

بررسی تاثیر برهم پوشانی طیفی در تخمین غلظت مواد رنگزا در محلولهای دوجزئی

احسان اکرامیⁱ، علی شمس ناتریⁱⁱ، بهزاد قنبریⁱⁱⁱ

چکیده

به طور معمول تخمین غلظت مواد رنگزا در مخلوط های دو جزئی محلول با استفاده از قانون بیر - لامبرت و از طریق حل دستگاه های معادلات خطی انجام می شود. در این زمینه فاکتورهای تجربی، محدودیت یا ضعف مدل رنگی مورد استفاده می تواند در دقت نتایج حاصل تاثیر گذار باشد. تشابه طیفی مواد رنگزا و پدیده برهم پوشانی طیفی نیز از جمله عوامل موثر در دقت تخمین غلظت مواد رنگزا در نمونه های مخلوط به شمار می رود. در این پژوهش دقت تخمین غلظت در مخلوط های مختلف دوجزئی مواد رنگزا و همچنین تاثیر تشابه طیفی رنگزاها در نتایج حاصل از طریق ارزیابی مقادیر اعداد شرط ماتریس ضرایب تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج حاصل با افزایش میزان تشابه و هم پوشانی طیفی اجزای مخلوط دوجزئی، دقت پیشگویی غلظت اجزای مخلوط در نتیجه افزایش مقادیر اعداد شرط ماتریس ضرایب تشکیل شده، کاهش می یابد.

کلمات کلیدی

غلظت رنگزا، اندازه گیری، بیر - لامبرت، برهم پوشانی طیفی.

Evaluation of Spectral Overlap Effect on Determination of Dye Concentration in Bi-Component Solutions

E. Ekrami; A. Shams Nateri; B. Ghanbary

ABSTRACT

Estimation of dye concentration in bi-component dye solutions is normally made using Beer - Lambert law, and through solving the constructed linear systems. In this way a variety of parameters such as experimental errors, restriction or inefficiency of color model. may lead to some inaccuracies in obtained results. Spectral similarity of dyes or spectral overlapping phenomenon is also an important effective factor in accuracy of prediction of dye concentration. In this paper, the accuracy of dye concentration determination in bi-component dye solutions as well as the effect of spectral similarity of dye components are discussed by evaluation of the condition number values of respective constructed coefficients matrixes. Based on the obtained results, with increasing the amount of spectral similarity and overlapping of the binary mixtures components, the accuracy of the dye concentration prediction decreases as a result of increase in the condition number values of the resulted coefficient matrixes.

KEYWORDS

Dye Concentration, Determination, Beer- Lambert, Spectral-Overlapping.

ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان: Email: ekrami.ehsan@gmail.com

ⁱⁱ استادیار و عضو هیات علمی گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی مهندسی دانشگاه گیلان: Email: a_shams@guilan.ac.ir

ⁱⁱⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد ریاضی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان: Email: b.ghanbary@yahoo.com

سه گروه عوامل دستگاهی، بنیادی و شیمیایی قابل دسته بندی هستند که در میان آنها عوامل بنیادی قادرند در این قانون محدودیت‌هایی حقیقی ایجاد نمایند [۶]. از جمله مهم ترین موارد در محدودیت‌های حقیقی قانون بیر-لامبرت می‌توان به محدودیت غلظت ماده جاذب اشاره نمود که تنها در محلول‌هایی با غلظت‌های پایین کاربرد دارد و در غلظت‌های بالا به دلیل انحراف از حالت خطی، قانون یاد شده نقض می‌شود [۶]. علاوه بر این به منظور به دست آوردن نتایج مطلوب، غلظت رنگزا در محلول بایستی به میزانی شود که از حضور آن به صورت تک مولکولی اطمینان حاصل شود. مواد رنگزایی که به صورت انباشته چند مولکولی در محلول حضور داشته باشند، نسبت به حالت تک مولکولی مقدار جذب کمتری دارند و در نتیجه در غلظت‌های بالا، نمودار تغییرات جذب آنها در مقابل غلظت از حالت خطی منحرف می‌شود. در چنین مواردی با افزایش غلظت ماده جاذب مقدار جذب کاهش می‌یابد [۶]، [۵].

اندازه گیری غلظت مواد رنگزا در محلول‌های تک جزئی با استفاده از داده‌های طیف سنجی جذبی شامل دو مرحله است؛ در مرحله اول یا کالیبراسیون، تعداد معینی محلول رنگی از ماده رنگزای مورد نظر در غلظت‌های مشخص تهیه و بر اساس قانون بیر- لامبرت و با توجه به مقادیر جذب در طول موج بیشینه جذب (λ_{max})، ضریب جذب مولار ماده رنگزا در این طول موج محاسبه می‌شود. در مرحله دوم غلظت ماده رنگزا در نمونه‌های مجهول بر اساس مقادیر جذب این نمونه‌ها در طول موج بیشینه جذب (λ_{max}) محاسبه می‌شود [۶].

