

تعیین حالت ترمودینامیکی آب در مقیاس نانو با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز

شهریار عصفوری^{*}، سیدعبدالله شجاعی، رضا آذین

دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر

چکیده

انتظار می‌رود که حالت ترمودینامیکی آب در نانوسامانه‌ها در مقایسه با حالت آن در مقیاس توده متفاوت باشد. یکی از روش‌های اثربخش برای تعیین حالت ترمودینامیکی آب در مقیاس نانو تکنیک تبدیل فوریه مادون قرمز است. در این تحقیق با ارائه یک روندنمای جامع نشان داده شد که با تفکیک طیف کلی حاصل از این تکنیک به طیف‌های شناخته شده می‌توان شناخت کاملی از حالت‌های ترمودینامیکی آب در نانوسامانه‌ها بدست آورد. معمولاً برای شبیه‌سازی آب در مقیاس نانو می‌توان از نانو سامانه‌های میسلی معکوس استفاده نمود. مطالعات انجام شده نشان داد که آب در مقیاس نانو می‌تواند به حالت‌های شبه توده، متصل به گروه رأس / یون پوششی ماده فعال سطحی، و به صورت منفرد یا منومری باشد. به عبارت دیگر در این مقیاس تنها بخشی از مولکول‌های آب به حالت شبه توده بوده و قادر به انحلال مواد آب دوست درون خود هستند. لذا برخلاف مقیاس ماکرو نباید در مقیاس نانو محاسبه میزان حلالیت و غلظت مواد آب دوست را بر مبنای کل آب موجود در نظر گرفت. علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان داده است که مولکول‌های آب در مقیاس نانو می‌توانند تا رسیدن به یک وضعیت پایا بین حالت‌های گوناگون موجود تبادل شوند.

واژه‌های کلیدی: حالت آب، ترمودینامیک، نانو ساختار، میسل معکوس، طیف سنجی

osfour@pgu.ac.ir

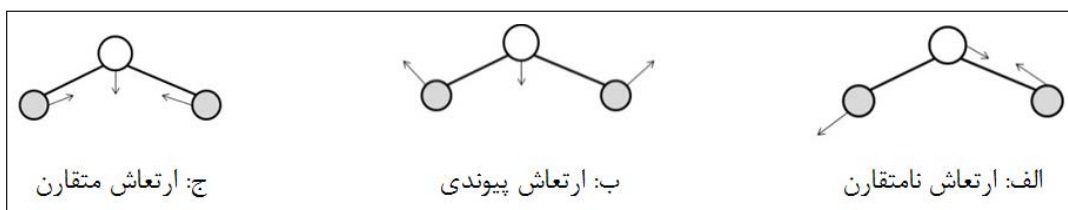
۱- مقدمه

سه مد ارتعاشی متفاوت شامل مد ارتعاشی متقارن، مد ارتعاشی نامتقارن و مد ارتعاشی در حال اتصال (پیوندی) می‌باشد [۴]. شکل ۱ چگونگی این مدهای ارتعاشی را نشان می‌دهد. بدیهی است در صورت پیوند مولکول‌های آب با سایر مولکول‌ها یا یون‌های موجود درون محلول، مدهای ارتعاشی جدیدی شکل خواهند گرفت.

طیف‌نگاری تشدید مغناطیسی هسته یک تکنیک تحلیلی غیر مخرب است که برای بررسی طبیعت و مشخصات ساختاری مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پدیده تشدید مغناطیسی هسته هنگامی اتفاق می‌افتد که هسته برخی اتم‌های مشخص به طور همزمان در معرض دو میدان مغناطیسی پایا و نوسانی قرار گیرد [۵]. یک آزمایش ساده NMR اطلاعاتی به صورت طیف به وجود می‌آورد که با استفاده از آنها می‌توان به نوع و مقدار نسبی اتم‌های موجود در ماده و درجه خلوص ترکیب پی‌برد. وجود اتم‌های متعددی که از خود خاصیت NMR نشان می‌دهند (مانند اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن)، غیر مخرب بودن، استفاده از مقادیر بسیار کم نمونه جهت آنالیز، و سهولت آماده سازی نمونه از جمله مزایایی است که این روش را مورد توجه محققین قرار داده است. البته این روش معایبی از جمله گران بودن هزینه آزمایش، حساسیت پایین، وقت گیر بودن انجام آزمایش و پیچیدگی تفسیر طیف‌های بدست آمده را دارد [۶]. از آنجا که در دو دهه گذشته استفاده از تکنیک FTIR کاربرد بسیار زیادی در فناوری نانو داشته است لذا در ادامه، چگونگی استفاده از این تکنیک برای تعیین حالت آب و مدل‌های ارائه شده توضیح داده خواهند شد.

