز امکان آزمایش و شناسایی توسط NMR را نمی دهد.

برای چنین نمونه‌هایی روش پیرولیز روش مناسبی است. در روش اصلی مقدار کمی نمونه (تقریباً ۰/۰۱g) در یک لوله آزمایش U شکل با بازوهای به طول ۵۰-۸۰ میلی‌متر (۲ تا ۳ اینچ) تحت خلاء قرار می گیرد و در بظرف کاملاً بسته می شود. در حالی که یکی از بازوهای لوله گرم می شود بازوی دیگر در حمام خنک‌کننده‌ها (برای مثال، یخ خشک - متانول) قرار می گیرد. با این عمل محصولات تخریب به آهستگی در لوله سرد شده جمع آوری می شوند. هنگامی که عمل پیرولیز کامل شد لوله را می شکنند و ماده جمع آوری شده (که غالباً یک مایع یا ماده خمیری است)

سطوح داخلی دو محیط با ضریب شکستهای متفاوت است. در این روش پرتو تابانده شده از یک منشور کوچک، که از ماده‌ای با ضریب شکست بالاست (به عنوان مثال نقره کلرید یا تالیوم برماید)، طوری عبور می‌کند که پرتو در یک سطح از منشور بازتابش داخلی کامل می‌کند. نمونه‌ای که طیف آن باید گرفته شود مجاور سطحی از منشور، که در آن بازتابش داخلی رخ می‌دهد، قرار می‌گیرد و برای ایجاد ماکسیم تماس با سطح منشور به آن فشار وارد می‌شود. نمونه، بازتابش نور از یک سطح را به گونه‌ای کاهش می‌دهد که یک طیف به دست می‌آید. این طیف شباهت زیادی به طیف عبوری خواهد داشت مشروط بر اینکه تماس خوبی بین سطح منشور و نمونه برقرار شود.

با این حال امکان انحرافات وجود دارد به خصوص برای پیکهای قوی که ممکن است به سمت طول موجهای بزرگتر جا به جا شوند. با استفاده از یک منشور با ضریب شکست بالا از چنین پدیده‌ای می‌توان جلوگیری کرد. تالیوم برماید ( $KRS-5$ ) مناسبترین نوع منشور برای کارهای روزمره است چون به علت استحکام زیاد می‌تواند فشار لازم برای ایجاد تماس مناسب بین نمونه و منشور را تحمل کند. برای نمونه‌های لاستیکی و نرم که تماس خوبی با منشور برقرار می‌کنند در صورتی که شدت پیکها در طیف خیلی زیاد بود می‌توان سطح نمونه را کاهش داد. بدین ترتیب طیفهای قابل شناسایی از الیاف (که به دور منشور پیچیده می‌شوند) و مواد پودری (که به سطح منشور فشرده می‌شوند) می‌توان به دست آورد. همان طور که اشاره شد طیف حاصل کاملاً شبیه طیف عبوری است، با این تفاوت که چون در طیف بینی بازتابشی میزان نفوذ نور مادون قرمز تابعی از طول موج است، در طول موجهای بلندتر (اعداد موجی کمتر) مقدار نفوذ بیشتر است و هرچه به سمت طول موجهای بلندتر می‌رویم یعنی از  $2/5 \mu m$  ( $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) به سمت  $25 \mu m$  ( $400 \text{ cm}^{-1}$ ) افزایشی نسبی در شدت پیکها مشاهده می‌شود.

یکی از خصوصیات جالب این روش این است که برای نمونه‌هایی با ضخامت تقریبی  $0.2$  میلی‌متر ( $0.01$  اینچ) یا بیشتر، طیف حاصل از ضخامت نمونه مستقل است و بدین ترتیب کار تهیه نمونه خیلی ساده‌تر می‌شود. اما این روش برای کارهای کمی IR چندان روش خوبی نیست زیرا در مقایسه با طیف عبوری، شدت پیکها با افزایش طول موج افزایش پیدا می‌کند و در ضمن به خاطر تماس ناکافی با سطح منشور دچار تغییر می‌شود. یکی از کاربردهای بسیار مهم این روش، شناسایی چندلایه‌ها و روکشهای سطح (*surface coating*) است. از این روش می‌توان برای آزمایشهای IR محصولات پیرولیز نیز استفاده کرد.