روش کلاسیک تخمین غلظت در مخلوط مواد رنگزا به کمک قانون بیر-لامبرت، بر مبنای فرض افزایشی بودن تابع انتقال، خطی بودن رابطه مقدار جذب با غلظت مواد رنگزا و حل دستگاه معادلات تشکیل شده است. روش کلاسیک مورد استفاده در مواردی که اجزای مخلوط به لحاظ طیفی مشابه و دارای هم پوشانی باشند، با مشکلات جدی مواجه می‌شود. در این گونه موارد بروز کوچک ترین خطاها در فرایندهای تجربی و اندازه گیری، منجر به خطاهای آشکار در نتایج حاصل می‌گردد. در این مقاله تاثیر تشابه طیفی مواد رنگزا بر دقت اندازه گیری غلظت در مخلوط‌های دو تایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- اصول نظری

۲-۱- ارتباط بین میزان حساسیت دستگاه معادلات خطی^۲

و آشفتگی داده

دستگاه معادلات خطی k را می‌توان به صورت ماتریسی $Ax = B$ در نظر گرفت:

در صنایع رنگ بسیاری از شیدهای رنگی به صورت قاعده مند و از طریق اختلاط مواد رنگزای مختلف همانند و باز تولید می‌شوند. در این زمینه روش محاسبه نسبت‌های تقریبی غلظت مواد رنگزای مورد نیاز جهت همانند سازی رنگ نمونه هدف تحت عنوان فرمولاسیون مخلوط مواد رنگزا تعریف می‌گردند [۱]. به طور کلی اندازه گیری غلظت مواد رنگزا با توجه به خواص فیزیکی و محیط در بر گیرنده آنها، بر مبنای استفاده از مدل‌های رنگی مناسب انجام می‌گیرد. چنین مدل‌هایی ویژگی‌های طیفی پایه نظیر انتقال، انعکاس و یا توابعی از آنها را به غلظت ماده رنگزا مرتبط می‌سازند. در سامانه‌های کاهشی ساده نظیر محلول‌های رنگی رقیق، رابطه بیر- لامبرت غلظت رنگزا و جذب و انتقال سامانه را پیش بینی می‌کند. در مورد مواد جاذب و منتشر کننده در محیط‌های نیمه شفاف نیز نظریه کیوبلکا- مانک، انعکاس و انتقال یک مخلوط را پیش بینی می‌کند و کاربردی ترین مدل رنگی است [۲].

مدل رنگی بیر- لامبرت که اساس اندازه گیری‌های کمی مواد جاذب به ویژه مواد رنگزا در محیط‌های شفاف است به صورت رابطه (۱) یا (۲) بیان می‌شود [۳]، [۴]:

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (1)$$

$$A = \epsilon c l \quad (2)$$

در این روابط، I_t شدت نور انتقال یافته، I_0 شدت نور تابیده شده، ϵ ، ضریب جذب مولار یا ضریب خاموشی ($\text{cm}^{-1} \text{con}^{-1}$)، C ، غلظت مواد جاذب (گرم بر لیتر (g/l))، l ، طول مسیر عبور نور (cm) و A نیز تابع انتقال یا طیف جذبی است.

مقادیر جذب طیفی دارای خاصیت جمع پذیری بوده، مقدار جذب طیفی مخلوطی از دو یا چند ماده جاذب طبق رابطه (۳) برابر با مجموع مقادیر جذب اجزاء است.

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum_{i=1}^n A_i \quad (3)$$

که در آن A جذب طیفی مجموع مربوط به نمونه مخلوط حاوی اجزای جاذب و A_i ها نیز جذب طیفی هر یک از اجزای مخلوط است.

ارتباط خطی بین جذب و طول مسیر در یک غلظت ثابت از مواد جاذب قاعده‌ای کلی است که هیچ استثنایی در آن مشاهده نشده است؛ با این حال در یک طول مسیر ثابت به تناوب انحرافات در نسبت مستقیم بین غلظت و مقدار جذب طیفی اندازه گیری شده مشاهده می‌شود [۵].

به طور کلی موارد محدود کننده کاربرد قانون بیر-لامبرت در

$$\text{Cond}\left(\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3.999 \end{bmatrix}\right)=3588.001$$

۲-۲- برهم پوشانی طیفی

یکی از مشکلاتی که در کاربرد روش‌های طیف سنجی مبتنی بر اندازه‌گیری همزمان مقادیر طیفی مواد جاذب از جمله مواد رنگزا وجود دارد، شباهت در بین طیف‌ها یا ایجاد پدیده هم پوشانی طیفی است. در این گونه موارد، بروز کوچک‌ترین خطا در فرایند اندازه‌گیری، اشتباهات قابل ملاحظه‌ای در مقادیر محاسبه شده را در پی دارد. بر این اساس اندازه‌گیری غلظت مواد رنگزای دارای تشابه طیفی حساسیت ویژه‌ای دارد. همپوشانی طیفی به طور معمول با جمع نمودن سیگنال‌های مصنوعی که اغلب از نوع گوسی^۱ هستند، مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. گونه‌هایی از برهم پوشانی‌های طیفی در شکل (۱) نشان داده شده‌اند

طیف‌های دو ماده که به صورت دو قله با ارتفاع‌های مختلف هستند، در صورت مخلوط شدن، یک قله و یک شانه می‌سازند. اگر بیشینه‌های اصلی همسایه باشند و فاصله بین آنها از بزرگ‌ترین عرض نیمه ارتفاع بیشینه^۲ (FWHM) آنها کوچک‌تر باشد، تنها یک قله از برهم پوشانی حاصل می‌شود. نقطه‌ای که در آن دو قله برهم پوشانی می‌کنند، به گونه‌ای که دره^۳ بین آنها ناپدید می‌شود، به طور کلی «محدوده شانه قله‌ها» نامیده می‌شود [۵]. اگر فاصله بین دو قله کوچک‌تر از این فاصله بحرانی باشد، یکی از نواریها تبدیل به یک شانه بدون بیشینه شده و قله اصلی با یک نقطه عطف در منحنی هم پوشانی همراه می‌گردد. فاصله بحرانی وابسته به نسبت مقادیر بیشینه جذب، $\left(\frac{A_2}{A_1}\right)$ و همچنین نسبت عرض‌ها در نیمه ارتفاع‌های بیشینه، $\left(\frac{FWHM1}{FWHM2}\right)$ است [۵].

