

تجزیه و تحلیل و گسترش محدوده تخمین غلظت در مدل رنگی کیوبلکا-مانک

مهدی صفیⁱ، سید حسین امیرشاهیⁱⁱ، محمد امانی تهرانⁱⁱⁱ

چکیده

در این تحقیق، با تعریف مفهوم 'مقیاس پذیری تابع کیوبلکا-مانک' و کمی کردن آن با استفاده از آماره‌های R^2 و ضریب کارآیی (PF/3) در مقادیر مختلف غلظت و طول موج‌های متفاوت تلاش شده است تا طول موج‌های بهینه به منظور گسترش محدوده خطی بودن تابع انعکاس در مقابل غلظت تعیین گردند. نتایج حاصله نشان می‌دهند با انتخاب مقدار صحیح تابع و طول موج‌های مناسب، امکان گسترش ناحیه کاربردی و خطی تابع انعکاس به غلظت‌های بالاتر میسر است. مقایسه نتایج به دست آمده از به کارگیری مدل رنگی کیوبلکا-مانک در طول موج‌های بهینه با نتایج مدل رنگی بیر-لامبرت به عنوان یک روش مرجع، نشان می‌دهد که تابع انعکاس در طول موج‌های انتخابی از رفتار خطی قابل قبولی برخوردار است و نتایج دو مدل با یکدیگر قابل مقایسه می‌باشند.

کلمات کلیدی

مقیاس پذیری، نظریه کیوبلکا-مانک، تخمین غلظت

Analysis and Extension of the Concentration Limitation in Kubelka-Munk Model

M. Safi; S. H. Amirshahi and M. Amani Tehran

ABSTRACT

The concept of scalability of Kubelka-Munk function is defined and quantitatively evaluated in different concentrations through visible spectrum using R^2 as well as PF/3 statistical tools. By this analysis, the suitable wavelengths that the reflectance function still exhibit linear behavior with concentration variation are extracted. In fact, the validity of Kubelka-Munk function, which originates from the linearity of reflectance function against concentration, could be extended to higher amount of dye concentrations. Results from extended Kubelka-Munk model are compared with those obtained by using classical Beer-Lambert method and indicate to equal outputs in selective wavelengths.

KEYWORDS

Scalability, Kubelka-Munk Theory, Concentration Estimation.

ⁱ دانشجوی مقطع دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: mehdi_safi@aut.ac.ir

ⁱⁱ استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: hamirsha@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: amani@aut.ac.ir



$$f(R_\lambda) = \left(\frac{K}{S}\right)_\lambda = \frac{(1 - R_{\infty, \lambda})^2}{2R_{\infty, \lambda}} = b_\lambda c \quad (2)$$

در این رابطه نیز، b_λ کمیتی ثابت و ضریب جذب ماده رنگزا برای یک پرتو تک رنگ در یک بستر مشخص است. c غلظت ماده رنگزا، K و S به ترتیب ضرایب جذب و انتشار بستر پشت‌پوش رنگی، R_∞ انعکاس نور تک رنگ از جسم پشت‌پوش و $f(R_\lambda)$ نیز جذب طیفی یا تابع انعکاس را نشان می‌دهد.

برخلاف تابع انتقال (A_λ) ، ارتباط خطی بین $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ و غلظت در رابطه (۲) تنها به مقادیر کوچکی از غلظت محدود می‌شود [۴]. تلاش‌هایی برای تعمیم رفتار خطی تابع کیوبلکا-مانک به غلظت‌های بالاتر صورت گرفته است. از جمله آنها می‌توان به حذف مقدار انعکاس سطحی از مقادیر انعکاس اندازه‌گیری شده اشاره کرد [۵]. در این مقاله، ضمن تحلیل خطای تخمین غلظت در طول موج‌های مختلفی از مواد رنگزای متفاوت تلاش شده است تا معیارهایی به منظور انتخاب طول موج‌های برتر ارائه شود. پیشگویی مقادیر غلظت در دامنه وسیع‌تری از غلظت‌های به‌کاررفته علاوه بر کسب دقت لازم، معیار انتخاب اصلی بوده است. به منظور تحقق این هدف، مقیاس پذیری مدل رنگی کیوبلکا-مانک در مقادیر مختلفی از غلظت و نواحی متفاوتی از طول موج، تجزیه و تحلیل شده‌اند.

