

بازسازی طیف جذبی محلول‌های رنگی دو جزئی با استفاده از روش جدول جستجو

علی شمس ناتریⁱ؛ سید محمد ضیابری سیدینⁱⁱ

چکیده

در این پژوهش از روش جدول جستجو برای بازسازی طیف جذبی محلول مواد رنگزا استفاده شد. برای این منظور، محلول‌های دو جزئی با غلظت‌های مختلف اجزا آماده و جذب هر محلول در محدوده طیف مرئی اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به دو گروه تقسیم بندی شدند؛ گروه اول برای تنظیم¹ و گروه دوم برای ارزیابی به کار رفتند. سیستم استفاده شده برای بازسازی سه ورودی (غلظت جزء اول، غلظت جزء دوم و طول موج) و یک خروجی (مقدار جذب در طول موج معین) داشت. جذر میانگین مربعات خطاها، میانگین اختلاف رنگ CIELAB و همچنین میانگین اختلاف غلظت به عنوان معیار اختلاف بین مقادیر جذب اندازه‌گیری شده و محاسبه شده برای نمونه‌های کالیبراسیون و مجهول تعیین شدند. روش جدول جستجو با روش رگرسیون مقایسه شد. خطای روش جدول جستجو به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از روش رگرسیون بود.

کلمات کلیدی

طیف جذبی، بیر - لامبرت، جدول جستجو، رگرسیون چند گانه

Reconstruction of Absorption Spectra of Bi-Component Dye Solutions Using Look up Table Method

A. Shams Nateri; M. Ziabari Seyedin

ABSTRACT

In this investigation, a Look up Table method was used for reconstruction of the absorption spectra of dye solutions. In order to do so, bi-component dye solutions with different dye concentrations were prepared and the absorbance of each solution was measured in the visible region. The samples were divided into two groups; the first group was used for calibration and the second for evaluation. The system used for reconstruction had three inputs, concentration of first component and of second component and wavelength, with the absorbance value in certain wavelength as output. The root-mean-square errors, CIELAB colour differences, and concentration differences were determined as the difference between calculated and measured absorbance values for both calibration and test samples. The Look up Table method was compared with conventional regression method. The amount of RMS errors and colour and concentration differences for Look up Table method was significantly lower than that of regression method.

KEYWORDS

Absorption Spectrum, Beer-Lambert, Look up Table, Multiple Regression

ⁱ استادیار و عضو هیأت علمی گروه نساجی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه گیلان: a_shams@guilan.ac.ir

ⁱⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد نساجی، دانشگاه گیلان: m.ziabari@gmail.com

این دو قانون می‌توانند با هم ترکیب شوند. ترکیب این دو قانون با رابطه زیر بیان می‌شود:

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

که در آن ϵ ضریب جذب مولار است و برای یک ماده جاذب در یک طول موج خاص مقدار ثابتی است. I_t شدت نور منتقل شده، I_0 شدت نور تابیده شده، c غلظت محلول جاذب (مول بر لیتر) و l طول مسیر عبور نور یا ضخامت لایه جاذب (سانتی‌متر) است.

این معادله می‌تواند به صورت زیر نیز نوشته شود:

$$\log I_0/I_t = \epsilon cl \quad (2)$$

این ارتباط می‌تواند با در نظر گرفتن عبور تابش با معادله (۳) به (۴) تبدیل شود:

$$T = I_t/I_0 \quad (3)$$

$$\log 1/T = \epsilon cl \quad (4)$$

عبارت $\log 1/T$ جذب نامیده شده با A نشان داده می‌شود؛ پس قانون بیر - لامبرت به صورت زیر ساده می‌شود:

$$A = \epsilon cl \quad (5)$$

بر طبق این قانون، جذب یک محلول در یک طول موج به طور مستقیم با غلظت محلول و طول سل متناسب است؛ از این رو اگر محلول‌هایی از یک رنگینه با غلظت‌های مختلف تهیه شود و مقادیر جذب این محلول‌های رنگی در یک طول موج بر حسب غلظت رسم شود، یک خط راست به دست خواهد آمد که از مبدأ می‌گذرد.

توجه شود که مقادیر جذب در بعضی از طول موج‌ها تغییرات بیشتری با غلظت دارد. مشخص شده است که بیشترین تغییر میزان جذب با غلظت در طول موج‌هایی است که جذب نور به وسیله رنگینه زیاد است. طول موجی که در آن تندترین شیب خط (بیشترین جذب) حاصل می‌شود با λ_{max} نشان داده می‌شود و در تجزیه تحلیل‌های کمی از آن استفاده می‌شود [۴].

خطی بودن قانون بیر - لامبرت به وسیله عوامل شیمیایی و دستگاهی محدود می‌شود. عواملی که باعث انحراف از خطی بودن رابطه می‌شوند، عبارتند از:

۱. انحراف ضرایب جذب در غلظت‌های بالا به دلیل برهمکنش الکتروستاتیک بین مولکول‌های مجاور
۲. پراکندگی نور مربوط به ذرات ریز موجود در نمونه
۳. فلورسانس یا فسفرسانس نمونه
۴. تغییر ضریب شکست در غلظت‌های بالا
۵. انتقالات شیمیایی به عنوان تابعی از غلظت
۶. تابش غیر تک رنگ

روشهای متداول بازسازی طیف جذبی؛ مانند رگرسیون چند گانه، همیشه برای مدل کردن سیستم‌های پیچیده یا نامعلوم مناسب نیستند. در صنعت رنگرزی کالاهای نساجی از محلول‌های با غلظت‌های بالای رنگینه استفاده می‌شود، از سوی دیگر، محلول‌های رنگرزی معمولاً شامل بیش از یک رنگینه بوده و علاوه بر آن، مواد تعاونی نظیر نمک، سود و... نیز در آنها وجود دارد. به دلیل افزایش برهمکنش متقابل بین مولکول‌های رنگینه با افزایش غلظت رنگینه و مواد تعاونی، رابطه جذب بر حسب غلظت از حالت خطی خارج می‌شود. از این رو روشهای متداول بازسازی؛ که سیستم‌های خطی هستند، در غلظت‌های پایین بخوبی کارآمد هستند اما به دلیل ذکر شده، در غلظت‌های بالا نمی‌توان از آنها استفاده کرد [۱] - [۳].

