

NGHIÊN CỨU GIẤY TRẮNG PHỦ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN XẠ TOÀN PHẦN SUY GIẢM THEO PHƯƠNG NGANG (HATR)

Nguyễn Văn Đến

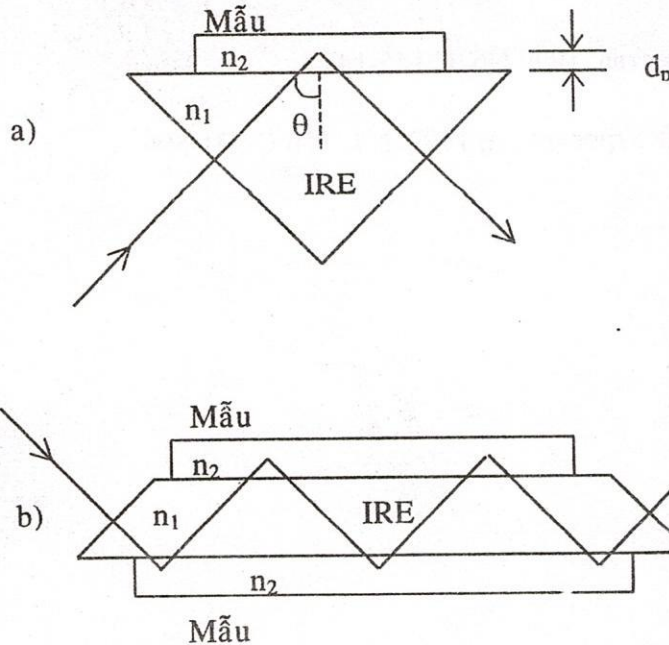
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 26 tháng 4 năm 2002)

TÓM TẮT: Khảo sát các lớp phủ trên bề mặt các vật liệu, đặc biệt là các chất hữu cơ bằng phương pháp phản xạ toàn phần suy giảm theo phương ngang HATR đã chứng tỏ khả năng vượt trội của nó so với hai phương pháp cũng cùng là quang phổ dao động đó là Raman, hấp thụ hồng ngoại. Trong công trình này, chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả khảo sát thành phần lớp phủ của hai loại giấy có tráng lớp phủ là giấy tráng phan, giấy art. Phổ FT-HATR của chúng cũng được giới thiệu để minh họa.

I. GIỚI THIỆU PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp *quang phổ phản xạ bên trong* (Internal Reflection Spectroscopy) hay còn được gọi là *quang phổ phản xạ toàn phần suy giảm* (Attenuated Total Reflectance, ATR) là một kỹ thuật linh hoạt, không phá mẫu để đo phổ bề mặt của vật liệu hoặc phổ của các vật liệu quá dày hoặc hấp thụ quá mạnh khi sử dụng phương pháp truyền qua. Hình 1 là sơ đồ nguyên tắc của phương pháp này.



Hình 1 Sơ đồ phản xạ toàn phần bên trong: a) phản xạ một lần; b) phản xạ nhiều lần.

IRE: phần tử phản xạ bên trong; n_1 : chiết suất của IRE; n_2 : chiết suất của mẫu với $n_2 < n_1$; θ : góc tới; d_p : độ xuyên sâu.

Trong kỹ thuật này, mẫu được đặt tiếp xúc với *phần tử phản xạ bên trong* (Internal Reflection Element, IRE), ánh sáng bị phản xạ toàn phần một vài lần. Ánh sáng tới tương tác với mẫu dẫn đến việc bức xạ bị hấp thụ tại mỗi điểm phản xạ (hình 1). Phần tử phản xạ IRE được làm từ những vật liệu có chiết suất lớn, chẳng hạn như zinc selenide (ZnSe), thalium iodide-thalium bromide (KRS-5), Ge, ...