آب به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده موجوات زنده، نقش حائز توجهی در واکنش‌های شیمیایی، بیوشیمیایی و انتقال اطلاعات زیستی دارد [۱]. این ویژگی‌های منحصر به فرد موجب شده است که در دو دهه گذشته مطالعات زیادی در خصوص رفتار ترمودینامیکی این ماده انجام شود [۲]. حالت‌های مختلف ترمودینامیکی آب در مقیاس توده از سال‌ها پیش شناخته شده و خواص آن در هر یک از این حالت‌ها کاملاً مشخص است. اما آنچه که امروزه اهمیت بسزایی دارد، شناخت حالت ترمودینامیکی آب در مقیاس نانو می‌باشد. آب در مقیاس توده به حالت‌های مایع، جامد و گاز وجود دارد که برای تعیین حالت آن از روش‌های نظری و آزمایشگاهی استفاده می‌شود. روش‌های نظری رایج، استفاده از جداول ترمودینامیکی و نمودارهای فاز و روش‌های آزمایشگاهی پرکاربرد تکنیک‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) می‌باشند.

اساس کار تکنیک FTIR برای شناسایی مواد، ارتعاش هر مولکول در طول موجی منحصر به فرد و مشخص می‌باشد. علاوه بر این با استفاده از این تکنیک می‌توان ترکیب اجزا و همچنین کیفیت و پایداری یک نمونه را مورد بررسی قرار داد. این روش به علت غیرمخرب بودن، دقت بالا و سرعت بالای جمع‌آوری داده‌ها بسیار اثربخش است [۳]. مولکول آب نیز مانند سایر مولکول‌ها دارای مد ارتعاشی می‌باشد. آب خالص در طبیعت دارای



شکل ۱: الگوی ارتعاشی مولکول آب

در تکنیک افراز؛ مکان، شدت و پهنای هر یک از این طیف‌ها در زیر طیف اصلی باید به گونه‌ای انتخاب شود که اولاً مجموع سطوح نواحی مفروض ایجاد شده برابر با مساحت طیف اصلی شود ثانیاً در هر طول موج، مجموع جذب مربوط به تمامی نواحی مفروض با مقدار جذب طیف اصلی برابر شود. انتظار می‌رود که بر اثر برهمکنش‌های موجود در محلول، طول موج ارتعاشی هر یک از باندهای کششی OH تا اندازه‌ای دچار نوسان شوند. لذا پس از شناسایی نواحی مفروض می‌توان با استفاده از تابع هدف زیر بهترین مقادیر پارامترهای قابل تنظیم را بدست آورد [۸]:

$$A_i^{model} = \sum_{j=1}^M A_{i,j}^{cal} \quad (3)$$

$$OF = \sum_{i=1}^N (A_i^{model} - A_i^{exp})^2 \quad (4)$$

در تساوی‌های بالا M و N به ترتیب تعداد نواحی در نظر گرفته شده زیر طیف اصلی و تعداد داده‌های موجود در سرتاسر طیف مورد اصلی مورد اشاره می‌باشند. نمادهای A_i^{model} و A_i^{exp} نیز به ترتیب نشان دهنده طیف جذبی محاسبه شده و آزمایشگاهی در هر طول موج i می‌باشد.