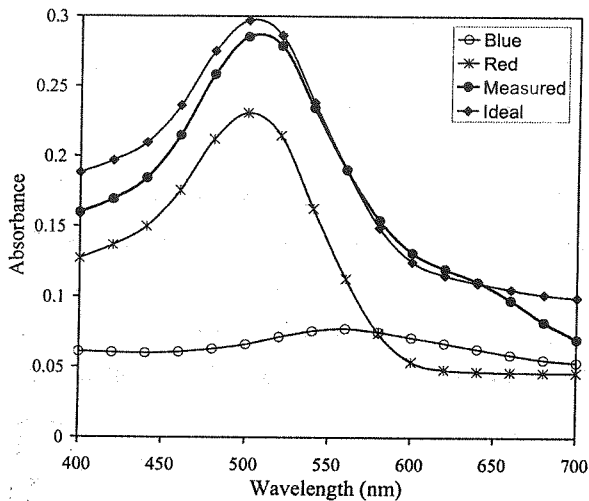
ارائه روشی که بتوان با به کار گیری آن، طیف جذبی محلول‌های شامل چندین رنگینه با غلظت‌های بالا را در طول موجهای مختلف محدوده طیف مرئی به دست آورد، بسیار مطلوب است. در جدیدترین کار تحقیقاتی [۲] با استفاده از روش نرون - فازی (Neuro-fuzzy) تلاشی برای بازسازی طیف جذبی محلول‌های رنگی دو جزئی صورت گرفت؛ اما با توجه به پیچیده شدن مدل در صورت تغییر غلظت هر دو جزء، غلظت یکی از اجزا همواره ثابت نگه داشته شد و تنها غلظت یک جزء تغییر داده شد.

در این پژوهش سعی شده با استفاده از روش جدول جستجو، طیف جذبی محلول‌های شامل دو جزء رنگی با غلظت‌های مختلف رنگینه‌ها بازسازی شود. مزیت روش فوق علاوه بر خطای کم، سادگی آن است.

۲- تئوری

۲-۱- قانون بیر - لامبرت

مواد رنگی، نور را در محدوده مرئی جذب می‌کنند. مقدار نور جذب شده به وسیله یک رنگینه در محلول به غلظت محلول و طول مسیری از محلول که نور از آن عبور می‌کند، بستگی دارد؛ این وابستگی‌ها به ترتیب به وسیله قانون بیر و قانون لامبرت بیان می‌شوند. بر طبق قانون بیر، در صورت ثابت ماندن طول سل، با افزایش غلظت رنگینه در محلول میزان نور جذب شده به تناسب افزایش خواهد یافت. به طور مشابه، قانون لامبرت بیان می‌دارد در صورتی که غلظت محلول ثابت باقی بماند، با افزایش طول سل، میزان نور جذب شده به تناسب افزایش خواهد یافت.



شکل (۲): اثر اختلاط دو رنگ آبی و قرمز (مجموع طیفهای جذبی دو جزء، با طیف مشاهده شده تجربی متفاوت است).

۲-۲- رگرسیون چند گانه

در رگرسیون چند جمله‌ای هدف یافتن تبدیل g در رابطه زیر است:

$$\bar{u} = g(\bar{x}) \quad (6)$$

که در آن $\bar{u} \in \mathbb{R}^n$ و $\bar{x} \in \mathbb{R}^m$ است.

یک رگرسیون بر پایه یک تبدیل برداری از \mathbb{R}^m به \mathbb{R}^n در رابطه بالا، معادل است با n رگرسیون بر پایه یک تبدیل اسکالر از \mathbb{R}^m به \mathbb{R} برای هر کدام از مولفه‌ها؛ از این رو می‌توان نوشت:

$$u = g(\bar{x}) \quad (7)$$

آنجا که $\bar{x} \in \mathbb{R}^m$ و $u \in \mathbb{R}$ است؛ بنابراین تابع g را به وسیله عبارت زیر می‌توان تخمین زد:

$$\bar{u} = g(\bar{x}) = \bar{v}\bar{a} \quad (8)$$

که در آن:

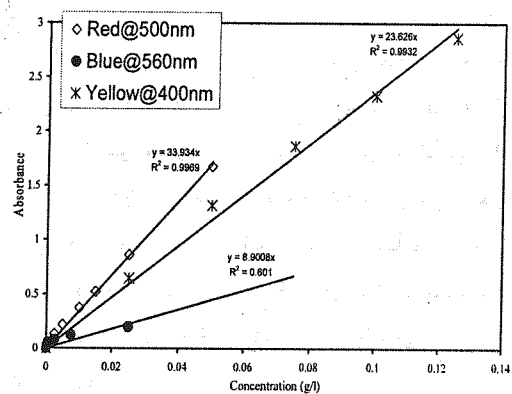
$$\bar{v} = \begin{bmatrix} h_0(\bar{x}) \\ h_1(\bar{x}) \\ \vdots \\ h_{p-1}(\bar{x}) \end{bmatrix} \quad \bar{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{p-1} \end{bmatrix}$$

\bar{v} برداری است دارای p مولفه با توابع $h_j(\bar{x})$ با $j = 0, 1, \dots, p$ از مقادیر ورودی؛ \bar{a} برداری است شامل p مولفه که مولفه‌های آن ضرایبی هستند که قرار است به دست آیند و p تعداد عبارات چند جمله‌ای است. فرم کلی چند جمله‌ای‌های مورد استفاده به صورت زیر است:

$$\bar{u} = a_0 h_0(\bar{x}) + a_1 h_1(\bar{x}) + \dots + a_{p-1} h_{p-1}(\bar{x}) \quad (9)$$

بنابراین، قدم اول، انتخاب یک چند جمله‌ای مناسب برای برازش داده‌هاست.

