

## بررسی تطبیقی کارایی روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) جهت کاربرد در شناسایی ماده رنگزای قرمز دانه در الیاف تاریخی

فریبا موجودی<sup>۱</sup>، محسن محمدی آچاچلویی<sup>۲\*</sup>، فرزانه علی حسینی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

### چکیده

هدف این تحقیق بررسی تطبیقی نتایج روش‌های FTIR و TLC در شناسایی ماده رنگزای قرمز دانه در الیاف تاریخی - باستان‌شناختی و بررسی معایب و مزایای آنها است. ابتدا نمونه‌های آماده شده تحت پیرسازی دما، طبق نظریه فلر ۱۹۹۴ قرار گرفتند و تغییرات فام و pH آنها بررسی شد. برای بررسی تغییرات قبل و بعد از پیرسازی، (ATR-FTIR) و بعد از استخراج ماده رنگزا، TLC انجام شد. نتایج نشان داد، ابریشم رنگزای شده با قرمز دانه افزایش یافته است و کمترین میزان تغییرات  $R_f$  در محاسبه مربوط به TLC را دارد و نتایج طیف‌سنجی ATR-FTIR نشان داد، در مقایسه الیاف خام، رنگزای شده و پیرسازی شده این مطلب مشهود است که تفاوتی بین لیف خام و لیف رنگزای شده وجود ندارد لذا بایستی استخراج صورت گیرد تا طیف مربوط به اجزا ماده رنگزا مشخص گردد.

واژه‌های کلیدی: ماده رنگزا، قرمز دانه، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، کروماتوگرافی لایه نازک

## Comparative Study of FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and TLC (Thin Layer Chromatography) Efficiency for Application in Identification of Kermes Dye on Historical Fibers

F. Mujodi<sup>1</sup>, M. Mohammadi Achachluei<sup>1\*</sup>, F. Alihosseini<sup>2</sup>

1- Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, P. O. Box: 1744, Isfahan, Iran

2- School of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 31-12-2018

Accepted: 24-04-2019

Available online: 10-02-2020

### Abstract

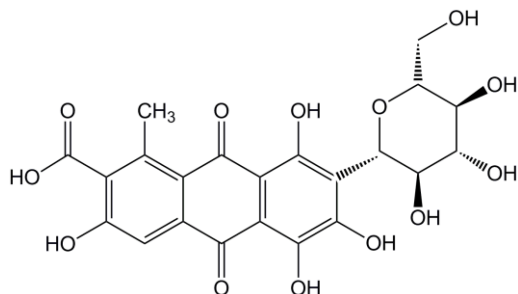
The aim of this research was study and comparison of FT-IR and TLC results for characterization of kermes dyes in archaeological and historical fibers and assessment of their advantages and disadvantages. Samples were prepared from silk and wool fibers. The samples were artificially aged according to Feller (1994). After aging, color change and pH were measured. Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) was applied for assessment and comparison of aged and unaged samples. Moreover, Thin Layer Chromatography was used before and after aging by choosing appropriate solvent. Results showed after aging, pH content of dyed silk with kermes was increased and  $R_f$  in TLC indicated minor change. The ATR-FTIR spectrometer results showed that there are no differences between raw and dyed fibers, therefore, the color should be extracted in order to specify the spectrum of color ingredients. After extracting the samples, they do not differ much with the aged ones. J. Color Sci. Tech. 13(2020), 293-303©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Dye, kermes, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Total Reflectance (FTIR), Thin Layer Chromatography (TLC)

## ۱- مقدمه

اسم علمی *Coccus cacti* از خانواده Coccidae به دست می‌آید و برای تولید انواع فام رنگی قرمز و ارغوانی به کار می‌رود [۹، ۱۰]. اجزا سازنده ماده رنگزای موجود اسید کارمینیک<sup>۱</sup> است که به طبقه آنتراکینون‌ها تعلق دارند. این ماده شیمیایی که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است، دارای وزن مولکولی ۴۹۲،۴ گرم بر مول بوده که به یک گروه قندی متصل است [۱۱، ۱۲].

قرمز دانه ماده رنگزایی با تاریخ طولانی و پرکاربرد در صنعت رنگزایی است، رنگ لاک‌ی معروف در قالی ایرانی از جمله فام‌های است که از قرمز دانه به دست می‌آید [۲۴، ۱۳]، بنابراین ارزیابی این ماده در شناخت فناوری رنگزایی در گذشته حائز اهمیت است، پشم و ابریشم به دلیل کاربردشان در صنعت رنگزایی مورد مطالعه گرفته‌اند. الیاف پشم از اسیدهای آمینه تشکیل شده و به واسطه وجود گروه‌های آمینو و کربوکسیل آزاد از خود رفتار آمفوتری نشان می‌دهند [۱۳]. ابریشم خام از دو بخش درست شده است. نخست ماده‌ای به نام فیبروئین و دیگری ترکیبی مانند ژلاتین که پیرامون دو رشته ابریشم را فرا گرفته و آنها را به یکدیگر پیوند می‌دهد [۱۰]. مناسب‌ترین روش برای شناسایی نوع ماده رنگزا بدون هیچ گونه تخریب "طیف‌سنجی انعکاسی کل تضعیف شده زیر قرمز (ATR)" تشخیص داده شده است [۱۴]. در یک طیف‌سنج FTIR، پرتوی که از یک منبع ایجاد می‌شود، از یک اینترفرومتر و سپس، نمونه عبور داده شده و در نهایت، به یک آشکارساز می‌رسد [۱۵]. در شناسایی مواد رنگزای طبیعی استفاده از روش‌های دستگاهی معمولاً بسیار وقت‌گیر و پرهزینه نیز می‌باشند. لذا بدیهی است جایگزینی روش‌های غیرتخریبی به جای روش‌های شیمیایی تخریب‌پذیر جهت شناسایی ماده رنگی موجود در آثار باستانی و هنری می‌تواند بسیار مورد توجه باشد [۱۶]. روش‌های شناسایی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری و کروماتوگرافی لایه نازک از پرکاربردترین روش‌های شناسایی مواد آلی همچون مواد رنگزا هستند که به دلیل در دسترس بودن و کم‌هزینه بودن مورد توجه هستند، لذا ارزیابی استانداردهای مربوط به شناسایی مواد رنگزا با این دو روش ضروری به نظر می‌رسد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی اسید کارمینیک [۱۲].