$$k = \begin{cases} a_{1,1}x_1 + \dots + a_{1,n}x_n = b_1 \\ \vdots \\ a_{i,1}x_1 + \dots + a_{i,n}x_n = b_i \\ \vdots \\ a_{n,1}x_1 + \dots + a_{n,n}x_n = b_n \end{cases} \quad (4)$$

که در آن:

$$A = \begin{bmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{i,1} & & a_{i,n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n,1} & \dots & a_{n,n} \end{bmatrix}, x = \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}, \bar{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{p-1} \end{bmatrix} \quad (5)$$

در یک سامانه $Ax = B$ داده‌های A و B ممکن است با مقادیری از خطا همراه باشند. این خطاها ممکن است به صورت تجربی باشند و یا در فرایند های استخراج دستگاه معادلات حاصل و در نهایت، زمینه ساز بروز خطاهای فاحشی در جواب مسئله گردند. به عنوان مثال در حل دستگاه معادلات $x_1 = 3, x_2 = 0$ که دارای جواب‌های واقعی $\begin{cases} x_1 + 2x_2 = 3 \\ 2x_1 + 3.999x_2 = 6 \end{cases}$ است، با تغییر مختصری در داده‌های سمت راست سامانه یا (B) و با در نظر گرفتن آن به صورت دستگاه $\begin{cases} x_1 + 2x_2 = 3 \\ 2x_1 + 3.999x_2 = 5.999 \end{cases}$ جواب‌های $x_1 = 1, x_2 = 1$ حاصل می‌شوند. در این دستگاه معادلات حساسیت سامانه نسبت به تغییرات داده‌ها به وضوح مشخص است [۸]. در مباحث جبر خطی عددی مربوط به حل دستگاه‌های خطی، تاثیرات تغییر داده‌ها بر جواب دستگاه‌های معادلات مورد بررسی قرار می‌گیرد. سامانه $Ax = B$ ، هر گاه یک خطای نسبی کوچک در B موجب بروز خطای نسبی بزرگی در جواب مسئله گردد، بد حالت^۴ و در غیر این صورت خوش حالت^۵ نامند [۹]، [۸]. در یک دستگاه معادلات $Ax = B$ عدد شرط به صورت رابطه (۶) تعریف می‌شود:

$$\text{cond}(A) = \|A\| \|A^{-1}\| \quad (6)$$

که در آن $\|A\|$ بصورت رابطه (۷) تعریف می‌شود:

$$\|A\| = \max_j \left(\sum_{i=1}^n |a_{i,j}| \right) \quad (7)$$

حساسیت یک دستگاه معادلات خطی به طور مستقیم متناسب با مقدار عدد شرط است [۹]، [۸]. به عنوان مثال در دستگاه معادلات ذکر شده، عدد شرط مقدار بسیار بزرگی دارد [۸].

اجزای تشکیل دهنده مخلوط و $A_{\lambda,1}$ و $A_{\lambda,2}$ نیز مقادیر جذب در این طول موج ها است. همچنین $\epsilon_{x,1}$ و $\epsilon_{x,2}$ ضرایب جذب مولار اولین جزء و $\epsilon_{y,1}$ و $\epsilon_{y,2}$ ضرایب جذب مولار دومین جزء به ترتیب در طول موج های λ_1 و λ_2 هستند.

دستگاه معادلات تشکیل شده در رابطه (۸) به شکل ماتریسی رابطه (۹) قابل ارائه است.

$$\begin{bmatrix} A_{\lambda,1} \\ A_{\lambda,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_x^{\lambda_1} & \epsilon_y^{\lambda_1} \\ \epsilon_x^{\lambda_2} & \epsilon_y^{\lambda_2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \end{bmatrix} \Rightarrow A = M \times C \quad (9)$$

که غلظت اجزای رنگی نمونه مجهول از رابطه (۱۰) محاسبه می شود:

$$C = M^{-1} \times A \quad (10)$$

غلظت اجزای رنگی تمامی نمونه محلول های دوجزئی به کمک رابطه (۱۰) محاسبه شد.

جهت مقایسه و ارزیابی دقت نتایج مخلوط های دو جزئی مواد رنگزای مختلف از فاکتور درصد خطای نسبی پیشگویی به صورت رابطه (۱۱) استفاده شد.

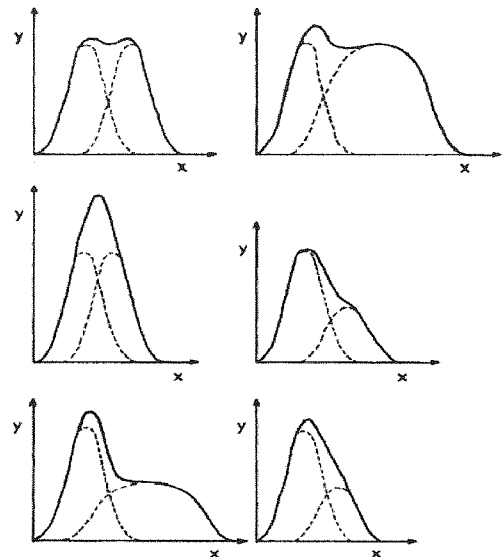
$$\Delta C(\%) = \frac{|C_p - C_a|}{C_a} \times 100 \quad (11)$$

به طوریکه در آن C_p غلظت پیشگویی شده و C_a غلظت واقعی است.