در هنگام کاربرد این قانون در محلول‌های رنگی باید غلظت رنگ به اندازه‌ای کم باشد که از حضور رنگ به صورت تک مولکولی اطمینان حاصل شود. با افزایش غلظت، اندازه متوسط ذرات جاذب (به دلیل تجمع مولکولی) افزایش می‌یابد. رنگ‌هایی که به دلیل تجمع در شکل‌های دو یا سه مولکول متصل به یکدیگر در محلول حضور دارند، مقدار جذب کمتری را نسبت به حالتی که به صورت تک مولکولی در محلول قرار دارند از خود نشان می‌دهند. دمای محلول رنگی نیز می‌تواند جذب رنگ مفروض را تحت تأثیر قرار دهد. شکل (۱) تا حدودی این انحراف از رابطه خطی را برای سه رنگ قرمز، آبی و زرد؛ که در این پژوهش از آنها استفاده شد، نشان می‌دهد. جذب هر رنگ در λ_{max} بر حسب غلظت آن رسم شده است:



شکل (۱): نمودار جذب بر حسب غلظت برای محلول‌های رنگی تک جزئی

بر طبق مدل‌های تجزیه‌ای کلاسیک، طیف مخلوط مواد جاذب در یک محلول برابر است با جمع طیف جذبی هر یک از اجزا؛ اما برای مخلوط رنگ‌ها نمی‌توان چنین فرضی کرد؛ طیف مخلوط رنگ‌ها در محلول جمع پذیر نیست. یک رنگ در مخلوط ممکن است تجمع متفاوتی نسبت به رنگ دیگر داشته باشد و این باعث ایجاد تفاوت در اندازه ذرات بر حسب غلظت می‌شود. این اثر در شکل (۲) نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، طیف ایده‌آل حاصل از افزایش طیف‌های اجزا، با طیف به دست آمده از طریق تجربی مطابقت ندارد [۱].

در تئوری، هیچ محدودیتی برای درجه و تعداد عبارات چند جمله‌ای وجود ندارد؛ اما در عمل این مورد با دقت مورد نیاز، خطای آزمایشگاهی، هزینه محاسبات و سرعت پردازش محدود می‌شود.

پس از انتخاب چند جمله‌ای مناسب، گام بعدی تعیین ضرایب به کار رفته در چند جمله‌ای است. این امر با رگرسیون محقق می‌شود. با استفاده از یک دسته از داده‌های ورودی \bar{x}_i ($i=1,2,\dots,q$) که q تعداد ورودی‌هاست) و به دست آوردن بردارهای متناظر آنها \bar{v}_i ، بردار ضرایب \bar{a} که اختلاف RMS بین داده‌های اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده را حداقل می‌سازد، به وسیله رابطه زیر تخمین زده می‌شود:

$$\bar{a} = (\bar{V}'\bar{V})^{-1}\bar{V}'\bar{u} = \bar{V}^{-}\bar{u} \quad (10)$$

آنجا که \bar{V}^{-} شبه وارون \bar{V} است؛ \bar{V} ، \bar{u} و \bar{a} به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\bar{V} = \begin{bmatrix} h_0(\bar{x}_1) & h_1(\bar{x}_1) & \dots & h_{p-1}(\bar{x}_1) \\ h_0(\bar{x}_2) & h_1(\bar{x}_2) & \dots & h_{p-1}(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ h_0(\bar{x}_q) & h_1(\bar{x}_q) & \dots & h_{p-1}(\bar{x}_q) \end{bmatrix}$$

$$\bar{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_q \end{bmatrix} \quad \bar{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{p-1} \end{bmatrix}$$

\bar{V} ماتریسی با ابعاد $p \times q$ است؛ بنابراین ابعاد ترانهاده آن \bar{V}' ، $p \times q$ خواهد بود. در نتیجه، حاصل ضرب $\bar{V}'\bar{V}$ یک ماتریس متقارن با ابعاد $p \times p$ و شبه وارون \bar{V}^{-} با ابعاد $p \times q$ خواهد بود و از آنجا که ابعاد \bar{u} ، a ، \bar{a} ، $p \times 1$ می‌باشد. پس از به دست آمدن ماتریس ضرایب و با در دست داشتن \bar{x} ها، می‌توان مقادیر \bar{u} را تخمین زد [5].

۲-۳- جدول جستجو (Look up Table)

از جدول جستجو (LUT) برای ذخیره‌سازی داده‌های عددی به صورت یک آرایه چند بعدی استفاده می‌شود. در حالت ساده، دو بعدی، LUT می‌تواند به صورت یک ماتریس بیان شود. هر عنصر یک ماتریس یک کمیت عددی است که می‌تواند با دو شاخص سطر و ستون مشخص شود. در ابعاد بالاتر LUT ها می‌توانند به عنوان ماتریس‌های چند بعدی در نظر گرفته شوند که عناصر آنها با تعداد شاخص‌های بیشتری مشخص می‌شوند.

LUT ابزاری را برای ذخیره رفتار یک سیستم فیزیکی (مکانیکی، الکترونیکی، نرم‌افزاری و...) در اختیار قرار می‌دهد. رفتار یک سیستم با M ورودی و N خروجی می‌تواند به وسیله

N تعداد LUT که هر کدام شامل M بُعد هستند، دقیقاً بیان شود. LUTها عموماً به وسیله جمع‌آوری داده‌های ورودی و خروجی یک سیستم از طریق آزمایش یا به دست آوردن آنها از روی روابط موجود ایجاد می‌شوند. در حالت کلی بُعد LUT برابر با تعداد متغیرهای ورودی مورد نیاز است. هر پارامتر می‌تواند مقداری را بین یک دسته از پیش تعیین شده از نقاط داده‌ها که نقاط انفصال (Breakpoint) نامیده می‌شوند، بپذیرد. دسته تمامی نقاط انفصال مربوط به یک متغیر، یک شبکه (Grid) نامیده می‌شود. بنابراین یک سیستم با M ورودی به وسیله M دسته از نقاط انفصال شبکه‌بندی می‌شود. با دادن مقادیر ورودی، از نقاط انفصال برای تعیین عنصری که در آن داده خروجی مورد نظر ذخیره شده است، استفاده می‌شود.