رنگزایی یا صباغی به فرآیندی گفته می‌شود که در طی آن کالای نساجی مثل الیاف، نخ، پارچه و یا پوشاک در محلولی که شامل مواد رنگزا و مواد شیمیایی می‌باشد، رنگ‌آمیزی گردد [۱]. در ایران قدیمی‌ترین مدرکی که استفاده از پوست و پشم را نشان می‌دهد، دسته چاقویی است متعلق به هفت هزار سال پیش که در سیلک کاشان کشف شده است و یک انسان دارای پوشش را نشان می‌دهد [۲]. بافته‌ها و منسوجات در ادوار مختلف زندگی انسان از بارزترین نمادهای پیشرفت فرهنگی تمدن‌ها محسوب می‌شوند ولی به دلیل ناپایداری الیاف گیاهی و حیوانی، متأسفانه نمونه‌های بسیار اندکی در طول زمان به دست ما رسیده است [۳]. کهن‌ترین اثر دارای گره ایران، که تا به حال نخستین نمونه قالی ایران محسوب شده، توسط رودنکو<sup>۱</sup> در کناره‌های مغولستان، ناحیه‌ای به نام پازیریک کشف شده است [۴]. دوران صفوی اوج ترقی صنایع نساجی و قالی‌بافی است، مواد رنگزای گیاهی که هنوز درخشندگی و ثبات خود را حفظ کرده‌اند، از ویژگی‌های منسوجات این دوران است [۵]. با دیدن فرش‌ها و قالیچه‌های قدیمی احتمالاً این سوال به ذهن می‌رسد که چطور این مواد رنگزا پس از سال‌ها هنوز شفاف و شاداب مانده‌اند؟ از آنجا که پاسخ این سوال بسیار عمیق است باید از تاریخچه نامشخص و کور رنگزایی آگاهی داشت [۶].

از آن جایی که مطالعات زیادی در زمینه شناسایی عوامل مربوط به رنگزایی در نمونه‌های تاریخی در ایران انجام نشده است با توجه به ادامه فرآیند رنگزایی سنتی تا چند دهه قبل، می‌توان از نمونه‌های متاخر بهره گرفت تا مطالعات دقیق‌تری برای پاسخ به پرسش‌هایی چون چگونگی رنگ کردن الیاف و شناسایی مواد رنگزای طبیعی مورد استفاده در بافت، صورت گیرد. در این زمینه نیاز است روش‌های مناسبی انتخاب شوند که این مساله گویای اهمیت طبقه‌بندی روش‌های مطالعه بر اساس نیازهای پژوهشی در زمینه باستان‌سنجی است تا بتوان در مطالعات مختلف روش بررسی مناسب را با توجه به شرایط پژوهشی در آثار تاریخی و باستان‌شناختی انتخاب نمود.

هر چند که تهیه مواد رنگزای گیاهی دشوارتر است، برخی از صاحب‌نظران و دست‌اندرکاران فرش بر این باورند که مواد رنگزای طبیعی دارای ثبات خوبی در برابر نور و شستشو و سایش هستند [۷]. در ایران بیش از صد نوع ماده رنگزای گیاهی به ثبت رسیده که از نظر ثبات از درجات مختلفی برخوردار است [۸]. قرمز دانه یک ماده رنگزا با منشأ حیوانی است که از بدن خشک شده جنس ماده نوعی شپش یا حشره‌ای کمیاب شبیه به کفش‌دوزک به نام کوچینیل<sup>۲</sup> با

1 -Rudenko

2 -Cochineal

3 -Carminic acid

و رنگرزی به مدت یک ساعت و سی دقیقه (حداقل) ادامه یافت، در نهایت کالای رنگرزی شده پس از استخراج با آب و صابون شسته شد (شکل ۲).

نمونه‌های آماده شده شامل چهار دسته به انضمام ماده رنگزا و دندان‌ها بودند که هر کدام از نمونه‌ها برای پیرسازی تکرار داشت. در کل ۱۲ نمونه با دسته و کد اختصاری در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱: نمونه‌ها و کد اختصاری آنها.

نمونه	کد اختصاری
پشم	W
ابریشم	S
قرمزدانه	K
زاج سفید	A

### ۲-۲-۲- تعیین pH نمونه‌ها

نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی، قبل و بعد از پیرسازی pH سنجی شدند و میزان اسیدی بودن آنها اندازه‌گیری شد. pH آنها به وسیله دستگاه pHسنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر اساس استاندارد ISO 3071:2005 اندازه‌گیری شد. میزان pH نمونه‌ها قبل از پیرسازی در پنج نقطه اندازه‌گیری شد و سپس میانگین آنها محاسبه شد. پس از مرحله پیرسازی نیز اسیدی بودن نمونه‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد، pH آب مقطر مورد استفاده جهت سنجش میزان اسیدی بودن نمونه‌ها ۶٫۵۷ و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود.

1-Merck

شناسایی این مواد با استفاده از FT-IR و TLC نیازمند ارزیابی نتایج این روش‌ها و ارائه معایب و مزایای آنهاست. این پژوهش سعی بر آن دارد که با بررسی تطبیقی کارایی روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR-ATR) و کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) به شناسایی ماده رنگزای قرمزدانه مورد استفاده در الیاف بپردازد.

## ۲- بخش تجربی

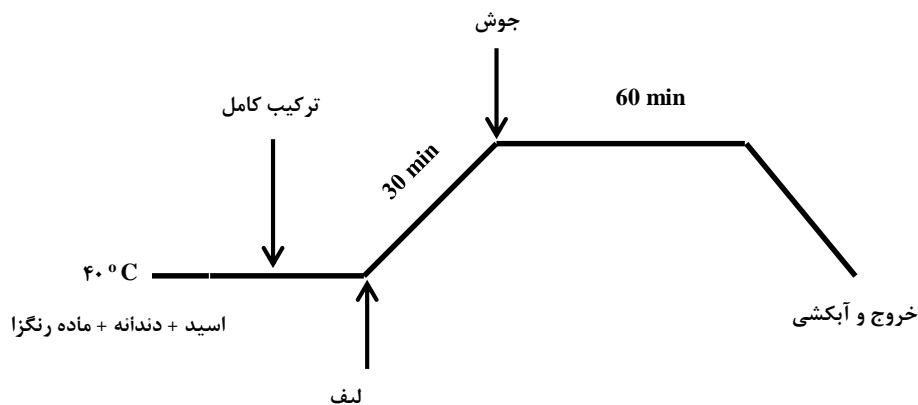
### ۲-۱- مواد

جهت نمونه‌سازی، الیاف پشم و ابریشم به صورت فام و سفیدکاری نشده تهیه شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها از نخ پشمی سه‌لا و ابریشمی دولا و ماده رنگزای قرمزدانه، تهیه شده از کارگاه مرمت دانشگاه هنر اصفهان، استفاده شد. حلال‌های استفاده شده، اسید استیک و زاج استفاده شده ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> بودند.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- نمونه‌سازی