Để thu được sự phản xạ toàn phần bên trong, góc của bức xạ tới θ phải lớn hơn góc tới hạn θ_c , [2] với:

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (1)$$

Cái làm cho phương pháp ATR trở nên một kỹ thuật mạnh là do cường độ của ánh sáng tới suy giảm theo hàm số mũ theo khoảng cách tính từ bề mặt của IRE. Thông thường độ xuyên sâu hiệu dụng là nhỏ hơn bước sóng nên nói chung hiệu suất phản xạ toàn phần bên trong không bị ảnh hưởng bởi độ dày của mẫu. Điều này cho phép phương pháp này có thể phân tích các mẫu có độ dày lớn và hấp thụ mạnh. Độ xuyên sâu d_p được định nghĩa như là khoảng cách đòi hỏi để biên độ trường điện từ giảm đi e^{-1} lần so với giá trị của nó tại mặt phân cách:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}} \quad (2) \quad \text{trong đó } n_{21} = n_2/n_1$$

Mặc dù phổ ATR và phổ truyền qua của cùng một mẫu là rất giống nhau, nhưng cũng có sự khác nhau là do sự ảnh hưởng của độ xuyên sâu lên bước sóng. Bước xạ có bước sóng dài hơn sẽ xuyên sâu hơn vào mẫu, do đó trong các dải phổ ATR ở vùng bước sóng dài có cường độ mạnh hơn ở vùng bước sóng ngắn.

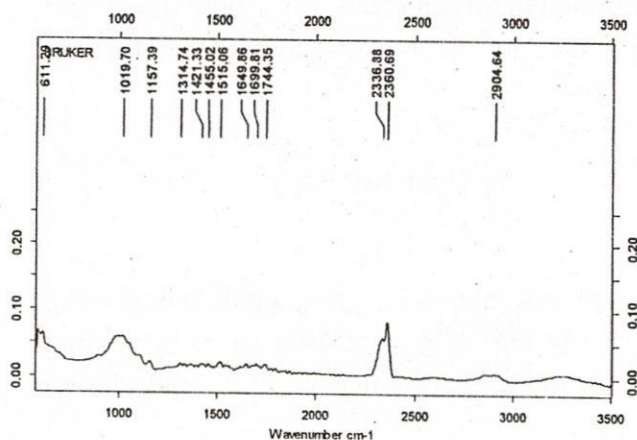
Độ xuyên sâu cũng phụ thuộc vào góc tới của ánh sáng tới; do đó, với góc tới 45° sẽ có độ xuyên sâu lớn, được sử dụng để phân tích các hợp chất hữu cơ, hơn là với góc 60° sẽ tạo nên phổ có cường độ yếu hơn do độ xuyên sâu bị giảm.

Mức độ tiếp xúc vật lý giữa mẫu và phần tử IRE xác định độ nhạy của phổ ATR. Để đạt được độ nhạy tốt, người ta sử dụng bộ ATR phản xạ nhiều lần được thiết kế nằm ngang (HATR) mà ở đó mặt trên là bề mặt mẫu [1, 3]. Bằng cách này, đã thu được nhiều phổ chất lượng tốt của nhiều vật liệu mà đối với chúng, chúng ta sẽ gặp khó khăn khi sử dụng phương pháp truyền qua thường dùng, chẳng hạn như các mẫu dạng bột, bột ni-ô, keo dán, các lớp phủ, cao su, màng dày, hàng dệt, giấy, mỡ động vật, các chất lỏng sền sệt... [1].