زمانی که یک LUT با استفاده از داده‌های ورودی و خروجی ایجاد شود، آرایه‌های چند بعدی مقادیر مربوطه در عمل می‌توانند بدون نیاز به اندازه‌گیری مجدد خروجی‌های سیستم مورد استفاده قرار گیرند. در حقیقت، تنها به داده‌های ورودی برای تعیین محل عناصر مناسب در LUT نیاز است و خروجی با خواندن داده‌های ذخیره شده در این محل‌ها به دست می‌آید. بنابراین LUT وسیله مناسبی را برای ذخیره‌سازی داده‌های ورودی - خروجی یک سیستم ساکن به صورت داده‌های عددی ذخیره شده در محل‌های از پیش تعیین شده ارائه می‌دهد.

LUT (n-D) مقدار تابع n متغیره $y = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ را به وسیله درونیابی بین داده‌ها حتی وقتی تابع F به صورت تجربی تعریف می‌شود تخمین می‌زند. این روش به طور کارآمدی با استفاده از درونیابی در جدول مقادیر تعریف شده، ورودی‌ها را به مقادیر خروجی می‌نگارد. روش‌های درونیابی قابل استفاده عبارتند از:

۱. ثابت
 ۲. خطی
 ۳. Cubic Spline
- می‌توان هر کدام از این روش‌ها را روی جدول‌های یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی یا با ابعاد بالاتر اعمال کرد. مقادیر تابع F ، داده‌های جدول و مقادیر x_1, x_2, \dots, x_n یعنی ردیف‌ها، ستون‌ها و ابعاد بالاتر، مقادیر n -امین دسته از نقاط انفصال را مشخص می‌کنند. مقدار خروجی با مقایسه ورودی‌های بلوک با نقاط انفصال داده می‌شود. ورودی اول، اولین دسته از نقاط انفصال (ردیف) و ورودی دوم، دومین دسته از نقاط انفصال (ستون) و به همین ترتیب ورودی n -ام، n -امین دسته از نقاط انفصال را مشخص می‌کند.

نمونه باقیمانده به عنوان نمونه‌های کالیبراسیون در نظر گرفته شدند. محلول‌های حاصل از غلظت‌هایی که در جدول به صورت خاکستری نشان داده شده‌اند به عنوان نمونه مجهول در نظر گرفته شدند.

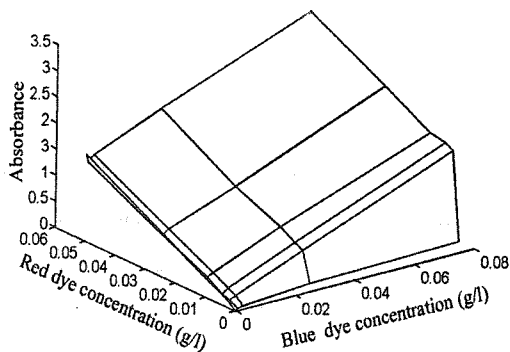
در شکل (۳) و شکل (۴) نمودار سه بعدی مقادیر جذب در یک طول موج بر حسب غلظت اجزا برای نمونه‌های کالیبراسیون در دسته (۱) و دسته (۲) از حالت (۱) نشان داده شده است.

مراحل کار به قرار زیر است:

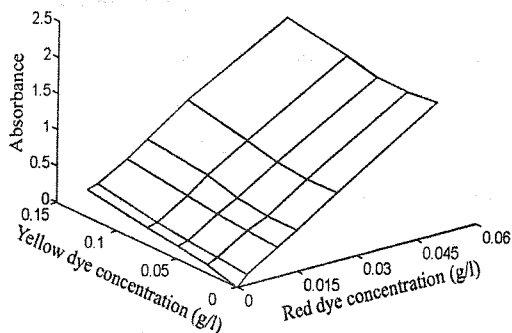
۱. تهیه محلولهای دو جزئی
۲. اندازه‌گیری طیف جذبی
۳. محاسبه طیف جذبی برای نمونه‌های کالیبراسیون و نمونه‌های مجهول
۴. اندازه‌گیری خطای بین طیف جذبی اندازه‌گیری و محاسبه شده

با داشتن مقادیر غلظت و جذب در طول موج‌های مختلف، برای بازسازی طیف جذبی محلولهای دو جزئی تلاش شد. برای این منظور از دو روش استفاده شد:

۱. رگرسیون چند گانه
۲. جدول جستجو



شکل (۳): سطح مقادیر جذب ورودی برای داده‌های دسته (۱) از حالت (۱) در طول موج ۵۲۰nm



شکل (۴): سطح مقادیر جذب ورودی برای داده‌های دسته (۲) از حالت (۱) در طول موج ۵۰۰nm

اگر مقادیر ورودی دقیقاً همان مقادیر پارامترهای نقاط انفصال باشد، خروجی عنصر مربوطه در تقاطع نقاط انفصال خواهد بود؛ اما اگر مقداری در پارامترهای نقاط انفصال با ورودیها سازگاری نداشته باشد، خروجی به وسیله یک درون‌یابی (که می‌تواند خطی یا غیر خطی باشد) بین مقادیر نقاط انفصال مناسب به دست می‌آید. اگر یکی از ورودی‌ها و یا چند تا از آنها کمتر از اولین یا بیشتر از آخرین مقادیر نقاط انفصال باشند، یک درون‌یابی با استفاده از مقادیر دو نقطه اول یا دو نقطه آخر انجام می‌شود [۶]، [۷].