آماده‌سازی نمونه‌ها با توجه به دستورالعمل موجود [۱۷]، با استفاده از نسخه رنگرزی صورت گرفت. برای رنگرزی پشم و ابریشم از روش، ماده رنگزا و دندان‌ها همزمان استفاده گردید. این روش هم از نظر صرف وقت و هم از لحاظ سهولت کار مناسب است. برای شروع کار ابتدا حمام ۱۰ تا ۲۰ برابر وزن خامه پشمی و ابریشمی از آب پر شد، سپس ماده کمکی، اسید استیک و دندان‌ها مورد استفاده، زاج سفید به حمام اضافه شد و در آخر ماده رنگزا مورد نظر، قرمزدانه به آن اضافه گردید. در این حالت محتوی حمام را کاملاً هم‌زده شد تا مواد در هم مخلوط شوند. پشم و ابریشمی که قبلاً به خوبی شسته و آب‌خور شده بود، به حمام اضافه شد و پنج دقیقه در همان درجه حرارت در حال اختلاط باقی‌ماند. سپس، حمام در مدت ۴۰ دقیقه به حالت جوش رسانده شد



شکل ۲: نمودار رنگرزی مربوط به آماده‌سازی نمونه‌ها.





شکل ۳: میانگین میزان pH نمونه‌ها قبل و پس از پیرسازی.

نمونه پیرسازی شده آن، ۰,۲ افزایش را نشان می‌دهد، همچنین  $R_f$  در استخراج قرمزخانه از پشم کاهش ۰,۱ را داشته، کاهش و افزایش میزان  $R_f$  در نمونه‌های بالا بیانگر این مطلب است که قرمزخانه در شرایط گفته شده متغیر و قابل شناسایی نیست. این نمونه در این استخراج قرمزخانه از پشم تغییری نداشته است، این نمونه در این شرایط قابل شناسایی است. افزودن زاج سفید به قرمزخانه  $R_f$  را به میزان ۰,۲ افزایش داده‌است، این نشان می‌دهد که دندان در شناسایی قرمزخانه تأثیر دارد و بهتر است برای دندان‌های متفاوت نمونه شاهد مناسب تهیه گردد. تمام مواد رنگزای قرمز آنتراکینون با استفاده از دندان‌های آلومینیم یا قلع و عمدتاً بر روی پشم و ابریشم به کار می‌روند [۹]. در رنگرزی پشم بدون استفاده از دندان، عامل اتصال ماده رنگزا به مولکول پشم، پیوند هیدروژنی ایجاد شده بین مولکول ماده رنگزا و گروه آمینو پشم است [۱۳].

### ۳-۳- رنگ‌سنجی نمونه‌ها

برای بررسی میزان تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی میانگین تغییر شاخص‌های  $L^*a^*b$  هر نمونه محاسبه گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، میزان شاخص  $L$ ، روشنایی تا تاریکی را نشان می‌دهد، در نمونه  $k$  قبل از پیرسازی دما نسبت به بعد از پیرسازی دما، افزایش یافته‌است و فام نمونه نسبت به قبل از پیرسازی دما روشن‌تر شده‌است. دیگر شاخص مورد بررسی در تغییرات رنگی،  $a$  است، که میزان تغییرات رنگی از سبز به قرمز را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد این شاخص در نمونه  $k$  بعد از پیرسازی کاهش یافته‌است و فام نمونه‌ها روشن‌تر شده‌است. آنچه در بررسی تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه حایز اهمیت است تغییرات به وجود آمده در شاخص  $b$ ، زرد تا آبی، است نتایج مشاهده‌گویی این مطلب است که این شاخص در نمونه  $k$  بعد از پیرسازی دما کاهش یافته و فام نمونه به زرد تمایل دارد، این

در نمونه‌های پشم نیز پس از پیرسازی کاهش pH دیده می‌شود که در نمونه رنگرزی نشده شدت بیشتری دارد. تغییر ساختار پروتئینی الیاف در طول پیرسازی موجب تشکیل گروه‌های اسیدی و قلیایی می‌شود. شکست زنجیر پلی پپتید موجب کاهش آمینواسیدهای حاوی گروه‌های کربوکسیل از زنجیر می‌شود. به علاوه فرآیند تخریب موجب تشکیل آمونیاک و گروه‌های آمینی می‌گردد [۱۹-۲۱]. رنگرزی الیاف پشمی بر اساس نیروهای متقابل بین مولکول‌های ماده رنگزا با گروه بازی در پشم صورت می‌پذیرد، مواد رنگزای بازی نیز قادرند در مقیاس کم با توجه به وجود گروه کاتیونی خود با گروه کربوکسیل الیاف پشم ترکیب گردند. گروه آمین پشم در محیط اسیدی از بار مثبت برخوردار شده و می‌تواند با گروه آنیون ماده رنگزا ترکیب گردد. تجزیه گروه کربوکسیل پشم در محیط اسیدی کاهش خواهد یافت. ماده رنگزا نیز در حمام تجزیه شده و با گروه آمین باردار شده (کاتیون) پشم تشکیل پیوند الکتروستاتیک (نمکی) می‌نماید [۹]. تغییرات الیاف پشمی در محیط قلیایی به تبدیل گروه‌های هیدروکسی به حالت کوئینونوئید نسبت داده می‌شود [۲۲]. مواد رنگزای موجود در قرمزخانه از ساختارهای شیمیایی آنتراکینونی حاوی گروه اسید کربوکسیلیک برخوردار است و قادر است با الیاف پشم پیوند یونی تشکیل دهد [۱۱]. کاهش یا افزایش pH در طول پیرسازی نشان می‌دهد که کدامیک از این گروه‌ها بیشتر تولید شده‌اند. این امر ناشی از ساختار و برهم‌کنش‌های الیاف، ماده رنگزا و دندان است. ابریشم، گروه‌های آمینی و آمونیاک تولید می‌کند که در رنگرزی با قرمزخانه افزایش pH را دارد.

### ۳-۲- کروماتوگرافی لایه نازک

نتایج حاصل از کروماتوگرافی در شکل ۴ نشان داده شده است. فرآیند پیرسازی به میزان ۰,۱ در  $R_f$  قرمزخانه کاهش یافته‌است. استخراج قرمزخانه از ابریشم  $R_f$  را ۰,۳ افزایش داده‌است، میزان  $R_f$  در

منظور نمونه‌های قبل از پیرسازی و بعد از پیرسازی دما با یکدیگر مقایسه شدند تا تغییرات کلی رنگ مشخص شود. نتایج حاصل از این محاسبه در جدول ۲ آمده است. مقایسه تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ )، نشان می‌دهد نمونه k با توجه به شاخص‌های بررسی شده رنگ، با گذر زمان روشن و زرد شده است.