۲- اصول نظری: قابلیت مقیاس‌پذیری^۳ یک کمیت طیفی

در یک مدل رنگی مقیاس‌پذیر انتظار می‌رود تا با تغییر غلظت و یا مقدار ماده رنگزای به‌کارگرفته شده، سطح زیر منحنی‌های طیفی حاصله تغییر کند، در حالی‌که هیچگونه تغییری در شکل آنها پدیدار نشود. در صورتی‌که ارتباط فوق خطی باشد، مدل رنگی مورد بحث از یک سیستم یا رفتار خطی پیروی خواهد کرد. خصوصیت مقیاس‌پذیری خطی یک تابع طیفی همانند $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ را می‌توان با استفاده از روشهای مختلف، که در زیر توضیح داده شده‌اند، به صورت کمی و کیفی ارزیابی کرد.

۲-۱- شکل‌های طیفی بهنجار شده^۴

هدف از بهنجارکردن منحنی‌های طیفی یک تابع، بررسی و تعیین مقدار تابعیت آن از یک نظم و قانون مشخص است. این نظم و قانون می‌تواند ارتباط رفتار آن تابع نسبت به یکسری پارامترهای وابسته از جمله غلظت و رنگ زمینه باشد. در یک تابع مقیاس‌پذیر، کلیه منحنی‌های طیفی بهنجار شده به یکدیگر

مطالعه فرآیند رنگزایی به منظور درک، تجزیه و تحلیل دقیق فرآیند رنگزایی با هدف افزایش قابلیت تکرارپذیری و کسب یکنواختی بالا، ضروری است [۱]. به منظور بررسی پدیده‌هایی که در فرآیند رنگزایی رخ می‌دهند مقدار، رفتار، حالت و نحوه توزیع ماده رنگزا در دو فاز (حمام و لیف) بررسی قرار می‌شود [۲]. تخمین مقدار ماده رنگزا در هر فاز با استفاده از یک مدل رنگی مناسب ممکن می‌شود. در واقع، مدل رنگی مورد استفاده، ارتباط بین ورودی‌ها و خروجی‌ها را در فرآیند رنگزایی فراهم می‌آورد.

در سامانه‌های^۱ رنگی کاهشی (محلول‌های رنگی) و کاهشی پیچیده (الیاف رنگی)، ورودی‌ها، غلظت ماده رنگزا و خروجی‌ها، توابع انعکاس جسم رنگ شده و یا انتقال محلول رنگزایی است. در مرحله بعد، رنگ جسم با محاسبه مختصات رنگی آن و با استفاده از مقادیر کمیت‌های طیفی پایه (مقادیر انتقال T و انعکاس R) به دست می‌آید. آرایه^۲ یک مدل رنگی با هدف برقراری ارتباط دقیق بین مقدار ماده رنگزا و رنگ حاصله به دلیل حضور متغیرهای پیچیده‌ای مانند ماهیت لیف و رنگزا و شرایط رنگزایی به سادگی میسر نیست [۳]. در هر حال، در فرآیند رنگزایی منسوجات، دو مدل رنگی، که با قانون بیر-لامبرت و نظریه کیوبلکا-مانک تعریف شده‌اند و ارتباط غلظت رنگزا با ویژگی‌های طیفی را برقرار می‌کنند، به‌طور وسیعی استفاده می‌شوند.