می‌توان فرایند افراز طیف‌های جذب را به طور خلاصه در قالب روندنمای شکل ۳ نشان داد. همانگونه که مشاهده می‌شود پس از ورود اطلاعات مربوط به طیف جذبی و تعیین تعداد نواحی مورد انتظار که بر مبنای فیزیک نانوسامانه تعیین می‌شود، فرایند بهینه سازی پارامترهای مدل پیشنهادی انجام می‌شود. این پارامترها ممکن است به لحاظ فیزیکی بیانگر باند کششی شناخته شده‌ای نباشند، لذا پیشنهاد می‌شود پس از انجام فرایند بهینه‌سازی، اعداد بدست آمده با شرایط فیزیکی محلول مقایسه و تطبیق داده شوند. پس از بهینه‌سازی پارامترها می‌توان با محاسبه نسبت سطح هر یک از طیف‌های مفروض بدست آمده، $Area_j$ به سطح طیف اصلی، $Area$ ، درصد مولی آب در آن حالت ترمودینامیکی مورد نظر را محاسبه نمود [۸]:

$$x_{H_2O}^j = \frac{Area_j}{Area} \quad (4)$$

در تساوی (۴)، درصد مولی آب در حالت ترمودینامیکی می‌باشد.

۳- بررسی حالت‌های مختلف آب در حالت نانو

از جمله محیط‌های بسیار مناسب برای بررسی حالت ترمودینامیکی آب در مقیاس نانو ساختار میسل معکوس می‌باشد. میسل معکوس یک ساختار سه جزئی است، که شامل حلال آلی به عنوان محیط پیوسته، ماده فعال سطحی و آب می‌باشد. شکل میسل‌ها عموماً کروی با شعاع بین ۲ (nm) تا ۱۰ (nm) می‌باشد. شکل ۴ نمایی از یک میسل معکوس را نشان می‌دهد. تشکیل خودبه‌خود میسل معکوس وابسته به نسبت مول‌های آب به مواد فعال سطحی یا محتوای آب (w/o) می‌باشد. این پارامتر نقش تعیین کننده‌ای در تنوع حالت ترمودینامیکی آب در مقیاس نانو ایجاد می‌کند. تحقیقات نشان داده است که اندازه میسل‌های معکوس و خواص آنها به شدت وابسته به این عامل می‌باشد [۱۰].

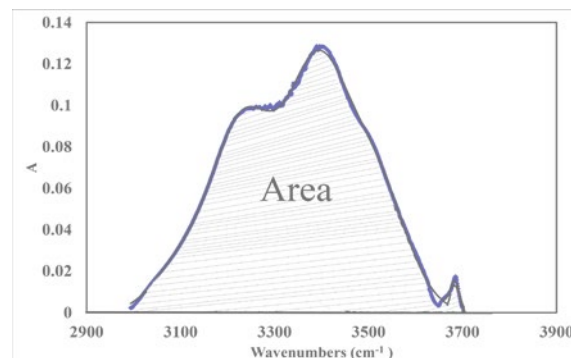
۲- الگوریتم تعیین حالت آب با استفاده از نمودارهای جذبی

تکنیک افراز روشی است که برای کسب اطلاعات دقیق‌تر بر روی داده‌های دستگاه‌های طیف‌سنج اعمال می‌شود. ساختار آب به گونه‌ای است که طیف باند کششی OH آن در محدوده طول موج (nm) ۳۱۰۰ تا (nm) ۳۷۰۰ جذب نشان می‌دهد [۷]. این طیف جذبی معمولاً ترکیبی از چند تابع متقارن می‌باشد که هر کدام مربوط به یک حالت ترمودینامیکی ویژه برای مولکول‌های آب است. توابع گوسین (تساوی ۱) و لورنزی (تساوی ۲) دو تابع توزیع نرمال متقارنی هستند که به منظور برازش داده‌ها، طیف سنجر، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