تغییرات رنگی بعد از پیرسازی دما بوده است. این مطلب ناشی از تغییرات شیمیایی ایجاد شده در ماده رنگزایی فرآیند پیرسازی است. افزایش اکسایش و گروه کربونیل باعث افزایش فام زرد در ماده رنگزایی است [۲۳]. علاوه بر بررسی هر یک از شاخص‌های a, L, b در نمونه‌ها، تغییرات کلی رنگ ( $\Delta E$ ) نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. بدین



شکل ۴: محاسبه  $R_f$  نمونه‌های کروماتوگرافی شده.

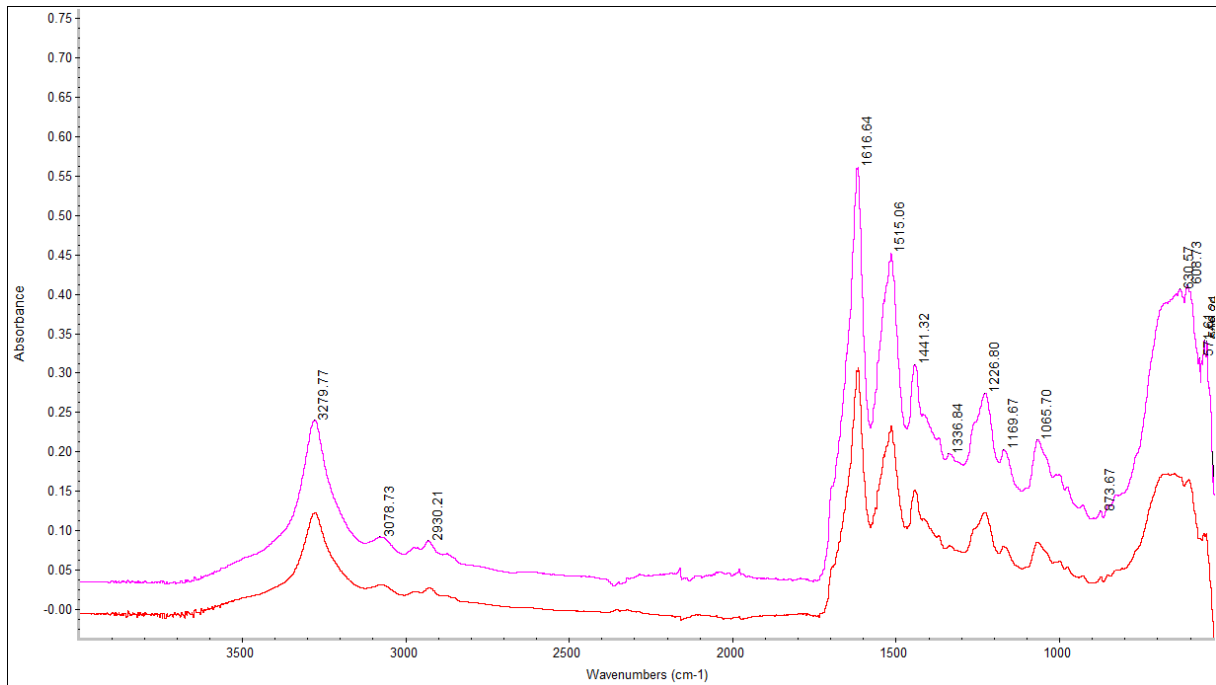
جدول ۲: میانگین و شاخص تغییرات رنگی داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی نمونه‌ها، قبل و بعد از رنگ‌سنجی.

$\Delta E$	L		A		B		
	قبل از پیرسازی	بعد از پیرسازی	قبل از پیرسازی	بعد از پیرسازی	قبل از پیرسازی	بعد از پیرسازی	نمونه
۲۵,۰۹	۷۲,۱۲	۵۳,۵۰	۱۷,۸	۳۳,۵۶	۱۲,۴۳	۱۸,۳۰	قرمز دانه K

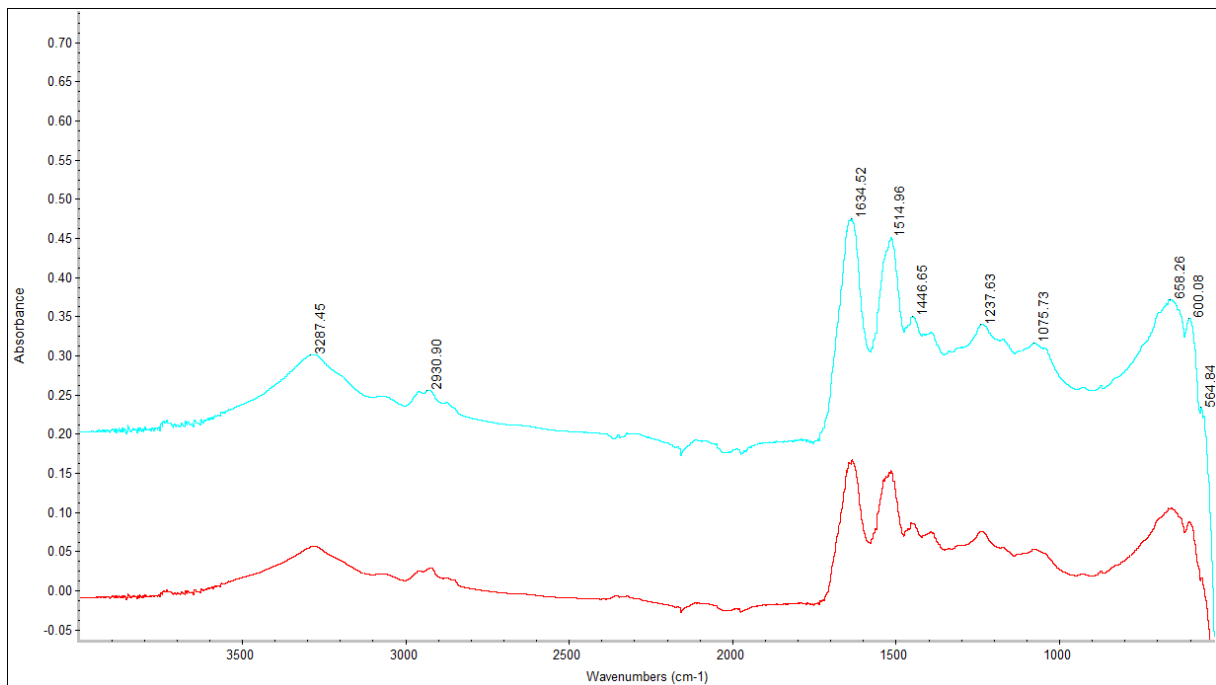
است، معمولاً طیف مشخص در محدوده  $1680-1670 \text{ cm}^{-1}$  یعنی ناحیه پیوند  $C=O$  مربوط به گروه‌های کربونیل است [۲۴]. در هر دو نمونه قبل و پس از پیرسازی تفاوت بسیار اندکی که در باندها مشاهده می‌گردد مربوط به شدت جذب است. بدین معنی که در شکل ۵ (نمونه ابریشم) نوارهای جذبی  $1616$ ،  $1515$  و  $1441 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از جذب آمید، قبل و بعد از پیرسازی به خوبی مشهود است. این مسأله در نوارهای جذبی  $1226$  و  $1055 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از  $CH$  کششی، نیز دیده می‌شود. هر چند نوار جذبی  $2030 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از گروه‌های متیل و متیلن تغییری نشان نمی‌دهد. همین مسأله در طیف نمونه پشم (شکل ۶) نیز دیده می‌شود. به گونه‌ای که در نوارهای جذبی  $1634$ ،  $1514$ ،  $1446 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از آمید، نیز تفاوت چندانی دیده نمی‌شود.