۳- مواد و روش

در این پژوهش از سه رنگینه قرمز (Celazol Red 6BL)، آبی (Celazol Blue 7GL) و زرد (Celazol Yellow 4RL) استفاده شد. چند غلظت مختلف از هر کدام از رنگینه‌ها تهیه شد و مخلوط‌های دو جزئی آبی - قرمز و قرمز - زرد در تمام حالت‌ها از محلول‌های تک جزئی به دست آمد. سپس جذب هر یک از این محلول‌های تهیه شده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی Cintra10 UV/VIS در محدوده طیف مرئی (۷۰۰nm-۴۰۰nm) در ۱۶ طول موج با فواصل مساوی ۲۰nm اندازه‌گیری شد. از سل با طول ۱cm برای اندازه‌گیری استفاده شد.

قبل از انجام محاسبات، تعدادی از نمونه‌ها به عنوان نمونه مجهول در نظر گرفته شد و در محاسبات مورد استفاده قرار نگرفتند و از آنها تنها برای ارزیابی استفاده شد. جدول (۱) مقادیر غلظت نمونه‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد.

جدول (۱): جدول نمونه‌های مورد استفاده (مقادیر جدول غلظت بر حسب گرم بر لیتر هستند).

| حالت (۲) | | | | حالت (۱) | | | |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| دسته (۲) | | دسته (۱) | | دسته (۲) | | دسته (۱) | |
| زرد | قرمز | قرمز | آبی | زرد | قرمز | قرمز | آبی |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0005 | 0.025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0005 |
| 0.05 | 0.005 | 0.005 | 0.0025 | 0.05 | 0.005 | 0.005 | 0.0025 |
| 0.075 | 0.01 | 0.01 | 0.0075 | 0.075 | 0.01 | 0.01 | 0.0075 |
| 0.1 | 0.015 | 0.015 | 0.025 | 0.1 | 0.015 | 0.015 | 0.025 |
| 0.125 | 0.025 | 0.025 | 0.075 | 0.125 | 0.025 | 0.025 | 0.075 |
| | 0.05 | 0.05 | | | 0.05 | 0.05 | |

محاسبات در دو حالت انجام شد: در حالت (۱) نمونه‌های مجهول داخل محدوده شرایط مرزی و در حالت (۲) خارج از محدوده شرایط مرزی قرار داشتند. از تعداد ۴۲ نمونه برای هر مخلوط دو تایی، ۱۲ نمونه به عنوان نمونه‌های مجهول و ۳۰

جدول (۲): جدول چند جمله‌ای‌های مورد استفاده در رگرسیون

| رابطه ریاضی | درجه چند جمله‌ای | ردیف |
|---|--------------------|------|
| $A = \varepsilon_1 C + \varepsilon_2 C'$ | چند جمله‌ای درجه ۱ | ۱ |
| $A = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 C + \varepsilon_2 C' + \varepsilon_3 C C' + \varepsilon_4 C^2 + \varepsilon_5 C'^2$ | چند جمله‌ای درجه ۲ | ۲ |
| $A = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 C + \varepsilon_2 C' + \varepsilon_3 C C' + \varepsilon_4 C^2 + \varepsilon_5 C'^2 + \varepsilon_6 C^2 C' + \varepsilon_7 C C'^2 + \varepsilon_8 C^3 + \varepsilon_9 C'^3$ | چند جمله‌ای درجه ۳ | ۳ |

با معرفی غلظت دو جزء رنگی و طول موج مورد نظر به عنوان ورودی، مقدار جذب در آن طول موج به دست خواهد آمد.

۳-۳- محاسبه جذر میانگین مربعات خطا

جذر میانگین مربعات (RMS) خطا؛ که به عنوان معیار اختلاف بین مقادیر جذب واقعی و محاسبه شده استفاده شد، از رابطه (۱۵) محاسبه گشت:

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{16} \sum_{\lambda=400}^{700} (A_{\lambda} - A'_{\lambda})^2} \quad (15)$$

در این رابطه، A_{λ} جذب واقعی و A'_{λ} جذب محاسبه شده در طول موج λ هستند.

۳-۴- محاسبه اختلاف رنگ CIELAB

ابتدا مقادیر جذب واقعی و محاسبه شده برای تمامی نمونه‌ها به مقادیر $L^*a^*b^*$ متناظرشان تبدیل شده و سپس اختلاف رنگ CIELAB بین $L^*a^*b^*$ واقعی و محاسبه شده از رابطه (۱۶) محاسبه شد:

$$E_{CIELAB} = \sqrt{(L^* - L'^*)^2 + (a^* - a'^*)^2 + (b^* - b'^*)^2} \quad (16)$$

۳-۵- محاسبه اختلاف غلظت

با استفاده از مقادیر جذب واقعی و محاسبه شده در λ_{max} اجزای رنگی مخلوط، غلظت اجزای رنگی برای تمامی نمونه‌ها محاسبه و از روی آن، اختلاف بین غلظت‌های واقعی و محاسبه شده برای هر جزء با استفاده از رابطه (۱۷) به دست آمد:

$$\Delta C / C = |C_R - C_P| \quad (17)$$

به طوریکه C_R غلظت واقعی و C_P غلظت محاسبه شده است.

۴- نتایج و بحث

در جدول (۳) و جدول (۴) مقادیر میانگین RMS خطاها در روش‌های مختلف برای نمونه‌های کالیبراسیون و مجهول به عنوان معیاری برای ارزیابی آورده شده‌اند. جدول (۵) و جدول (۶) مقادیر میانگین اختلاف رنگ CIELAB را در روش‌های مختلف برای نمونه‌های کالیبراسیون و مجهول نشان می‌دهد. مقادیر اختلاف غلظت در روش‌های مختلف برای نمونه‌های