ع- بحث و نتایج

طیف جذبی نمونه های تک جزئی و مخلوط های دوجزئی مواد رنگزای مورد استفاده در این پژوهش در شکل های ۲ تا ۷ نشان داده شده اند. در شکل های ۳ و ۵ و همچنین جدول (۱)، مواد رنگزای قرمز^۱ و سرخ^۱ و همچنین آبی و آبی تیره نسبت به نمونه های دیگر از اختلاف طول موج های بیشینه کمتر و مشابهت طیفی بیشتری برخوردار هستند.

در حالت هم پوشانی کامل، طیف جذبی حاصل از اختلاط دو رنگزا به شکل یک قله واحد است. با توجه به جدول (۱) در مخلوط با میزان برهم پوشانی زیاد اختلاف بین طول موج بیشینه جذب اجزای مخلوط کمتر از مخلوط با برهم پوشانی کم است. به عنوان مثال، اختلاف بین طول موج های بیشینه جذب اجزاء در مخلوط های سرخ-قرمز و آبی-آبی تیره به ترتیب ۳۰ و ۲۰ نانومتر است. در حالی که برای مخلوط زرد-قرمز و زرد-آبی به ترتیب ۱۳۰ و ۲۰۰ نانومتر است.



شکل ۱: گونه های مختلف برهم پوشانی قله ها در مخلوط های دوجزئی [۵].

۳- مواد و روش ها

مواد رنگزای به کار رفته در این پژوهش برای تهیه محلول دو جزئی با سطوح مختلف هم پوشانی طیفی شامل Cibacron Red 3-Bp, Cibacron Blue F-GF, Cibacron Navy Blue F-G, Cibacron Yellow 3-GE, Cibacron Scarlet R-P سیبا گایگی سویس است.

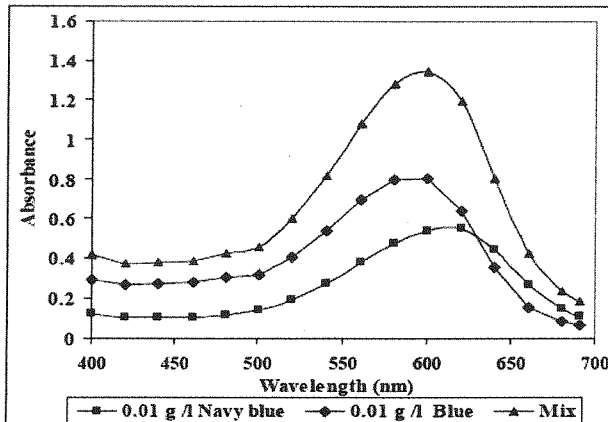
تجهیزات مصرفی نیز شامل دستگاه اسپکتروفوتومتر Cintra 10 Uv-visible جهت اندازه گیری طیف جذبی محلول های رنگی است.

در تهیه نمونه محلول های دوجزئی مختلف، محلول های تک جزئی با چهار غلظت ۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۷۵ گرم بر لیتر از هر یک از مواد رنگزا تهیه و با اختلاط غلظت های ذکر شده از مواد رنگزای مختلف، محلول های دوجزئی زیادی ساخته شد. به این ترتیب برای هر دو رنگزا، ۱۶ نمونه محلول دو جزئی با نسبت اجزای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت.

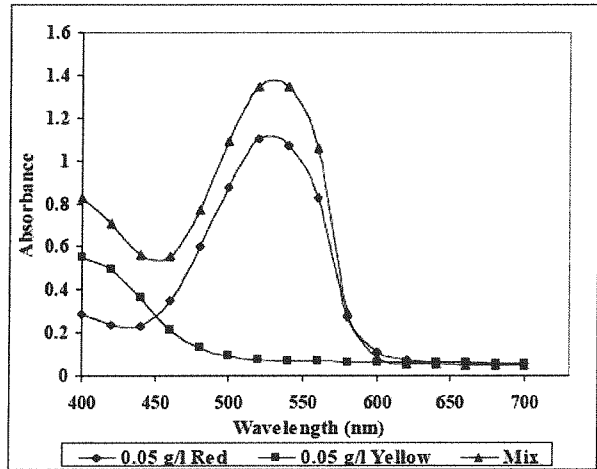
در اندازه گیری غلظت مواد رنگزا در محلول های دو جزئی نیز مشابه حالت تک جزئی در ابتدا ضرایب جذب مولار اجزاء در طول موج های حداکثر جذب آنها محاسبه شد. محاسبه غلظت اجزای تشکیل دهنده محلول مجهول با استفاده از ضرایب جذب و بر اساس رابطه (۸) انجام شد:

$$\begin{cases} at \lambda_1 & A_{\lambda,1} = \epsilon_{x,1} \times C_x + \epsilon_{y,1} \times C_y \\ at \lambda_2 & A_{\lambda,2} = \epsilon_{x,2} \times C_x + \epsilon_{y,2} \times C_y \end{cases} \quad (8)$$