### ۳-۴- طیف‌سنجی ATR-FTIR نمونه‌های ساخته شده

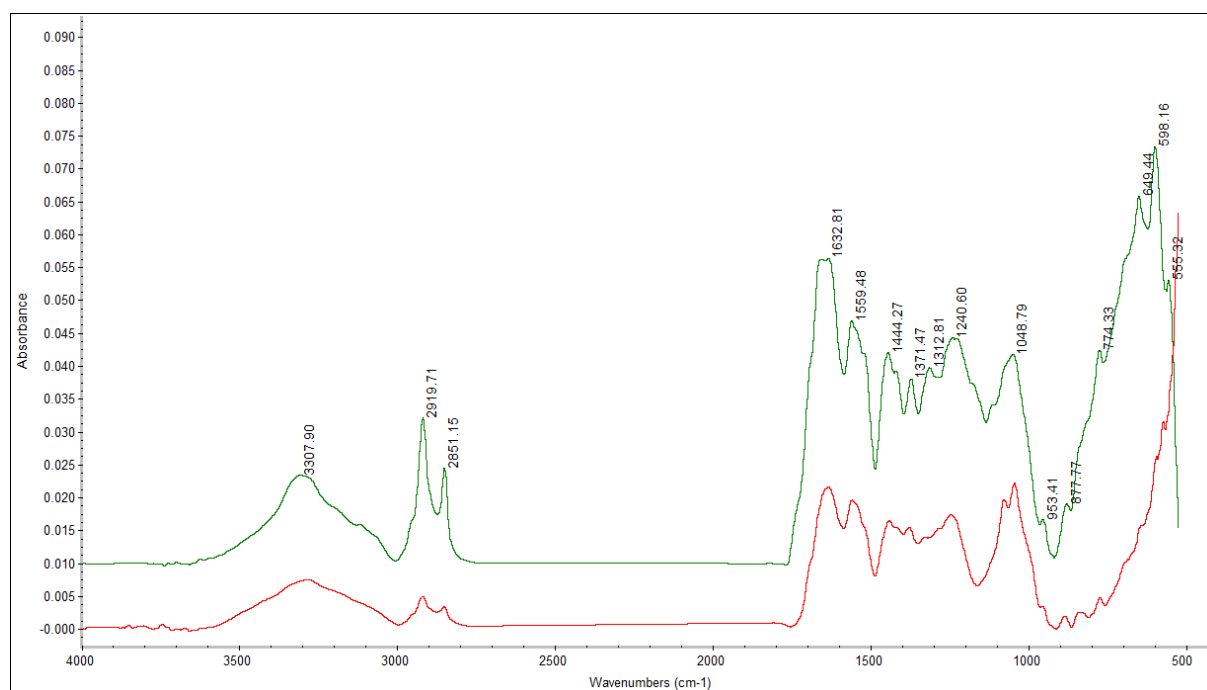
طیف‌سنجی در دو مرحله، قبل و بعد از پیرسازی دما انجام شد و طیف‌های گرفته شده قبل و بعد از پیرسازی در کنار یکدیگر قرار گرفتند تا تغییرات صورت گرفته در طی پیرسازی، برای هر کدام از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. پس از بررسی طیف‌های ATR گرفته شده قبل و پس از پیرسازی، امکان رخ دادن برخی واکنش‌های شیمیایی مانند آبکافت، تخریب شیمیایی و واکنش اکسایش در طی فرآیند پیرسازی وجود دارد. واکنش آبکافت واکنشی است که با حضور آب و در محیط اسیدی انجام می‌شود. آبکافت سبب اسیدی شدن و تخریب لیف می‌شود. مهم‌ترین واکنشی که می‌تواند باعث زردشدگی لیف شود، واکنش اکسایش است. این واکنش با ایجاد ترکیبات اکسیدی که با جذب نور تغییر فام می‌دهد سبب تغییر در فام لیف می‌شود. یکی از مهم‌ترین این ترکیبات اکسیدی، کربونیل



شکل ۵: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه ابریشم (پایین، قبل از پیرسازی - بالا، بعد از پیرسازی).



شکل ۶: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه پشم (پایین، قبل از پیرسازی - بالا، بعد از پیرسازی).



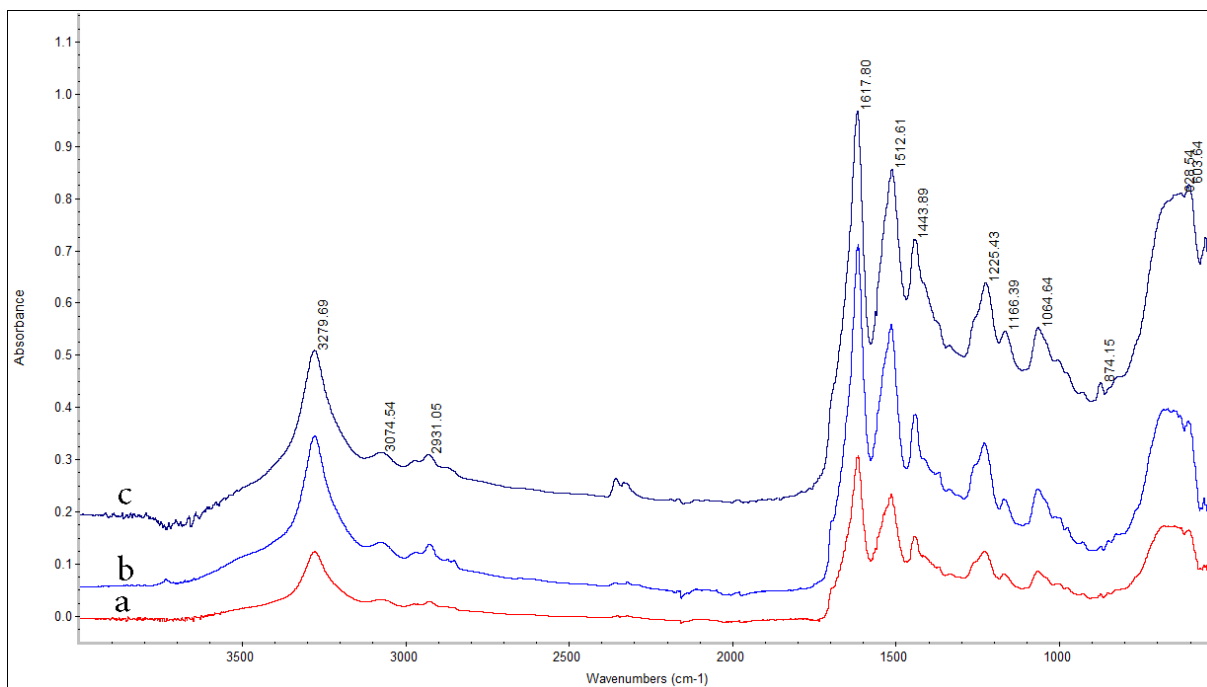
شکل ۷: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه قرمزانه (پایین، قبل از پیرسازی - بالا، بعد از پیرسازی).