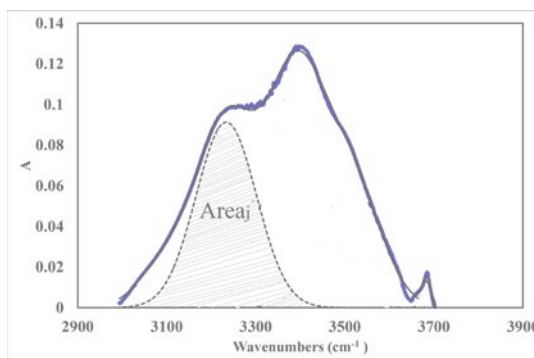
$$A = A_{max} \exp \left[- (4 \ln 2) \frac{(v - v_{max})^2}{\Delta v^2} \right] \quad (1)$$

$$A = \frac{A_{max}}{1 + 4 \frac{(v - v_{max})^2}{\Delta v^2}} \quad (2)$$

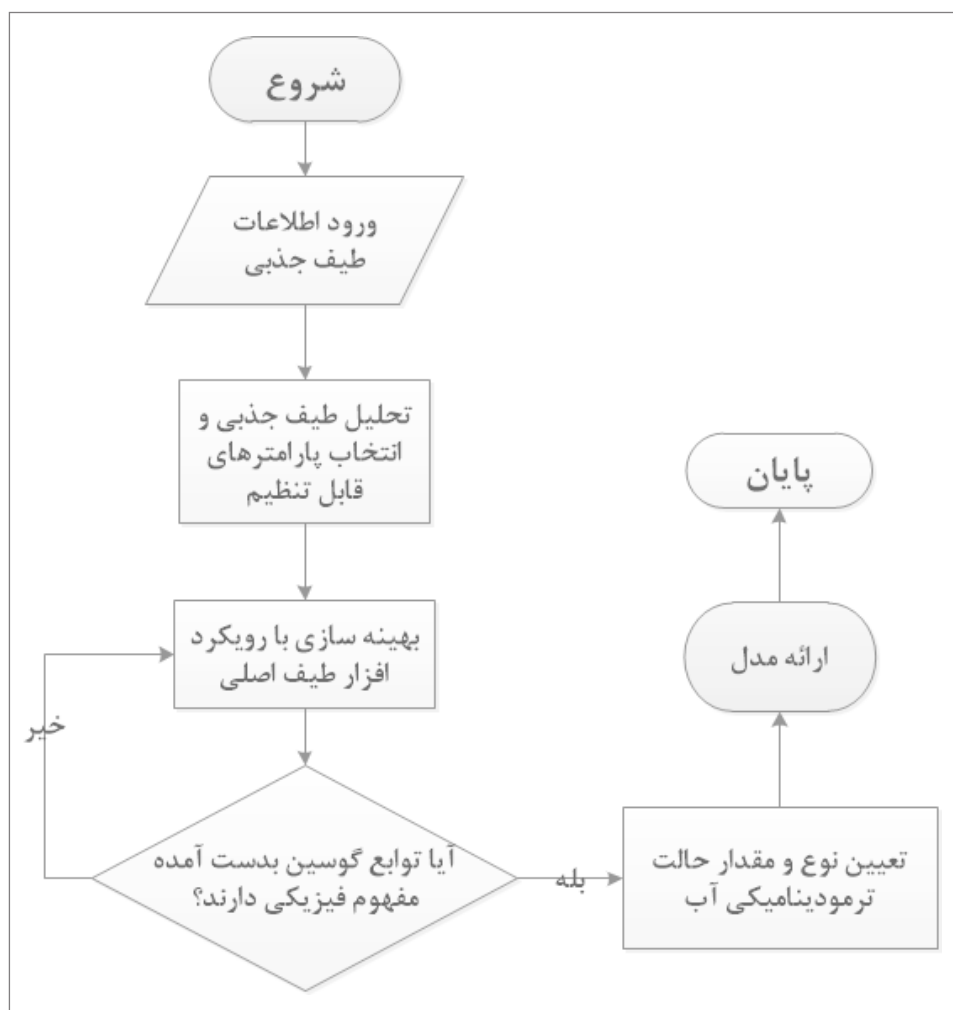
این دو تابع و ترکیب آنها دارای سه مؤلفه قابل تنظیم می‌باشند، که عبارتند از: حداکثر مقدار تابع (A_{max})، نصف دامنه تابع (Δv) و طول موجی که در آن تابع به حداکثر مقدار خود رسیده است (v_{max}). معمولاً برای افراز طیف‌های جذب تبدیل فوریه مادون قرمز و تشدید مغناطیسی هسته به ترتیب از توابع گوسین و لورنزی استفاده می‌شود [۸]. شکل ۲-الف نمونه‌ای از یک طیف جذبی باند کششی OH را نشان می‌دهد. همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد این طیف ترکیبی از طیف‌های باند کششی OH در طول موج‌های معین با نسبت‌های متفاوت می‌باشد. به عنوان مثال طیف باند کششی OH مربوط به ارتعاش متقارن این طیف ترکیبی در شکل ۲-ب نشان داده شده است [۹].