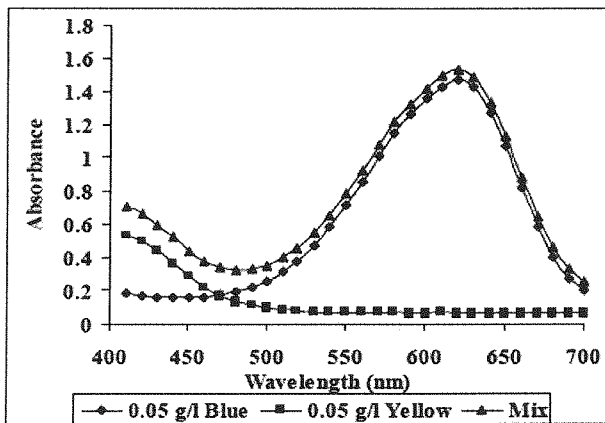
که در این روابط، λ_1 و λ_2 طول موج های بیشینه جذب



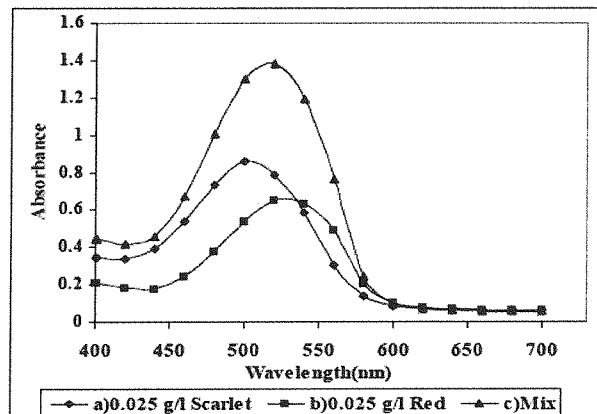
شکل (۵): طیف جذبی محلول ۰/۰۱ g/l از رنگ های آبی، آبی تیره و نیز مخلوط آنها.



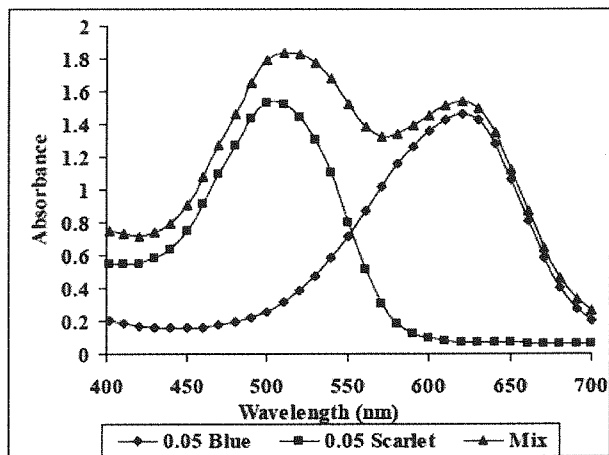
شکل (۲): طیف جذبی محلول ۰/۰۵ g/l از رنگ های زرد، قرمز و نیز مخلوط آنها.



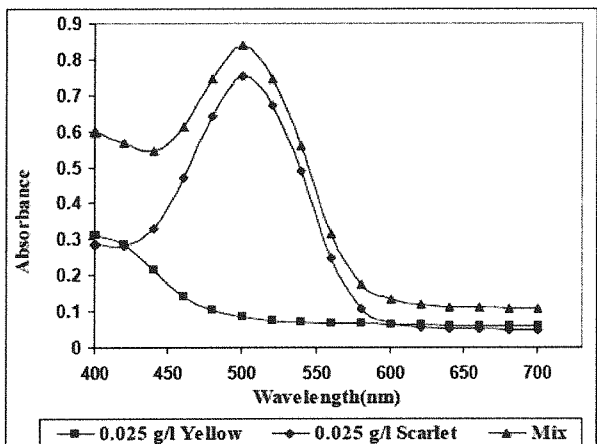
شکل (۶): طیف جذبی محلول ۰/۰۵ g/l از رنگ های آبی، زرد و نیز مخلوط آنها.



شکل (۳): طیف جذبی محلول ۰/۰۲۵ g/l از رنگ های سرخ، قرمز و نیز مخلوط آنها.



شکل (۷): طیف جذبی محلول ۰/۰۵ g/l از رنگ های آبی، سرخ و نیز مخلوط آنها.



شکل (۴): طیف جذبی محلول ۰/۰۲۵ g/l از رنگ های زرد، سرخ و نیز مخلوط آنها.

شباهت شکل منحنی‌های طیفی اجزای مخلوط باعث نزدیک شدن مقادیر ضرایب جذب مولار مواد رنگزا در نقاط بیشینه جذب می‌شود. به عبارت دیگر، درایه‌های ماتریس ضرایب دستگاه‌های معادلات تشکیل شده از نظر مقداری به هم نزدیک

سرخ - زرد	سرخ	۵۰۰	۱۰۰
	زرد	۴۰۰	
آبی - زرد	آبی	۶۰۰	۲۰۰
	زرد	۴۰۰	
آبی - سرخ	آبی	۶۰۰	۱۰۰
	سرخ	۵۰۰	

جدول (۲): مقادیر ماتریس ضرایب و عدد شرط برای مخلوط های مختلف دوتایی مواد رنگزا.