۳-۱- رگرسیون چند گانه

در این روش از چند جمله‌ای‌های مختلف برای برازش داده‌ها استفاده می‌شود. با داشتن مقادیر جذب و غلظت رنگینه‌ها در محلول‌های رنگی، با استفاده از رگرسیون چند گانه می‌توان رابطه‌ای برای جذب بر حسب غلظت رنگینه‌ها به دست آورد و از آنجا با داشتن غلظت رنگینه‌ها می‌توان جذب محلول را در طول موج‌های مختلف برای نمونه‌های مجهول تخمین زد. به این ترتیب، در ابتدا با استفاده از غلظت دو جزء رنگی و همچنین مقادیر جذب در طول موج‌های مختلف از نمونه‌های کالیبراسیون، ماتریس ضرایب (که ماتریسی است که درایه‌های آن ضرایب جذب مولار هستند) محاسبه می‌شود:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C + \varepsilon'_{\lambda} C' \quad (11)$$

$$\begin{bmatrix} A_{400,1} & \dots & A_{700,1} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{400,q} & \dots & A_{700,q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1 & C'_1 \\ \vdots & \vdots \\ C_q & C'_q \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \varepsilon_{400} & \dots & \varepsilon_{700} \\ \varepsilon'_{400} & \dots & \varepsilon'_{700} \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$A = C \times \varepsilon \quad (13)$$

$$\varepsilon = (C' \times C)^{-1} C' \times A \quad (14)$$

با استفاده از روابط بالا می‌توان ماتریس ضرایب را به دست آورد. برای این منظور از چند جمله‌ای‌های مختلفی استفاده می‌شود. چند جمله‌ای‌های مورد استفاده در رگرسیون در جدول (۲) آورده شده‌اند.

پس از به دست آوردن ماتریس ضرایب می‌توان با استفاده از رابطه (۱۳) مقادیر جذب را در طول موج‌های مختلف برای محلول‌های با غلظت‌های مختلف دو رنگینه به دست آورد.

۳-۲- جدول جستجو

در این روش از یک جدول جستجو (LUT) سه بعدی استفاده شد. برای هر دسته از محلول‌های دو جزئی، غلظت جزء اول به عنوان ردیف و غلظت جزء دوم به عنوان ستون معرفی شدند. برای محلول‌های آبی - قرمز، آبی به عنوان ردیف، قرمز به عنوان ستون و برای محلول‌های قرمز - زرد، قرمز به عنوان ردیف و زرد به عنوان ستون در نظر گرفته شدند. طول موج‌ها به عنوان شاخص سوم و مقدار جذب در هر طول موج به عنوان داده‌های جدول معرفی شدند و از روش درون‌یابی - برون‌یابی خطی استفاده شد.

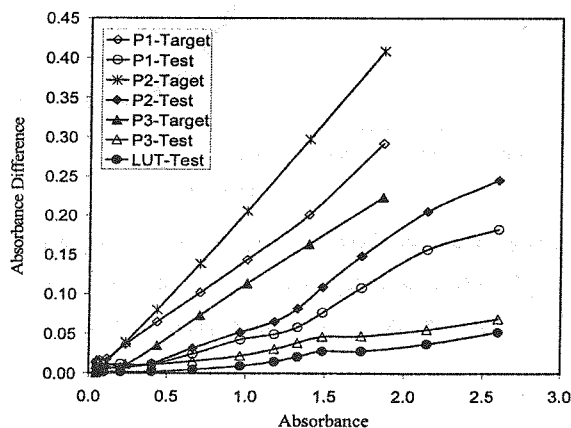
جدول (۸): میانگین اختلاف غلظت در حالت (۲)

| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۲) | | |
|--------|--------|--------|--------|----------|-----------------------|------------|
| 0.0000 | 0.0018 | 0.0021 | 0.0021 | آبی | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) |
| 0.0000 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0007 | قرمز | نمونه‌های کالیبراسیون | آبی - قرمز |
| 0.0045 | 0.1139 | 0.0277 | 0.0130 | آبی | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز |
| 0.0019 | 0.1009 | 0.0145 | 0.0029 | قرمز | نمونه‌های مجهول | قرمز |
| 0.0000 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0007 | قرمز | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) |
| 0.0000 | 0.0037 | 0.0058 | 0.0084 | زرد | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) |
| 0.0021 | 0.0241 | 0.0009 | 0.0017 | قرمز | نمونه‌های مجهول | قرمز - زرد |
| 0.0052 | 0.2947 | 0.0503 | 0.0131 | زرد | نمونه‌های مجهول | زرد |

با توجه به جدول (۳) تا جدول (۸)، میانگین RMS خطاها، میانگین اختلاف رنگ CIELAB و همچنین میانگین اختلاف غلظت برای روش LUT بسیار کمتر از روش رگرسیون چند گانه است. روش‌های مختلف رگرسیون از خطای بالایی برخوردار بوده و برای بازسازی طیف جذبی چندان مناسب نیستند.

مقادیر خطا برای نمونه‌های واقع در داخل شرایط مرزی کالیبراسیون کمتر از نمونه‌های خارج از شرایط مرزی است. از سوی دیگر روش LUT برای نمونه‌های خارج از محدوده نیز نتایج خوبی را ارائه می‌دهد. روش رگرسیون با چند جمله‌ای درجه سوم برای نمونه‌های خارج از شرایط مرزی کالیبراسیون از خطای بسیار زیادی برخوردار است.

شدت جذب در طول موجهای مختلف متفاوت است، از این رو، طول موجهای مختلف از اهمیت یکسان برخوردار نیستند. شکل (۵) اثر جذب را بر روی اختلاف جذب واقعی و محاسبه شده برای یکی از نمونه‌های کالیبراسیون و مجهول در دسته (۲) از حالت (۱) نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود با افزایش جذب، اختلاف بیشتر شده است. شدت این افزایش برای روش LUT کمتر از سایر روش‌هاست.