الف) باند کششی OH



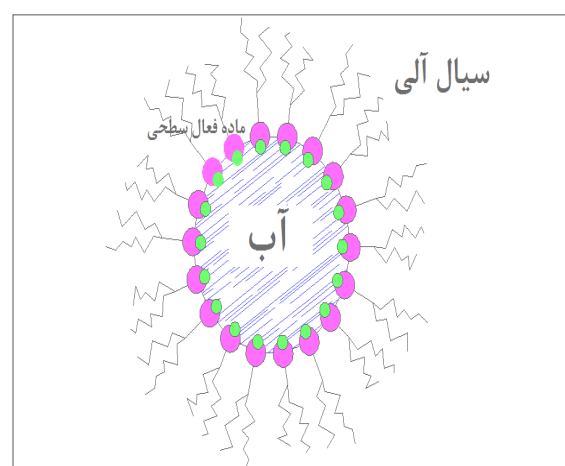
ب) باند کششی متقارن در طیف جذبی
شکل ۲: طیف جذبی FTIR



شکل ۳: روندنمای محاسبه حالت ترمودینامیکی آب و مقدار هر حالت از یک طیف جذبی

کنون مدل‌های مختلفی برای حالت‌های مختلف آب ارائه شده است. مکدونالد و همکاران در سال ۱۹۸۶ میسل معکوس آب، AOT و مخلوط حلال‌های آلی هپتان، تولوئن و تتراکلیدکربن را با استفاده از طیف نگاری رومن و تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار داده‌اند. آنها برای ساختار آب دو ناحیه پیشنهاد دادند. در ناحیه اول آب در هسته مرکزی میسل معکوس قرار گرفته و به عنوان آب شبه توده نامگذاری شده است. در ناحیه دوم نیز آب بین بخش شبه توده و مولکول‌های رأس ماده فعال سطحی در نظر گرفته شده که تحت عنوان آب سطح مشترک نامگذاری شده است [۱۱]. در این تحقیق برای اولین بار نشان داده شد که آب در محیط‌های نانو نمی‌تواند کاملاً به حالت توده در نظر گرفته شود.

در تحقیقی دیگر یک مدل سه ناحیه‌ای برای میسل معکوس سه‌تایی آب، ماده فعال سطحی AOT و ایزواکتان به عنوان فاز آلی ارائه گردید. نمایی از این مدل در شکل ۵ نشان داده شده است. در این مدل علاوه بر وجود آب شبه توده و آب سطح مشترک، بخشی نیز بین دمه‌های ماده فعال قرار می‌گیرد که اصطلاحاً آب به دام افتاده نامگذاری شده است. طول موج طیف جذبی باند کششی OH در این سه ناحیه به ترتیب (nm) ۳۴۹۰، (nm) ۳۳۰۰ و (nm) ۳۶۲۰ گزارش شده است [۱۲].