مخلوط	ماتریس ضرایب	عدد شرط
سرخ - قرمز	$\begin{bmatrix} 26.59 & 20.83 \\ 28.57 & 16.39 \end{bmatrix}$	۱۷/۶۳
زرد - قرمز	$\begin{bmatrix} 10.52 & 4.00 \\ 0.008 & 20.66 \end{bmatrix}$	۲/۲۷
آبی - آبی تیره	$\begin{bmatrix} 47.61 & 30.03 \\ 50 & 25.11 \end{bmatrix}$	۲۴/۳۸
سرخ - زرد	$\begin{bmatrix} 9.44 & 10.55 \\ 29.76 & 0.354 \end{bmatrix}$	۲/۸۱
آبی - زرد	$\begin{bmatrix} 2.04 & 1 \\ 28.04 & 0.007 \end{bmatrix}$	۰/۲۹
آبی - سرخ	$\begin{bmatrix} 28.2 & 29.6 \\ 38.9 & 0.17 \end{bmatrix}$	۲/۳۸

جدول (۳): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی سرخ-قرمز

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	سرخ	قرمز	سرخ	قرمز
۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۴/۹۷	۷/۱۲
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۲/۵۴	۴/۹۷
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۶۰/۲۲	۳۰/۴۳
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۲۹/۴۸	۶۸/۹۹
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۲۱/۵۴	۲۹/۰۲
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۱/۳۲	۱۹/۴۲
۷	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۲۴/۲۱	۳۲/۳۰
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۲/۱۴	۳۹/۹۵
۹	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۱۷/۳۱	۰/۷۸
۱۰	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۲۹/۸۷	۲۵/۷۵
۱۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۶/۲۶	۳۲/۹
۱۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۱۶/۴۳	۳۵/۴۳
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۹/۵۴	۱۹/۵۴
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۳۲/۲۱	۵۴/۱۲
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۱۹/۴۵	۳۹/۳۳
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۱۱	۳۷/۸۸

می‌شود. به منظور ارزیابی شرایط دستگاه معادلات مورد استفاده در اندازه گیری مقادیر مواد رنگزا در محلول های رنگی دو جزئی، عدد شرط ماتریس ضرایب برای هر دستگاه معادلات محاسبه گردید. همان گونه که پیشتر عنوان شد، در مورد یک دستگاه معادلات خطی اعداد شرط بزرگ تر نشان دهنده حساسیت نسبی بیشتر دستگاه (بد حالتی) نسبت به آشفتگی داده ها هستند. جدول (۲) نشان می‌دهد که عدد شرط ماتریس ضرایب دستگاه معادلات تشکیل شده در مورد مخلوط مواد رنگزای سرخ- قرمز و آبی- آبی تیره بزرگ تر از عدد شرط ماتریس ضرایب مخلوط سایر مواد رنگزای با تشابه طیفی کمتر است؛ بنابراین جواب های دستگاه های معادلات تشکیل شده یعنی غلظت مواد رنگزا در مخلوط های دو جزئی ذکر شده نسبت به تغییرات داده ها از حساسیت بیشتری برخوردار می باشند. مخلوط های دو جزئی مواد رنگزای آبی و زرد نیز که دارای بیشترین تمایز در طول موج های بیشینه جذب طیفی (λ_{max}) هستند، دارای کوچک ترین عدد شرط ماتریس ضرایب بوده، در نتیجه کمترین حساسیت را نسبت به آشفتگی داده ها خواهند داشت.

به منظور بررسی تاثیر حساسیت دستگاه معادلات در دقت تخمین غلظت رنگزای یا به عبارتی جواب های دستگاه، مقادیر غلظت مواد رنگزا در مخلوط های مختلف دو جزئی آبی- آبی تیره، قرمز- سرخ، قرمز- زرد، سرخ- زرد، آبی- زرد و آبی- سرخ اندازه گیری شد. نتایج خطاهای تخمین غلظت اجزای رنگی مخلوط های به کار رفته در جداول ۳ تا ۱۰ آورده شده اند. همچنین به منظور بررسی دقیق تر نتایج به دست آمده، ارزیابی های آماری مقادیر خطاهای حاصل شده در جدول ۱۱ نشان داده شده است. همانگونه که نتایج نشان می‌دهند، خطای تخمین غلظت در مورد مخلوط های دارای برهم پوشانی طیفی بیشتر از سایر نمونه ها است. با توجه به اعداد شرط بالاتر این مخلوط ها، خطاهای بالاتر حاصل شده را می‌توان به حساسیت بیشتر ماتریس ضرایب نسبت به آشفتگی داده های ورودی (برای مثال خطاهای اندازه گیری های طیفی یا محلول سازی) نسبت داد.

جدول (۱): اختلاف بین طول موج های بیشینه جذب در مخلوط های مختلف مواد رنگزا.

مخلوط	اجزاء	λ_{max}	$\Delta \lambda_{max}$
سرخ- قرمز	سرخ	۵۰۰	۳۰
	قرمز	۵۳۰	
زرد - قرمز	زرد	۴۰۰	۱۳۰
	قرمز	۵۳۰	
آبی - آبی تیره	آبی	۶۰۰	۲۰
	آبی تیره	۶۲۰	

جدول (۴): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی سرخ-زرد

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	سرخ	زرد	سرخ	زرد
	۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۱۷/۹۶
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۷/۵۶	۶۳/۱۹
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۵۱/۳۲	۱۲/۴۳
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۵/۲۱	۳۲/۳۴
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۶۷/۴۵	۲۱/۵۶
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۱/۴۲	۳۲/۱۴
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۱۷/۹۷	۱۲/۷۶
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۹/۵۹	۹/۵۸
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۱۵/۵۴	۸/۵۶
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۱۳/۳۴	۸/۹۸
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۱۳/۴۵	۱۱/۴۷
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۱۲/۵۲	۱۴/۳۲
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۲۴/۵	۲۱/۴۵
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۶/۴۳	۱۳/۵۹
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۲۱/۲۳	۱۹/۴۳
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۱۷/۹۶	۸/۶۱