تغییرات زیادی مشاهده نمی‌شود. در واقع می‌توان گفت که فرآیند رنگ‌رزی تغییر ساختاری جدی در الیاف ابریشم و پشم ایجاد نکرده‌است. به علاوه پس از پیرسازی نیز تغییری که بتوان ناشی از تأثیر یا تغییر فام و فرآیند رنگ‌رزی دانست در نوارهای جذبی دیده نمی‌شود. این نوارهای جذبی مؤید این امر هستند که با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز و بررسی مستقیم الیاف، به احتمال زیاد نمی‌توان به شناسایی قرمزانه پرداخت زیرا نوارهای جذبی این ماده رنگزا که در سطح لیف وجود دارند با نوارهای جذبی مربوط به ساختار ابریشم و پشم پوشانده شده‌اند و در طیف ابریشم و پشم رنگ‌رزی شده مشهود نیستند، در نتیجه بایستی ماده رنگزا از لیف استخراج گردد تا بتوان نسبت به شناسایی اقدام نمود. همان‌گونه که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ دیده می‌شود پس از استخراج، طیف مربوطه به اجزا ماده رنگزا مشخص است هرچند ماده رنگزای استخراج شده از نمونه پیرسازی شده ابریشم، نوار جذبی شاخص کربونیل در  $1738 \text{ cm}^{-1}$  وجود ندارد اما نوارهای جذبی قرمزانه که بیشتر توضیح داده شد مشاهده می‌گردد. در نتیجه می‌توان از طیف‌سنجی زیر قرمز برای شناسایی ماده رنگزای قرمزانه در الیاف تاریخی استفاده کرد.

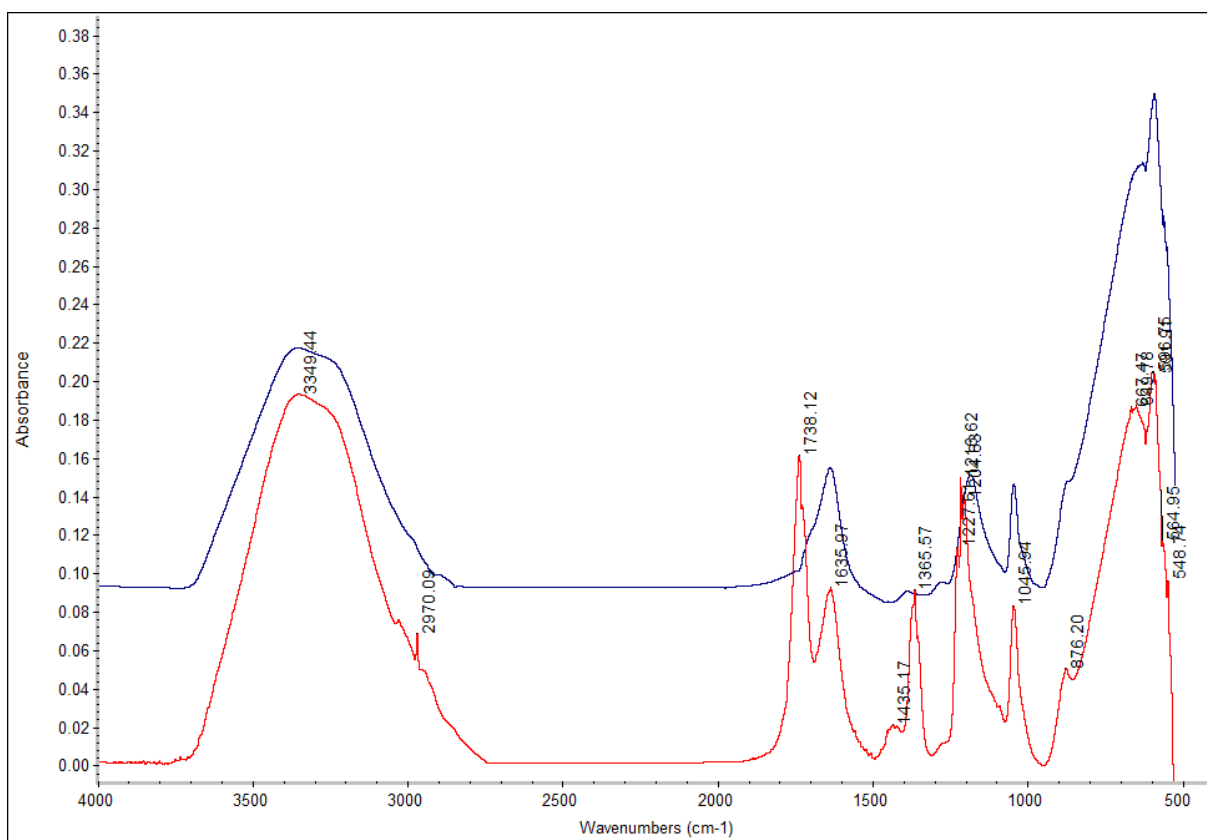
طیف ارائه شده در شکل ۷ مربوط به قرمزانه و پیرسازی این ماده رنگزا است، جذب در محدوده  $1125-985 \text{ cm}^{-1}$  یعنی ناحیه پیوند S-O که مربوط به گروه‌های سولفات است. ظهور پیک در محدوده  $1080 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به آنیون‌های فسفات و رنگدانه‌ای که از بدن حشره خارج می‌شود، است. در مجموع آنیون‌های سولفات و کربناته و دیگر آنیون‌ها با آلومین هیدراته بی‌شکل لایه رنگی ترکیب می‌شود. افزایش شدت جذب بعد از پیرسازی به دلیل رخ دادن واکنش‌های آبکافت و اکسایش است. طیف مشخص شده در  $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آمید در این ماده رنگزا است [۲۴]. همچنین جذب  $2851 \text{ cm}^{-1}$  و  $2919 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از CH آلیفاتیک است. همچنین حضور نوار جذب‌های مرتبط با OH کششی در محدوده  $3307 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسی ماده رنگزا و اسید آمینه الیاف است.