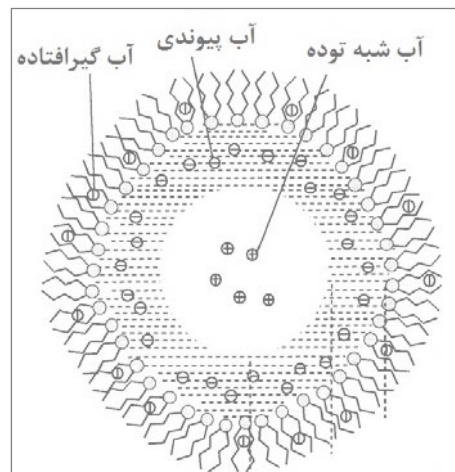


شکل ۴: نمایی از یک میسل معکوس

همانگونه که قبلاً توضیح داده شده است با استفاده از تکنیک افزار، می‌توان حالت‌های مختلف آب و مقدار هر یک از آنها را بدست آورد. بر این اساس تا

پیدا می‌کند در حالیکه در محلول حاوی ماده فعال سطحی NaDEHP جابجایی به سمت فرکانس‌های پائین‌تر است. تاکنون از این مدل برای بررسی عوامل مختلفی از جمله شعاع هیدرودینامیکی نانوسامانه [۱۴]، حضور یک ماده پلیمری [۱۵] و تعداد زنجیره‌های ماده فعال سطحی [۱۶] بر روی حالت آب استفاده شده است.

مدل چهار ناحیه‌ای به علت در نظر گرفتن تمامی پدیده‌هایی که ممکن است در حالت ترمودینامیکی آب اثر گذار باشند، کامل‌ترین مدلی است که تاکنون برای تعیین ساختار آب ارائه شده است. با این وجود در برخی از تحقیقات به علت نزدیک بودن طول موج مد ارتعاشی آب متصل به گروه رأس ماده فعال سطحی و آب متصل به یون پوششی آن، این دو ناحیه را ناحیه واحدی در نظر می‌گیرند [۱۳، ۱]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که در نانو سامانه‌ها تبادل آب از یک حالت به حالت دیگر امکان پذیر است [۹]. بدین ترتیب که با قرار گرفتن آب در حالت نانو و ایجاد حالت‌های ترمودینامیکی متفاوت، مولکول‌های آب می‌توانند از حالتی به حالت دیگر انتقال یابند تا به مرور زمان به حالت تعادل و نهایی خود نزدیک شوند.



شکل ۵: طرح واره‌ای از مدل سه ناحیه‌ای آب

۴- اثر پارامترهای مختلف بر حالت آب در مقیاس نانو

دما و فشار از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر حالت ترمودینامیکی آب در نانو سامانه‌ها می‌باشند. اکوشیما و همکاران نشان دادند که با تغییر فشار از ۵ مگاپاسکال به ۳۵ مگاپاسکال مقدار آب متصل شده و آب به دام افتاده افزایش یافته و آب شبه توده به شدت کاهش می‌یابد [۷]. رُی و همکاران با بررسی اثر حرارت بر روی تغییرات فرکانس آب نشان دادند که مشابه اثر فشار، دما نیز بر روی حالت آب در نانو سامانه‌ها اثرگذار است [۱۷]. بدین ترتیب که با افزایش دما، مقدار آب شبه توده کاهش یافته و مقدار آب به دام افتاده و آب متصل افزایش می‌یابد.

اثر تغییر یون پوششی ماده فعال سطحی بر روی حالت ترمودینامیکی آب در نانو سامانه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نشان داده شد که با تغییر یون پوششی ماده فعال سطحی بر اساس روند بالا به پایین موجود در یک ستون جدول تناوبی شدت طیف جذبی باند کششی OH افزایش می‌یابد [۱۳]. علاوه بر این، تحقیقات نشان داد که تعویض یون پوششی ماده فعال سطحی AOT از سدیم به آلومینیوم اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی طیف جذبی باند کششی OH در نانوسامانه‌ها دارد [۲].