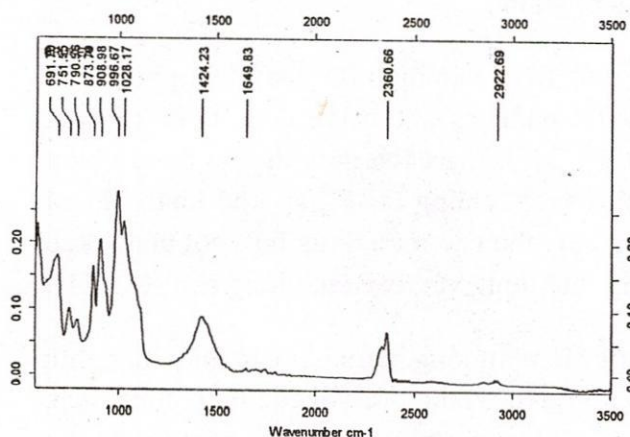
Phương pháp ATR cũng rất phù hợp đối với các mẫu lỏng. Hầu hết các mẫu lỏng đều yêu cầu quãng đường đi của ánh sáng trong mẫu rất ngắn; ví dụ, đối với các mẫu dung dịch, quãng đường này không lớn hơn $15 \mu\text{m}$. Điều này làm cho việc thiết kế các cuvet cho phương pháp truyền qua do trở ngại của dòng chảy của chất lỏng; hiện tượng giao thoa cũng xảy ra do không gian quá nhỏ giữa các cửa sổ hồng ngoại có chiết suất cao. Vấn đề khó khăn này sẽ được giải quyết trong phương pháp ATR bằng cách sử dụng các cuvet ATR đặc biệt dành cho chất lỏng, ở đó phần tử IRE được bao quanh bằng một bầu chứa mà chất lỏng cần khảo sát được đổ vào đó.

Với hệ thống quang học được thiết kế thiết kế tối ưu và với các phần tử IRE cố định, các cuvet này cho quãng đường đi có độ lặp lại cao có khả năng phục vụ cho việc phân tích định lượng các chất lỏng và các dung dịch. Các cuvet ATR chất lỏng có thể ứng dụng để theo dõi các quá trình hoàn toàn tự động, trực tuyến của các chất lỏng và chất lỏng nhớt. Thêm vào đó, với các module biến đổi quang học phù hợp chẳng hạn như hệ thống Axiot có thể sử dụng với các cuvet chất lỏng bên ngoài buồng chứa mẫu của quang phổ kế FT-IR. Điều này là quan trọng đối với các ứng dụng trực tuyến mà ở đó không dẫn mẫu vào quang phổ kế mà thực hiện việc phân tích tại những vị trí theo yêu cầu ngay cả ở trong môi trường khói hoặc trên dây chuyền sản xuất.

Với một đầu dò ATR, có thể đo được các phổ FT-IR *in situ* hoặc theo dõi các quá trình phản ứng, phân tích các chất thải độc hại,... Hiện tại, phòng thí nghiệm chúng tôi có 3 bộ cuvét ATR:



Hình 2a. Phổ HATR của giấy HTRH Trung Quốc (mặt không phủ)



Hình 2b. Phổ HATR của giấy HTRH Trung Quốc (mặt có phủ)

Bởi vì giấy và bột giấy có dạng tấm mỏng, nên chúng tôi chọn phương pháp phản xạ toàn phần suy giảm theo phương ngang (Horizontal Attenuated Total Reflectance, HATR) là thích hợp nhất.

Hình 2a và 2b là phổ HATR của giấy tráng phấn HTRH sản xuất tại Trung Quốc tương ứng của mặt không phủ và của mặt có phủ. Các phổ được ghi trong điều kiện: phần tử phản xạ làm bằng Zinc Selenide có độ dày 4 mm, chiều dài 80 mm với số lần phản xạ 12 và góc tới là 45 độ.

III. KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

Trước tiên, có thể nhận thấy rằng, phổ HATR ở vùng tần số cao (vùng 2900 cm^{-1}) có cường độ rất thấp so với phổ IR và Raman, bởi vì theo biểu thức (2) sóng tới có bước sóng dài (tần số thấp) có khả năng xuyên sâu hơn sóng có bước sóng ngắn (tần số cao).

- (1) Phản xạ toàn phần suy giảm theo phương ngang (Horizontal Attenuated Total Reflectance, HATR).
- (2) Phản xạ 30 độ (30 Degree Specular Reflectance, 30 Spec).
- (3) Phản xạ khuếch tán (Diffuse Reflectance, EasiDiff).