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	زرد	قرمز	زرد	قرمز
	۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۷/۱۲
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۴/۹۷	۳/۵۴
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۱۱/۵۳	۱۴/۳۴
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۸۹/۳۵	۲۳/۹۸
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۷/۹۲	۱۳/۳۷
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۸/۰۹	۱۲/۳۳
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۲۱/۲	۱۰/۰۸
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۴/۲۳	۱۶/۰۱
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۲/۴۳	۱۱/۹۵
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۲/۵۳	۸/۶۴
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۸/۶۷	۷/۲۳
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۱۱/۲۱	۵۰/۱۹
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۹/۴۳	۲۴/۳۲
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۴/۳۹	۰/۲۲
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۲/۴۳	۱۱/۵۱
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۱۰/۶۷	۱۱/۰۶

جدول (۵): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی زرد-آبی

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	زرد	آبی	زرد	آبی
	۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۳/۵۱
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۵/۳۲	۴/۳۲
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۳/۶۱	۰/۰۱۶
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۱/۱۰	۲۶/۱۳
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۲۵/۹۶	۱۲/۰۵
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۳/۲۶	۱/۹۸
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۱/۸۱	۷/۳۲
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۳/۳۲۸	۱۲/۱۴
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۸/۴۵	۰/۹۳
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۱/۴۱	۳/۵۴
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۵۴	۶/۸۳
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۸۳	۸/۷۴
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۱۱/۷۴	۳/۵۰۸
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۳/۳۳	۴/۷۲
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۳/۴۴	۶/۴۱
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۲/۹۶	۶/۵۳

جدول (۷): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی زرد-قرمز

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	زرد	قرمز	زرد	قرمز
	۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۷/۱۲
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۴/۹۷	۳/۵۴
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۱۱/۵۳	۱۴/۳۴
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۸۹/۳۵	۲۳/۹۸
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۷/۹۲	۱۳/۳۷
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۸/۰۹	۱۲/۳۳
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۲۱/۲	۱۰/۰۸
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۴/۲۳	۱۶/۰۱
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۲/۴۳	۱۱/۹۵
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۲/۵۳	۸/۶۴
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۸/۶۷	۷/۲۳
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۱۱/۲۱	۵۰/۱۹
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۹/۴۳	۲۴/۳۲
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۴/۳۹	۰/۲۲
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۲/۴۳	۱۱/۵۱
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۱۰/۶۷	۱۱/۰۶

جدول (۸): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی زرد-آبی

۲۶/۲۳	۳۸/۶۱	۰/۰۵	۰/۰۱	۸
۱۷/۵۸	۹/۸۹	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۹
۱۶/۳۶	۶/۳۴	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۱۰
۱۲/۵۱	۱۷/۳۴	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۱۱
۲۷/۴۳	۵/۳۴	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۱۲
۳۱/۲۳	۳/۶۷	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۱۳
۳۰/۲۲	۱۰/۴۵	۰/۰۱	۰/۰۵	۱۴
۳/۲۸	۱۲/۳۱	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۱۵
۱۹/۳۵	۳۳/۱۱	۰/۰۵	۰/۰۵	۱۶

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	زرد	آبی	زرد	آبی
۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۳/۵۱	۲/۵۱
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۵/۳۲	۴/۳۲
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۳/۶۱	۰/۰۱۶
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۱/۱۰	۲۶/۱۲
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۲۵/۹۶	۱۲/۰۵
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۳/۲۶	۱/۹۸
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۱/۸۱	۷/۳۲
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۳/۳۲۸	۱۲/۱۴
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۸/۴۵	۰/۹۳
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۱/۴۱	۲/۵۴
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۵۴	۶/۸۳
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۸۳	۸/۷۴
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۱۱/۷۴	۲/۵۰۸
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۳/۳۳	۴/۷۲
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۳/۴۴	۶/۴۱
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۲/۹۶	۶/۵۳

جدول (۱۰): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی آبی - آبی تیره

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	آبی	آبی تیره	آبی	آبی تیره
۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۳۰/۸۰	۳۷/۱۲
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۴/۷۴	۲۴/۹۷
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۵۹/۳۲	۳۲/۴۳
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۴۵/۷۸	۲۶/۵۶
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۲۹/۴۵	۲۵/۵۴
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۵۱/۲۶	۳۹/۴۳
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۲۲/۱۲	۲۶/۶۷
۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۶۵/۲۱	۳۲/۸۹
۹	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۵۷/۱۲	۰/۵۷
۱۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۳۴/۱۱	۲۹/۴۵
۱۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۲۸۳/۱	۷۶/۳۲
۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۱۲/۵۶	۹۸/۳۸
۱۳	۰/۰۵	۰/۰۰۲۵	۶۵/۲۱	۳۷/۴۵
۱۴	۰/۰۵	۰/۰۱	۷۱/۳۶	۴۲/۳۴
۱۵	۰/۰۵	۰/۰۲۵	۷۶/۵۲	۵۴/۴۱
۱۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۴۸/۳۱	۳۸/۱۹