شکل (۵): نمودار اختلاف جذب واقعی و محاسبه شده بر حسب جذب واقعی در دسته (۲) از حالت (۱)

جدول (۳): میانگین RMS خطاها در حالت (۱)

| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۱) | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------------------|------------|------------|
| 0.000 | 0.098 | 0.105 | 0.113 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) | دسته (۱) |
| 0.019 | 0.071 | 0.055 | 0.064 | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز | آبی - قرمز |
| 0.000 | 0.038 | 0.048 | 0.071 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) | دسته (۲) |
| 0.017 | 0.044 | 0.059 | 0.076 | نمونه‌های مجهول | قرمز - زرد | قرمز - زرد |

جدول (۴): میانگین RMS خطاها در حالت (۲)

| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۲) | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------------------|------------|------------|
| 0.000 | 0.028 | 0.036 | 0.048 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) | دسته (۱) |
| 0.093 | 6.253 | 0.678 | 0.203 | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز | آبی - قرمز |
| 0.000 | 0.028 | 0.043 | 0.065 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) | دسته (۲) |
| 0.069 | 1.964 | 0.363 | 0.101 | نمونه‌های مجهول | قرمز - زرد | قرمز - زرد |

جدول (۵): میانگین اختلاف رنگ CIELAB در حالت (۱)

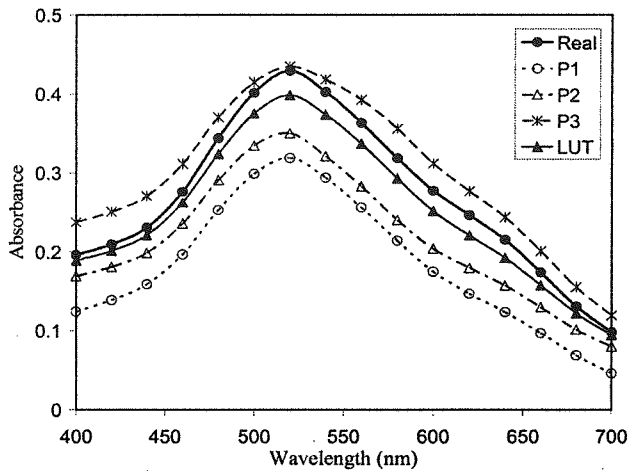
| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۱) | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------------------|------------|------------|
| 0.000 | 9.508 | 8.958 | 8.429 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) | دسته (۱) |
| 1.603 | 8.211 | 6.062 | 4.704 | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز | آبی - قرمز |
| 0.000 | 3.565 | 4.288 | 6.218 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) | دسته (۲) |
| 1.208 | 3.320 | 4.378 | 6.458 | نمونه‌های مجهول | قرمز - زرد | قرمز - زرد |

جدول (۶): میانگین اختلاف رنگ CIELAB در حالت (۲)

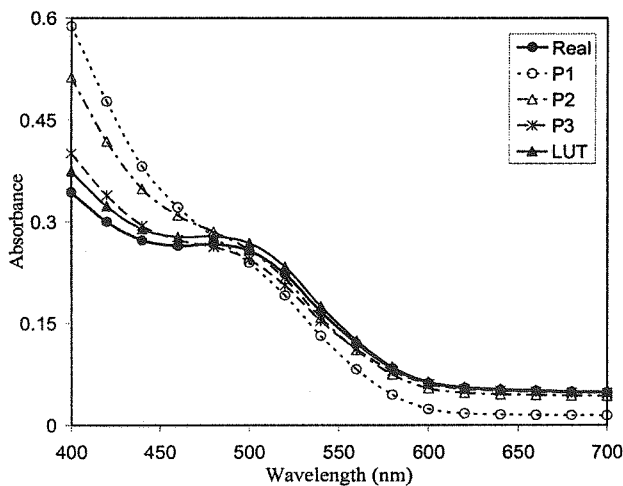
| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۲) | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------------------|------------|------------|
| 0.000 | 3.645 | 4.452 | 4.915 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) | دسته (۱) |
| 4.558 | 82.13 | 50.35 | 14.53 | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز | آبی - قرمز |
| 0.000 | 3.090 | 4.316 | 6.352 | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) | دسته (۲) |
| 2.474 | 8519 | 15.66 | 7.546 | نمونه‌های مجهول | قرمز - زرد | قرمز - زرد |

جدول (۷): میانگین اختلاف غلظت در حالت (۱)

| LUT | P3 | P2 | P1 | حالت (۱) | | |
|--------|--------|--------|--------|----------|-----------------------|------------|
| 0.0000 | 0.0068 | 0.0069 | 0.0063 | آبی | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) |
| 0.0000 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0012 | قرمز | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۱) |
| 0.0006 | 0.0048 | 0.0036 | 0.0026 | آبی | نمونه‌های مجهول | آبی - قرمز |
| 0.0006 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0010 | قرمز | نمونه‌های مجهول | قرمز |
| 0.0000 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0009 | قرمز | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) |
| 0.0000 | 0.0049 | 0.0062 | 0.0089 | زرد | نمونه‌های کالیبراسیون | دسته (۲) |
| 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0008 | قرمز | نمونه‌های کالیبراسیون | قرمز - زرد |
| 0.0019 | 0.0055 | 0.0078 | 0.0102 | زرد | نمونه‌های کالیبراسیون | زرد |



شکل (۸): طیف جذبی بازسازی شده به همراه طیف جذبی واقعی برای نمونه‌ای حاوی ۰/۰۰۷۵ گرم بر لیتر رنگ آبی و ۰/۰۰۵ گرم بر لیتر رنگ قرمز از نمونه‌های مجهول دسته (۱) در حالت (۱)



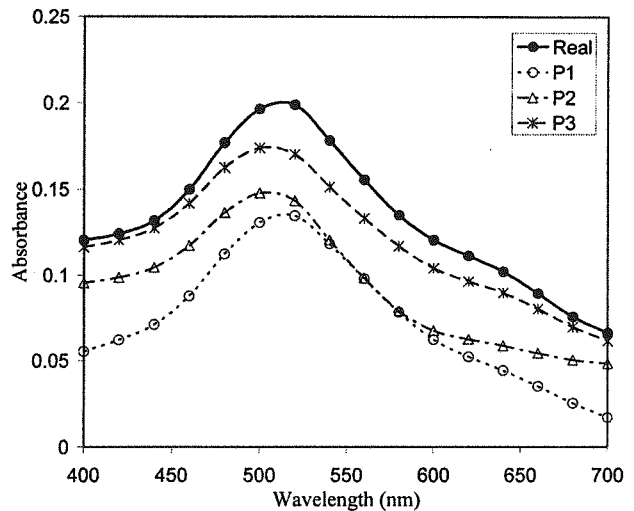
شکل (۹): طیف جذبی بازسازی شده به همراه طیف جذبی واقعی برای نمونه‌ای حاوی ۰/۰۰۵ گرم بر لیتر رنگ قرمز و ۰/۰۲۵ گرم بر لیتر رنگ زرد از نمونه‌های مجهول دسته (۲) در حالت (۱)