#### کاربردهای جذب مادون قرمز:

با مطالعه ساختار شیمیایی یک جسم می‌توان پیش‌بینی کرد که در طیف مادون قرمز چه نوارهای جذبی باید وجود داشته باشند. هر گروه عاملی مشروط بر آنکه زیاد تحت تأثیر عوامل مجاور خود قرار نگرفته

باشد، در محل معینی جذب نشان می‌دهد. مثلاً جذب گروه کربونیل استون در همان طول موج جذب گروه کربونیل دی  $n$  - هگزیل ستون است. ولی این جذب در استیک اسید (اثر الکتريکی) و در سیکلوتانول (اثرهای فضایی) متفاوت است. معمولاً نواحی مشخصی از طیف را به منظور به دست آوردن نشانه‌هایی از وجود یا عدم برخی فرکانسهای گروهی بررسی می‌کنند. برخی از این نواحی به شرح زیرند:

— ناحیه کششی پیوند هیدروژن  $3700 \text{ cm}^{-1}$  -  $2700$  تا  $2/7$  تا  $3/7$  میکرون) که بسته به آلیفاتیک یا آروماتیک بودن یا حضور گروههای مختلف در نقاط مشخصی از این گستره پیک جذبی خواهیم داشت.

— ناحیه مربوط به پیوند سه گانه بین  $2700 \text{ cm}^{-1}$  -  $1850$  تا  $3/7$  تا  $5/4$  میکرون) است که تعداد محدودی از گروههای عاملی در این ناحیه جذب می‌کنند، بنابراین حضور این گروهها اغلب به آسانی معلوم می‌شود.

— ناحیه مربوط به پیوند دو گانه بین  $1950 \text{ cm}^{-1}$  -  $1550$  تا  $5/1$  تا  $6/5$  میکرون) که ارتعاش کششی گروه کربونیل توسط جذب در سراسر این ناحیه، مشخص می‌شود. ارتعاشات کششی  $C=N$ ,  $C=C$ ، نیز در این ناحیه است و ناحیه بین  $1450$  تا  $1650 \text{ cm}^{-1}$  اطلاعات مهمی در مورد حلقه‌های آروماتیک در اختیار می‌گذارد.

— ناحیه اثر انگشتی بین  $1500 \text{ cm}^{-1}$  -  $700$  تا  $6/7$  تا  $14$  میکرون) است که در این ناحیه از طیف، تفاوت‌های کوچک در ساختار و اجزای تشکیل دهنده یک مولکول منجر به تغییرات بزرگی در توزیع پیکهای جذبی می‌شود.

طیف مادون قرمز معمولاً نمی‌تواند اختلاف بین یک نمونه خالص و ناخالص را نشان دهد، با وجود این طیف نمونه خالص غالباً دارای نوارهای تیز و درجه تفکیک بسیار عالی می‌باشد. برعکس در نمونه ناخالص، نوارهای جذبی پهن و درجه تفکیک خیلی ضعیف است زیرا مولکولهای ناخالص نیز جذب دارند. اجسامی با وزن مولکولی خیلی زیاد و با گروههای شیمیایی متعدد طیف خوبی نمی‌دهند.

به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز می‌توان پیشرفت یک واکنش را در مراحل مختلف مطالعه کرد و طیف آنها را به دقت کنترل کرد. همین طور می‌توان از طیف مادون قرمز برای بررسی اجزای جداسازی شده توسط روش کروماتوگرافی استفاده کرد. یکی از مهمترین موارد استفاده از طیف مادون قرمز اثبات یکسان بودن دو جسم است که از این خصلت برای شناسایی جسم استفاده می‌شود. دو جسم یکسان طیف مادون قرمز یکسانی دارند و در صورت وجود ناخالصی علاوه بر طیف ماده اصلی، پیکهای اضافی در طیف دیده می‌شود. گرچه مولکولهای مشابه ممکن است طیف مشابهی در ناحیه  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $1430$  تا  $2/5$  تا  $7$  میکرون) نشان دهند ولی دارای طیف متفاوت در ناحیه اثر انگشت می‌باشند. این ناحیه که مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول است نوارهای جذبی زیاد و کاملی دارد.