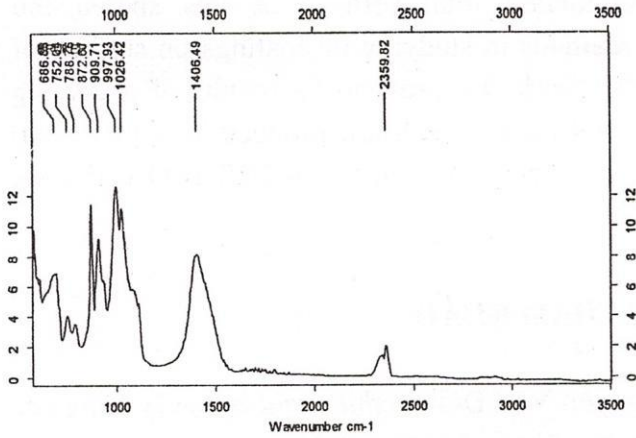
Chúng tôi sử dụng bộ cuvét thứ nhất trong công trình này vì nó phù hợp với điều kiện mẫu nghiên cứu.

II. THỰC NGHIỆM

Phương pháp quang phổ Raman và phổ hồng ngoại truyền qua gặp khó khăn trong việc nghiên cứu các lớp phủ bề mặt, chẳng hạn như các lớp phủ của một số loại giấy như giấy “art”, giấy tráng phấn (ừ chuyên môn của ngành giấy là coated paper), giấy tráng dung môi (solvent coated paper), giấy tráng nhũ tương (emulsion coated paper),... [4]. Để khắc phục, chúng tôi sử dụng phương pháp ATR như giới thiệu trên. Phương pháp này có đặc điểm là nó có khả năng ghi phổ hấp thụ *in situ* bề mặt của vật liệu khảo sát mà không cần phá mẫu hay tốn nhiều công chuẩn bị mẫu như phương pháp hấp thụ thông thường.

Các đỉnh vùng 2360 cm^{-1} là do khí CO_2 trong không khí trong buồng chứa mẫu khi ghi phổ.

Có sự khác biệt trong vùng $600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ giữa hai phổ do có sự xuất hiện của đỉnh phổ của lớp phủ trong phổ ở hình 2b. Đây là các đỉnh phổ của các vật liệu được sử dụng làm chất độn: titanium dioxide TiO_2 , cao-lanh, các chất kết dính: polyvinyl acetate, polystyrene butadiene [2]. Nhận xét và kết luận tương tự cho giấy "art" HONG WON của Hàn Quốc (hình 3).



Hình 3. Phổ HATR của giấy art HONG WON (Korea)

Với phương pháp HATR, trong tương lai chúng tôi sẽ mở rộng nghiên cứu sự biến đổi tính chất các bề mặt dưới tác động của điều kiện môi trường (vật lý, hóa học) cho các loại vật liệu khác.

IV. KẾT LUẬN

Phương pháp HATR đã chứng tỏ khả năng vượt trội hơn phương pháp hấp thụ hồng ngoại và cả Raman khi khảo sát, phân tích các loại giấy có lớp phủ mỏng. Một điều hết sức thuận lợi là phương pháp này có thể thực hiện ngay trên thiết bị FT-IR-Raman của chúng tôi chỉ cần lắp thêm một bộ cuvet ATR phù hợp (trong bài báo này là cuvet HATR).

STUDYING THE COATED PAPER USING THE METHOD OF HATR

Nguyen Van Den

University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: The method of horizontal attenuated total reflectance has shown the domination in comparing with IR and Raman methods in studying of coatings on surface of materials, especially organic compounds. In this work, we present the results of analysing components of the coating of two kinds of coated paper which are products of China and Korea using the method mentioned. Their FT-HATR spectra recorded by EQUINOX 55/FRA-106/S with a cell HATR are also shown.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Huỳnh Thành Đạt, Dương Ái Phương, Nguyễn Văn Đến, *Nghiên cứu bột giấy bằng các phương pháp quang phổ*, đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ (2001).
- [2]. R. C. Kenton and R. L. Rubinovitz, *FT-Raman investigations of forest products*, Applied spectroscopy, Vol. 4, No 8, p.1377-1380, (1990).
- [3]. R. G. Messerschmidt, *Appl. Spectrosc.* **40** (1986).
- [4]. Tiêu chuẩn số 24 TCN 81-2000, *Bột giấy, và các tông thông dụng – thuật ngữ*, Tạp chí Công nghiệp giấy số 1 (2000), Bộ Công nghiệp.