۵- نتیجه‌گیری کلی

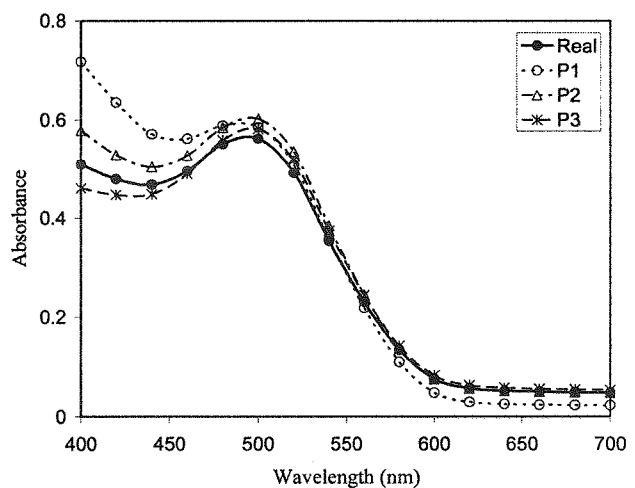
در این پژوهش، روش جدول جستجو (LUT) برای بازسازی طیف جذبی محلول‌های دو جزئی مواد رنگزا در محدوده مرئی به کار گرفته شد. با استفاده از سه رنگینه آبی، قرمز و زرد، محلول‌های دو جزئی با غلظت‌های متفاوت دو رنگینه تهیه و سپس طیف جذبی محلول‌های تهیه شده با استفاده از اسپکتروفتومتر انتقالی اندازه‌گیری شد. محلول‌ها به دو دسته تقسیم شدند: نمونه‌های کالیبراسیون و نمونه‌های مجهول. نمونه‌های کالیبراسیون برای بازسازی طیف جذبی و نمونه‌های مجهول برای ارزیابی مدل‌ها استفاده شدند.

جدول جستجوی به کار رفته شامل سه ورودی و یک خروجی بود که غلظت رنگینه اول و دوم و طول موج ورودی‌های آن را شامل می‌شدند؛ خروجی سیستم، مقدار جذب

طیف‌های جذبی بازسازی شده به همراه طیف جذبی واقعی برای نمونه‌های کالیبراسیون و نمونه‌های مجهول در دسته‌های (۱) و (۲) از حالت (۱) در شکل (۶) - شکل (۹) نشان داده شده‌اند. از روی شکل‌ها به وضوح دیده می‌شود که طیف جذبی بازسازی شده به وسیله روش LUT به طیف جذبی واقعی نزدیک‌تر است.



شکل (۶): طیف جذبی بازسازی شده به همراه طیف جذبی واقعی برای نمونه‌ای حاوی ۰/۰۰۲۵ گرم بر لیتر رنگ آبی و ۰/۰۰۲۵ گرم بر لیتر رنگ قرمز از نمونه‌های کالیبراسیون دسته (۱) در حالت (۱)



شکل (۷): طیف جذبی بازسازی شده به همراه طیف جذبی واقعی برای نمونه‌ای حاوی ۰/۰۱۵ گرم بر لیتر رنگ قرمز و ۰/۰۲۵ گرم بر لیتر رنگ زرد از نمونه‌های کالیبراسیون دسته (۲) در حالت (۱)

در طول موج مورد نظر بود. پس از به دست آوردن مقادیر جذب محلول‌ها در طول موج‌های مختلف (مقادیر جذب محاسبه شده)، جذر میانگین مربعات خطاها، اختلاف رنگ CIELAB و اختلاف غلظت بین مقادیر واقعی و محاسبه شده از روی طیف جذبی بازسازی شده، به عنوان معیارهای ارزیابی بازسازی تعیین شدند. روش LUT با روش رگرسیون در به دست آوردن مقادیر جذب مورد مقایسه قرار گرفت. مقدار میانگین RMS خطاها، میانگین اختلاف رنگ CIELAB و همچنین میانگین اختلاف غلظت در روش LUT به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از سایر روشها بود.

۶- مراجع

- [۱] Jasper, W. J.; Kovacs, E. T.; Berkstresse, G. A.; "Using Neural Network to Predict Dye Concentrations in Multiple-Dye Mixtures", Textile Res. J., vol. 63(9), p.p. 545-551, 1993.
- [۲] Majoneimi, M.; Mantysalo, E.; "Neuro-fuzzy Modelling of Spectroscopic Data. Part A – Modelling of Dye Solutions", J.S.D.C., vol. 113, p.p. 1317 1997.
- [۳] Majoneimi, M.; Mantysalo, E.; "Neuro-fuzzy Modelling of Spectroscopic Data. Part B – Dye Concentration Prediction", J.S.D.C., vol. 113, p.p. 64-67, 1997
- [۴] Stearns, E. I.; *The Practice of Absorption Spectrophotometry*, Wiley - Interscience, 1969.
- [۵] Anderson, M.; "Topics in Color Measurement", Linköping Studies in Science And Technology, Licentiate Thesis No. 1143, 2004.
- [۶] "Simulink Reference", The MathWorks, http://www.technion.ac.il/guides/matlab/pdf_doc/simulink/slref.pdf
- [۷] "Using Simulink", The MathWorks, http://www.technion.ac.il/guides/matlab/pdf_doc/simulink/sl_using.pdf

۷- زیر نویس ها

Calibration¹
Pseudo-inverse²