۵- نتیجه گیری

نتایج مطالعات اخیر نشان داد که آب در نانو سامانه‌ها در دما و فشار ثابت می‌تواند در بیش از یک حالت ترمودینامیکی قرار گیرد. لذا نباید انتظار داشت که تمامی مولکول‌های آب در نانوسامانه‌ها به عنوان آب توده و در دسترس تلقی شوند. برای یافتن هر یک از حالت‌های ترمودینامیکی آب در نانو سامانه‌ها، مدل چهار ناحیه‌ای بهترین و کامل‌ترین مدلی است که تاکنون ارائه شده است. اگر چه افزایش تعداد نواحی می‌تواند موجب افزایش تعداد پارامترهای قابل تنظیم یک مدل شود؛ لیکن برای انتخاب تعداد نواحی موجود در هر نانوسامانه شرایط فیزیکی نانوسامانه از اولویت نخست برخوردار است. علاوه بر این تحقیقات نشان داد که زمان رسیدن به حالت پایا، دما، فشار و نوع یون پوششی ماده فعال سطحی نیز در نسبت هر یک از حالت‌های ترمودینامیکی آب در نانوسامانه‌ها نقش مهمی ایفا می‌نماید. بنابراین انتظار می‌رود در مطالعات آینده

تا کنون مدل سه ناحیه‌ای بر روی سامانه‌های متفاوتی اعمال شده است. اکوشیما و همکاران در سال ۱۹۹۷ این مدل را بر روی محلول سه‌تایی آب، ماده فعال سطحی AOT و اتان در فشار بالاتر از نقطه بحرانی حلال آلی اعمال کردند [۷]. آنها نشان دادند که با افزایش فشار، مقدار آب شبه توده به شدت کاهش می‌یابد، اما آب بین سطحی روند افزایشی دارد؛ ضمن اینکه درصد آب به دام افتاده نیز تغییر نمی‌کند. پس از آن در سال ۱۹۹۸ از این مدل برای بررسی تغییرات یون پوششی ماده فعال سطحی محلول سه‌تایی آب، AOT و ایزواکتان استفاده گردید [۱۳]. در این تحقیق نشان داده شد که در یک گروه جدول تناوبی با افزایش عدد اتمی یون پوششی ماده فعال سطحی، شدت جذب باند کششی OH افزایش می‌یابد. علاوه بر این تا کنون از مدل سه ناحیه‌ای برای بررسی اغتشاش در شبکه هیدروژنی آب نیز استفاده شده است [۱]. در این تحقیق با استفاده از پراکندگی نورپویای شبه الاستیک، اندازه هسته میسل بدست آمده و با تغییرات باند کششی OH مقایسه گردید. نتایج نشان داد که هر چه طیف جذبی باند کششی OH افزایش یابد، اندازه هسته میسل نیز بزرگ‌تر می‌شود.

اکثر تحقیقاتی که برای تعیین حال ترمودینامیکی آب از مدل سه ناحیه‌ای استفاده کرده‌اند بر این واقعیت تأکید دارند که مقدار حالت آب به دام افتاده بسیار کم است و با افزایش محتوای آب تغییر چندانی نخواهد داشت. اگر چه مدل‌های سه ناحیه‌ای از موفقیت نسبتاً خوبی برخوردار هستند لیکن برخی از آزمایش‌ها نشان داد که با تغییر یون پوششی ماده فعال سطحی، تغییرات قابل توجهی در طیف جذبی باند کششی OH محتوای آب در این نانوسامانه‌ها حاصل می‌شود [۱۳، ۲]. لذا نتیجه گرفته شد که نقش یون پوششی ماده فعال سطحی در تحلیل ساختار آب در نظر گرفته شود.