شکل‌های ۸ و ۹ طیف‌های مربوط به الیاف ابریشم و پشم خام، رنگ‌رزی شده و پیرسازی شده را نشان می‌دهد. مقایسه این سه طیف به خوبی گویای این امر است که تغییر خاصی پس از رنگ‌رزی الیاف در نوارهای جذبی دیده نمی‌شود. به علاوه پس از پیرسازی نیز

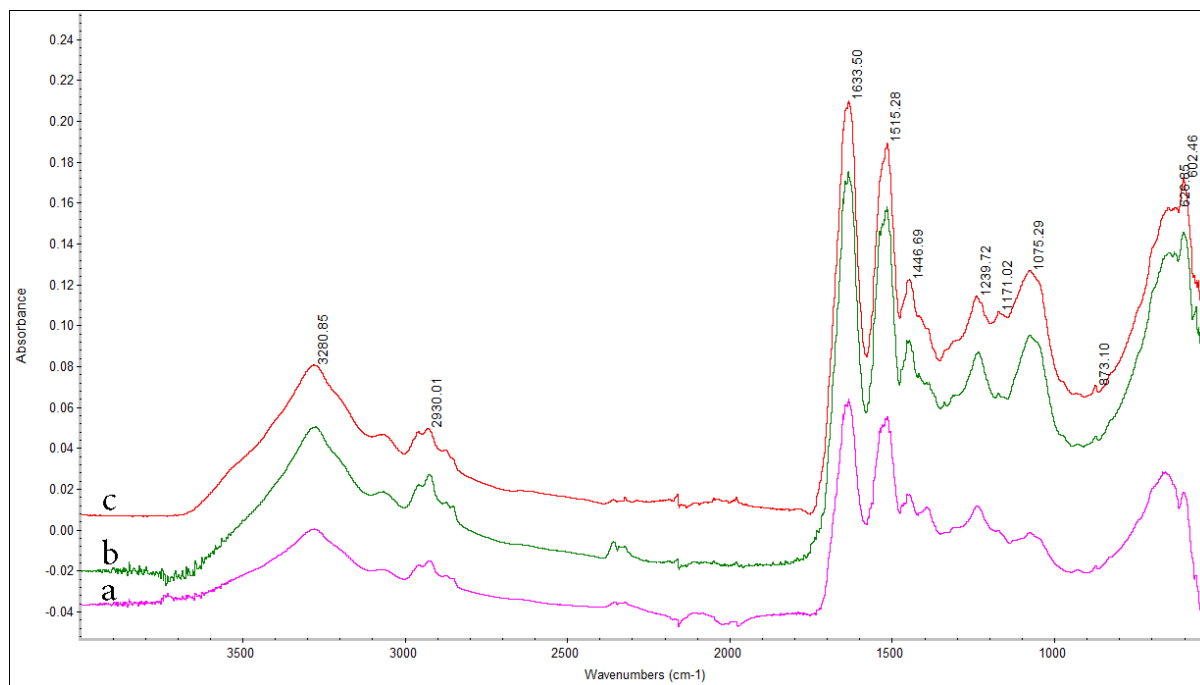




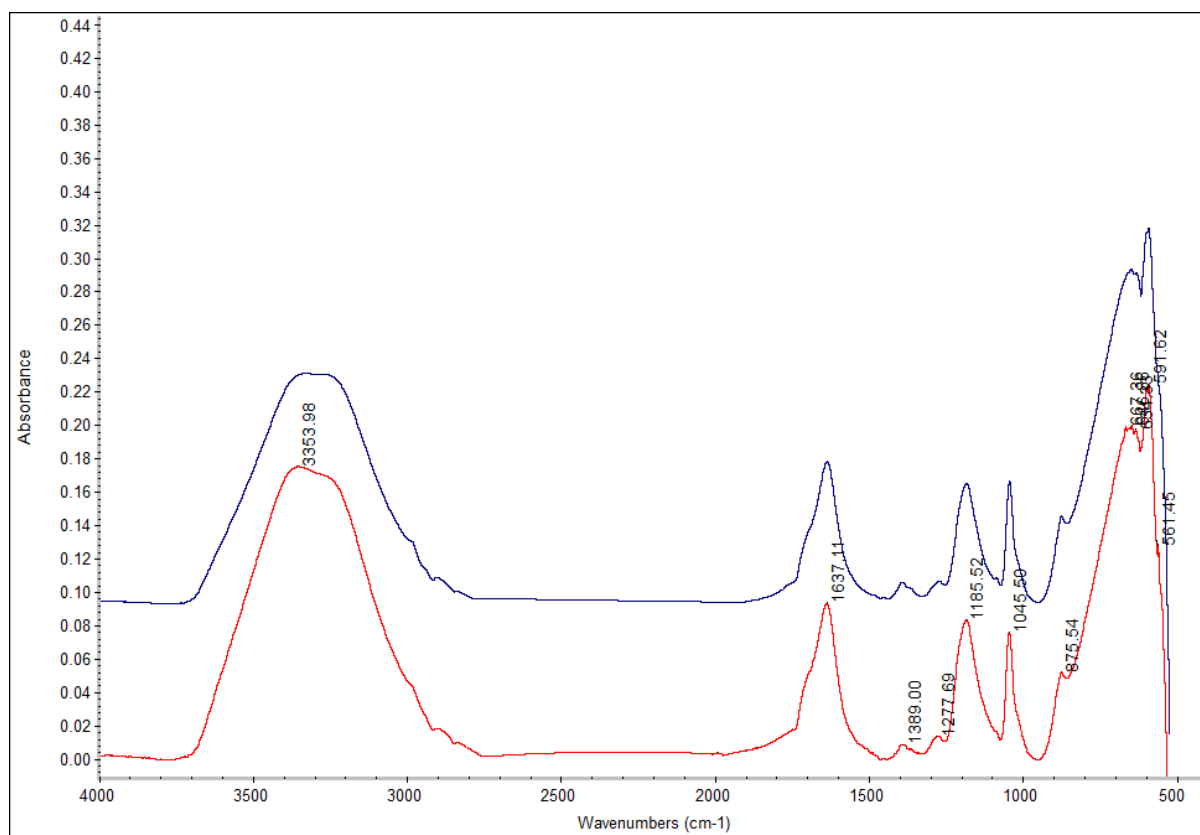
شکل ۸: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه‌های ابریشم بدون رنگ (a)، ابریشم رنگ‌ریزی شده با قرمزخانه (b)، رنگ‌ریزی شده با قرمزخانه و پیرسازی شده (c).