جدول (۹): خطای تخمین غلظت رنگزا در مخلوط دو جزئی آبی - سرخ

ردیف	غلظت واقعی (گرم بر لیتر)		خطای نسبی تخمین غلظت ($\Delta C\%$)	
	آبی	سرخ	آبی	سرخ
۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۵	۱/۳۶	۲۴/۹۷
۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱	۴/۹۷	۲۳/۵۴
۳	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۵	۸/۹۳	۲۳/۲۱
۴	۰/۰۰۲۵	۰/۰۵	۲۳/۱۶	۲۵/۳۲
۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲۵	۱۲/۲۲	۳۳/۹۶
۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۰/۰۵	۱۹/۵۰
۷	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۸/۹۳	۲۰/۱۲

جدول (۱۱): خطای نسبی تخمین غلظت اجزای مخلوط دو جزئی مواد رنگزا

ردیف	مخلوط	اجزای مخلوط	میانگین	بیشینه	منیم	انحراف معیار
۱	سرخ - قرمز	سرخ	۲۹/۲۸	۶۰/۲۲	۰/۷۸	۱۵/۱۶
		قرمز	۲۸/۲۸	۶۸/۹۹	۰/۱۱	۲۰/۲۶
۲	زرد - قرمز	زرد	۱۱/۴۳	۳۵/۸۹	۲/۵۳	۹/۰۷
		قرمز	۱۵/۹۹	۵۰/۱۹	۰/۲۲	۱۷/۱۵
۳	آبی - آبی تیره	آبی	۵۶/۰۸	۲۸۳/۱۰	۴/۷۴	۷۴/۳۱
		آبی تیره	۳۹/۸۵	۷۶/۹۴	۰/۵۷	۳۴/۶۳
۴	سرخ - زرد	سرخ	۲۱/۷۹	۶۷/۵۵	۵/۲۱	۲۲/۲۵
		زرد	۱۷/۲۰	۶۳/۱۹	۰/۲۳	۱۵/۲۲
۵	آبی - زرد	آبی	۷/۲۰	۲۶/۱۳	۰/۰۲	۶/۵۷
		زرد	۵/۹۹	۲۵/۹۶	۰/۵۴	۷/۰۱
۶	آبی - سرخ	آبی	۱۰/۴۰	۴۸/۶۱	۱/۳۶	۱۲/۴۵
		سرخ	۲۳/۷۱	۲۳/۹۶	۴/۲۸	۹/۴۴



- ¹Beer-Lambert
- ² Kubelka-Munk
- ³perturbation linear system analysis
- ⁴Ill condition
- ⁵ell condition
- ⁶Gaussian
- ⁷Full width at half maximum
- ⁸Red
- ⁹Scarlet

در این پژوهش بر هم پوشانی طیفی و نحوه تاثیر آن بر دقت اندازه گیری غلظت در محلول های دوجزئی مواد رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل، اعداد شرط ماتریس ضرایب مخلوط های دو جزئی مواد رنگزایی که از طیف های جذبی شبیه تری برخوردار بوده اند، نسبت به مخلوط های دو جزئی مواد رنگزا با طیف های جذبی متمایز، مقدار بیشتری برخوردارند. بزرگ تر بودن عدد شرط و حساسیت دستگاه معادلات تشکیل شده نسبت به آشفتگی داده ها سبب تاثیر بیشتر خطاهای تجربی در نتایج حاصله می گردد. بر این اساس، اندازه گیری غلظت مواد رنگزا در محلول های دو جزئی متشکل از مواد رنگزای دارای تشابه طیفی با استفاده از روش کلاسیک، نیاز به صرف دقت بیشتری در انجام فرایندهای تجربی دارد. در ضمن در اندازه گیری مقادیر غلظت مواد رنگزا در مخلوط های دوتایی، عدد شرط ماتریس ضرایب دستگاه معادلات تشکیل شده می تواند به عنوان یک شاخص نشان دهنده حساسیت دقت تخمین غلظت مواد رنگزا نسبت به خطاهای تجربی به کار رود.

۶- مراجع

- [۱] Kumar A., Choudhury R.; "*Modern Concept of Color and Appearance*", USA, Science Publishers Inc, p.p.294-96.2000.
- [۲] امیرشاهی، سید حسین، آگهیان، فرناز، "فیزیک رنگ محاسباتی"، نشر ارکان دانش، اصفهان، ۱۳۸۶.
- [۳] Owen T.; "*Fundamentals of uv-visible Spectroscopy*", Premier, Algient technologies, p.p.16-20,2000.
- [۴] David Harvery.; "*Modern analytical chemistry*", 1st edition, McGraw-Hill Companies, Inc. USA, p.p.380-88, 2000.
- [۵] Talsky G.; "*Derivative Spectrophotometry low and higher order*", 1st edition, VCH, WEINHEIM, pp.152-4. 1994.
- [۶] Stearns, E. I.; "*The Practice of Absorption Spectrophotometry*", Wiley - Interscience, p.p. 60-181. 1969.
- [۷] Douglas A. Skoog, Donald M. West. Holdt.; "*Principles of instrumental Analysis*", Rinehart and Winston, Inc, p.p.40.48.1977.
- [۸] Datta, B.N.; "*Numerical Linear Algebra*", Application, Brooks, New York, p.p.243-49.1994.
- [۹] Golul R.J., Hoskins T.R.F., Milner, J.A. Pratt M.J.; "*Computational methods in Linear Algebra*", Stanley, Thornes Publishers, Ltd, p.p.92-105.1974.