کوان لی و همکاران در سال ۲۰۰۰ با بررسی اثر یون پوششی ماده فعال سطحی در محلول سه‌تایی آب، ماده فعال سطحی AOT، و هپتان نرمال یک مدل چهار ناحیه‌ای را برای حالت آب در نظر گرفتند. این چهار ناحیه عبارتند از: آب متصل به گروه رأس ماده فعال سطحی، آب متصل به یون پوششی، آب به دام افتاده بین شاخه‌های دم آب گریز ماده فعال سطحی و آب شبه توده در هسته میسل معکوس. علاوه بر این در این تحقیق مقایسه‌ای بین حالت‌های آب در دو نانو سامانه سه‌تایی آب، مواد فعال سطحی (به ترتیب AOT و NaDEHP) و حلال آلی نرمال هپتان انجام شده است [۲]. این مقایسه نشان داد که با افزایش مقدار آب نانوسامانه‌ها، طیف جذبی محلول حاوی ماده فعال سطحی AOT به سمت فرکانس‌های بالاتر انتقال

9. Sh. Osfouri, R. Azin and E. Pakdaman, Dynamics of water state in nanoconfined environment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013. 10.1016/j.jtice.2103.09.008.
10. Sh. Osfouri, P. Stano and P. L. Luisi, Condensed DNA in Lipid Microcompartments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(42): p. 19929-19935.
11. H. MacDonald, B. Bedwell and E. Gulari, FTIR Spectroscopy of Microemulsion Structure. *Langmuir*, 1986. 2(6): p. 704-708.
12. T. K. Jain, M. Varshney and A. Maitra, Structural Studies of Aerosol OT Reverse Micellar Aggregates by FT-IR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1989. 93(21): p. 7409-7416
13. M. Temsamani, M. Bey Maeck, I. El. Hassani and H. D. Hurwitz, Fourier Transform Infrared Investigation of Water States in Aerosol-OT Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. 5647(97): p. 3335-3340.
14. G.-W. Zhou, G.-Z. Li and W.-J. Chen, Fourier Transform Infrared Investigation on Water States and the Conformations of Aerosol-OT in Reverse. *Langmuir*, 2002. 18(12): p. 4566-4571.
15. Y. Luan, G. Xu, G. Dai, Zh. Sun and H. Liang, The Interaction Between Poly(vinylpyrrolidone) and Reversed Micelles of Water/AOT/ n -Heptane. *Colloid & Polymer Science*, 2003. 282(2): p. 110-118.
16. J. Zhao, S. Deng, J. Liu, C. Lin and Ou. Zheng, Fourier Transform Infrared Investigation on the State of Water in Reverse Micelles of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants C12-s-C(12).2Br in n-Heptane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. 311(1): p. 237-42.
17. J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel and P. Roy, Signatures of the Hydrogen Bonding in the Infrared Bands of Water. *The Journal of Chemical Physics*, 2005. 122(18): p. 184509.

پس از شناخت حالت ترمودینامیکی آب در نانوسامانه‌ها، مقدار غلظت واقعی اجزای حل شونده در محاسبات مربوطه لحاظ شوند و صرف اندازه‌گیری مقدار آب موجود ملاکی برای محاسبه غلظت این اجزا نباشد.

مراجع

1. J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, D. Lairez, M. P. Krafft and P. Roy, Dependence of Water Dynamics upon Confinement Size. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 105(2): p. 430-435.
2. Q. Li, T. Li, J. Wu and N. Zhou, Comparative Study on the Structure of Water in Reverse Micelles Stabilized with Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate or Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. 229(1): p. 298-302.
3. N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou and E. Tegou, Applications of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy to Edible Oils. *Analytica Chimica Acta*, 2006. 573: p. 459-65.
4. M. K. Denk, *Vibration Spectroscopy*. 2005, University of Guelph: Guelph.
5. L. F. Gladden, *Nuclear Magnetic Resonance in Chemical Engineering: Principles and Applications*. *Chemical Engineering Science*, 1994. 49(20): p. 3339-3408.
6. School of Chemistry, A Brief Introduction to NMR Spectroscopy. [cited; Available from: <http://sydney.edu.au/science/chemistry/~long/index.html>].
7. Y. Ikushima, N. Saito and M. Arai, The Nature and Structure of Water/AOT/Ethane (W/O) Microemulsion under Supercritical Conditions Studied by High-Pressure FT-IR Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997. 186(2): p. 254-63.
8. E. J. Billo, *Excel for Chemists*. Third ed. 2011, New Jersey: Wiley. 738.