جدولهای مختلفی از جذب گروههای مختلف شیمیایی تنظیم شده

## REFERENCES

- [1] W. C. Wake & B. K. Tidd, *Analysis of Rubber and Rubber-Like Polymers*, 3rd edition, 1983.
- [2] J. Haslam & H. A. Willis, *Identification and Analysis of Plastics*, 2nd edition, 1972.
- [3] Mitchell John, *Applied polymer analysis and Characterization*, Munich: Hanser, 1987.
- [4] Willard Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 6th edition, 1981.
- ادامه از صفحه ۴۷
- [115] Bushuk W, Benoit H (1958) *Can. J. Chem.* 36: 1616
- [116] Krause S (1961) *J. Phys. Chem.* 65: 1618
- [117] Benson RS, Wu Q, Ray AR, Lyman DJ (1985) *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 23:399
- [118] Corbin N, Prud'homme J (1976) *J. Polym. Sci. Chem.* 14: 1645
- [119] Morton M, Kammereck RF, Fetters LJ (1971) *Macromolecules* 4:11
- [120] Fetters LJ (1969) *J. Polym. Sci. C* 26:1
- [121] Berger G, Levy M, Vofsi D (1966) *J. Polym. Sci. B* 4: 183
- [122] Richards DH, Kingston SB, Souel T (1978) *Polymer* 19: 68, 806
- [123] Chaumont Ph, Beinert G, Herz J, Rempp P (1981) *ibid.* 22: 663
- [124] Madec PJ, Maréchal E (1978) *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 16: 3165
- [125] Busfield WK, Cowie JMG (1980) *Polym. Bull.* 2: 619
- [126] Bajaj P, Varshney SK, Misra A (1980) *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 18:295
- [127] Wondracek RH, Kennedy JP (1981) *Polym. Bull.* 4: 485
- [128] Rahman R, Aveny Y (1979) *J. Macromol. Sci. Chem.* 13: 953
- [129] Abadie JM, Richards DH (1980) *Inform. Chím.* 208: 135
- [130] Catala JM, Riess G, Brassas J (1977) *Makromol Chem.* 178: 1249
- [131] Tung LH, LoGY, Griggs JA (1985) *H. Polym. Sci. Chem. Ed.* 23: 1551
- [132] Burgess FG, Cunliffe AV, McCallum J, Richards DH (1977) *Polymer* 18: 726
- [133] Soum A, Siove A, Fontanille M (1981) *J. Applied Polym. Sci.* 28: 961; Galvin ME, Wnek GE (1985) *Polym. Bull.* 11: 109
- [134] Kennedy JP, Maréchal E (1982) *Carbocationic Polymerization*. J. Wiley & Sons, New York, p 411
- [135] Dondos A (1963) *Bull. Soc. Chím. France* 2762: (1967) 911
- [136] Chalk AJ, Hay AS (1969) *J. Polym. Sci. A* 1:691, 1357
- [137] Rembaum A, Moacanin J, Haack R (1946) *J. Macromol. Sci.* 1:657, 673
- [138] Greber G, Tolle J, Burchard W (1964) *Makromol. Chem.* 51:47
- [139] Huglin MB (1964) *Polymer* 5:135
- [140] Lutz P, Beinert G, Rempp P (1982) *Makromol. Chem.* 183p: 2787
- [141] Gallot Y, Rempp P, Parrod J (1963) *Polym. Letters* 1:329
- [142] Gallot Y, Grubisic Z, Rempp P, Benmt H (1968) *J. Polym. Sci.* C22:527
- [143] O'Malley JJ, Marchessault RH (1966) *J. Phys. Chem.* 70:3235
- [144] Ishizu K, Fukutomi T, Kakurai T (1975) *Polym. J.* 7:438
- [145] Candau F, Afshar - Taromi F, Rempp P (1977) *Polymer* 18:1253
- [146] Pannell J (1971) *Polymer* 12:558; (1972) 13:2
- [147] Takaki P, Asami R, Ishikawa M, Mizuno M (1977) *Macromolecules* 10:845, 850
- [148] Frey D, Rempp P (1968) *J. Polym. Sci. C* 16: 4007
- [149] Faramarz Afshar Taromi F, Rempp P (1989) *Makromol. Chem.*
- [150] Faramarz Afshar Taromi Z. Bolot Paul Repp 1989 *ERop Polymer*. Editor: J. P. Kennedy