شکل ۹: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه حاصل از استخراج از لیف (a, s.k, a), ابریشم (b, s.k, a).



شکل ۱۰: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه‌های پشم بدون رنگ (a)، پشم رنگ‌رزی شده با قرمز دانه (b)، نمونه حاصل از استخراج از لیف (پایین w.k بالا)، پشم رنگ‌رزی شده با قرمز دانه و پیرسازی شده (c).



شکل ۱۱: طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) جهت شناسایی ماده رنگزای قرمزانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد الیاف ابریشم پس از پیرسازی افزایش pH را نشان می‌دهند. در نمونه‌های پشم نیز پس از پیرسازی کاهش pH دیده می‌شود. پیرسازی موجب تشکیل گروه‌های اسیدی و قلیایی در ساختار الیاف می‌شود. شکست زنجیره پلی پپتید موجب کاهش آمینواسیدهای حاوی گروه‌های کربوکسیل از زنجیره می‌شود. همچنین فرآیند تخریب موجب تشکیل آمونیاک و گروه‌های آمینی می‌گردد. مقایسه تغییرات فام نشان می‌دهد که با گذشت زمان نمونه قرمزانه روشن و زرد شده‌است. نتایج حاصل از کروماتوگرافی برای نمونه قرمزانه نتایجی نزدیک به هم و با اختلاف اندک است. در مقایسه الیاف خام، رنگزای شده و پیرسازی شده این مطلب مشهود است که تفاوتی بین لیف

## ۵- مراجع

۱. ع. خسروی، ک. قرنچیک، تاریخچه رنگزای الیاف مصنوعی و اسنات سلولز، چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر و دانشگاه هرمزگان، ۱۳۷۴.
۲. م. غیبی، هشت هزار سال تاریخ پوشاک اقوام ایرانی، تهران: هیرمند، ۱۳۸۴.
۳. ع. سامی، بافندگی و بافته‌های ایرانی از دوران کهن، مجله بررسی‌های تاریخی، ۱۳۴۹(۳)، ۱-۳۸.
۴. م. حیاتی، م. منتظر، رنگزای الیاف با رنگ‌های طبیعی، ویرایش داوود نقلانی، مؤسسه آموزش عالی علمی کاربردی، تیر ۱۳۸۵.
۵. ش. نوش آبادی، هنر رنگزای سنتی در ایران و جهان، نشریه هما، ۹۳(۱۳۹۲).
۶. و. جهانشاهی افشار، فرآیند و روشهای رنگزای الیاف با مواد طبیعی، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه هنر، ۱۳۸۰.
۷. ش. مردانی نژاد، م. نوروزی، م. وزیرپور، ل. روشندل، رنگزای الیاف طبیعی به کمک تعدادی از گیاهان عالی و بررسی ثبات آنها به منظور شناسایی گیاهان رنگده، نشریه پژوهش و سازندگی (۱۳۸۳)، ۶۳، ۶۹.
۸. غ. رسولی، رنگزای سنتی در پیرسواران ملایر، فصلنامه نمایه پژوهش، تهران: وزارت فرهنگ و ارشاد، (۱۳۷۸).
۹. م. میرجلیلی، روش‌های آزمایشگاهی رنگزای الیاف طبیعی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، ۱۳۸۷.
۱۰. د. امیری، رنگزای طبیعی و استخراج رنگدانه از گیاه اسپرک، شباهنگ، ISBN 978-964-2732-53-1، فروردین ۱۳۸۷.
۱۱. م. شاه‌پروری، س. صفاپور، ک. قرنچیک، مطالعه رفتار سینتیکی و قابلیت رنگزای نخ پشمی با مواد رنگزای طبیعی روناس و قرمزانه، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰(۱۳۹۵)، ۱۹۵-۲۰۶.
12. H. Akbar zadeh pasha, Iran and world clinical encyclopedia, Pasha, Tehran, 2005.
۱۳. ع. شمس ناتری، ا. اکرامی، م. مافی، بررسی اثر ترتیب عملیات رنگزای و دنداندهی بر رنگ حاصل در رنگزای منفرد و ترکیبی پشم با قرمزانه و پوست انار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱(۱۳۸۸)، ۱۱۷-۱۲۲.
۱۴. ف. مهجور، ز. علی‌نژاد اسبویی، بررسی تطبیقی نقش مایه و بافت یک نمونه از پارچه‌های عصر سلجوقی موجود در موزه مقدم دانشگاه تهران، نشریه مطالعات تطبیقی هنر(دو فصلنامه علمی پژوهشی)، سال دوم، ۳(۱۳۹۱)، ۷۱-۸۵.
۱۵. ب. استوارت، روش‌های تجزیه مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی، ترجمه مسعود باقرزاده کثیری، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ۱۳۹۳.
۱۶. س. گرچی‌کندی، ک. قرنچیک، بررسی کارایی طیف‌سنجی زیر قرمز نزدیک در شناسایی رنگزای طبیعی روناس از رنگزای مصنوعی، مورد استفاده در خامه فرش دستباف، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۳(۱۳۹۳)، ۱۸۷-۱۹۲.
۱۷. ا. وکیلی، رنگزای الیاف فرش دستباف، تهران: انتشارات نقش هستی، ۱۳۸۲.
18. R. Feller, Accelerated aging photochemical and thermal aspects. Getty conservation institute, 1994.
19. S. P. Hersh, P. A. Tucker, M. A. Becker, Characterization of historical and artificially aged silk fabrics, in: Ralph O. Allen (ed), Archaeological Chemistry IV, American Chemical Society, Chapter 25, 1989, 429-449.
20. R. V. Kurupillai, S. P. Hersh, P. A. Tucker, Degradation of silk by heat and light, in: Howard L. Needles, S. Haig Zeronian (eds), Historic textile and paper materials conservation and characterization, American Chemical Society, Chapter 6. 1986, 111-127.
21. N. V. Padaki, B. Das, A. Basu, Advances in understanding the properties of silk. In Advances in Silk Science and Technology. 2015, 3-16.
22. Timber, The Handbook of natural plant dyes, Incorporated. 2010.
23. H. Holik, Handbook of paper and board, John Wiley & Sons. 2006, 322.
24. C. Higgitt, J. Kirby, M. Spring, Red lake pigments: linking analytical results to the recipes. Scientific Department, National Gallery. 2006.