Received March 5, 1987

که در تشخیص ساختار یک مولکول ناشناس کمک می‌کند. این جدولها می‌توانند عدم وجود یک گروه شیمیایی خاصی را نیز در مولکول نشان دهند. دامنه کاربرد طیف مادون قرمز یک جسم را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

— تعیین ساختار شیمیایی: از روی طیف یک جسم ناشناس می‌توان گروههای مختلف موجود در آن جسم و موقعیت آن گروهها و سایر اطلاعات راجع به ساختار آن را به دست آورد.

— مقایسه دو جسم: بهترین وسیله برای تعیین یکسان بودن دو جسم، مقایسه طیف آنهاست.

— تعیین خلوص: با استفاده از طیف مادون قرمز می‌توان به راحتی آثار مواد خارجی و ناخالصی را در یک جسم تعیین کرد زیرا مقادیر بسیار کم از یک ناخالصی، نوارهای جذبی اضافی تولید می‌کند. به این ترتیب در کنترل خلوص مواد مختلف بهترین وسیله طیفسنجی مادون قرمز است. در این مورد استفاده از منحنیهای استاندارد به منظور مقایسه لازم است.

— تعیین مقدار: با استفاد از قانون بیرولامبرت در ایسن نوع طیفسنجی نیز می‌توان مقدار ماده را تعیین کرد. عملآ در بین نوارهای متعدد جذبی نوارهایی را باید انتخاب کرد که از قانون بیرولامبرت به خوبی پیروی می‌کنند. به این ترتیب تعیین مقدار اجسام به حالت خالص یا به حالت مخلوط امکانپذیر می‌شود.

— بلورشناسی: با به کار بردن موجهای قطبیده مادون قرمز می‌توان به مطالعه بلورها و شبکه‌های فضایی و جهت‌یابی بلورها در مواد گوناگون پرداخت.

— سینتیک واکنش: در واکنشهای مختلف که عامل زمان به‌ویژه در انجام واکنش اثر ویژه دارد می‌توان با مطالعه طیف مادون قرمز، ظاهر شدن یا ناپدید گشتن یک نوار جذبی خاص را که نشانه انجام واکنش است مشاهده و سرعت انجام واکنش و خاتمه آن را تعیین کرد.

— مطالعه موارد زیست‌شناختی: طیف مادون قرمز کربوهیدراتها، پلی‌ساکاریدها و نوکلئیک اسیدها و حتی باکتریها را می‌توان به دست آورد و ساختار آنها را مطالعه کرد.

— مواد معدنی: در این مورد به‌ویژه طیف مربوط به آنیونها در تشخیص این مواد کمک زیاد می‌کند.

منابع

- (۱) اسکوک ووست، ترجمه: آزاد-زیلا، سلاجقه - عبدالرضا، نسی پور - مجتبی، کارگشا - کامل: اصول تجزیه دستگاهی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول ۱۳۶۷.
- (۲) ک. ن. بول، ترجمه دکتر حسن پور، دکتر ایلامپور: مبانی طیفسنجی مولکولی، مؤسسه چاپ و انتشارات آستان قدس رضوی، چاپ اول ۱۳۶۷.