امکان محاسبه غلظت ماده رنگزا در هر فاز با مدل رنگی بیر-لامبرت به صورت رابطه (۱) وجود دارد:

$$A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{1}{T_\lambda} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} \right) = \varepsilon_\lambda c l \quad (1)$$

در این رابطه، ε_λ ضریب جذب مولار یا شیب تنظیم اولیه تحلیلی^۲، c غلظت برحسب مول بر لیتر، l طول مسیر پرتو نور درمحمل جذب کننده (بر حسب سانتی‌متر)، $I_{0,\lambda}$ شدت نور تک رنگ برخورد کرده به محمل جذب کننده، I_λ شدت نور تک رنگ عبوری از محمل جذب کننده و A_λ نیز جذب طیفی است که با نام تابع انتقال نیز شناخته می‌شود.

در الیاف معمول در نساجی، که خصوصیات انعکاس سطحی و انتشار درونی قابل توجهی دارند، غلظت ماده رنگزا با تقریب مناسبی طبق نظریه کیوبلکا-مانک قابل پیشگویی است. در این نظریه، یک تابع غیرخطی از انعکاس لیف رنگزایی شده با مقدار ماده رنگزای به‌کار رفته یا موجود در فاز لیف طبق رابطه (۲) در ارتباط است.

نزدیک شده و در حالت ایده آل به یک منحنی واحد تبدیل می‌شوند. این نکته نشان می‌دهد کلیه منحنی‌های طیفی در سطوح مختلف غلظت به‌وسیله ضرایب ثابت^۲، که همان اسکالره‌های مدل رنگی هستند، به‌یکدیگر قابل تبدیل می‌باشند. چنین تابعی را می‌توان کاملاً مقیاس‌پذیر^۱ نامید. فرم به‌نچار شده یک خصوصیت طیفی، مثل X را می‌توان به‌صورت رابطه (۳) نشان داد [۶]:

$$X_{\lambda, \text{normalized}} = \frac{X_{i, \lambda}}{X_{i, \lambda, \text{specific}}} \quad (3)$$

که $\lambda_{\text{specific}}$ طول موج در هر نقطه از طیف است و شکل طیفی به‌نچار شده بشدت تابع انتخاب آن می‌باشد. این نوع ارزیابی، یک بررسی کیفی برای کنترل مقیاس‌پذیری یک تابع طیفی است. در کارهای تحلیلی، طول موج حداکثر جذب به‌عنوان طول موج مناسب برای $\lambda_{\text{specific}}$ به‌کار گرفته شده است [۶].

۲-۲- ضریب پراکندگی برای شکل‌های طیفی به‌نچار شده^۲

این امکان وجود دارد تا بتوان با تعیین میزان پراکندگی شکل‌های طیفی به‌نچار شده، مقیاس‌پذیری یک تابع طیفی را در نواحی مختلف غلظت با استفاده از رابطه (۴) به‌طور کمی ارزیابی کرد.

$$S.I. = \left[\sum (\text{MAX}_{\text{normalized}} - \text{MIN}_{\text{normalized}})_{\lambda}^2 \right]^{0.5} \quad (4)$$

در این رابطه، $\text{MAX}_{\text{normalized}}$ و $\text{MIN}_{\text{normalized}}$ به‌ترتیب بیشترین و کمترین مقدار به‌نچار شده در طول موج λ است. در یک ناحیه غلظتی مشخص، تابعی با ضریب پراکندگی صفر، یک تابع کاملاً مقیاس‌پذیر است. لازم است مقایسه ضرایب توابع جذب طیفی رنگزاهای متفاوت در یک ناحیه غلظتی یکسان انجام شود.

۲-۳- آماره R^2 ، ضریب همبستگی در برازش^۱ خطی

آماره R^2 می‌تواند به‌عنوان یک معیار کمی برای ارزیابی مقیاس‌پذیری استفاده شود. حساسیت این آماره بشدت تابع بازه غلظت مورد استفاده است. بالتبع با افزایش محدوده غلظت، دقت عمل این آماره در مقادیر غلظت کم، کاهش خواهد یافت. از طرفی، در همبستگی‌های خطی بسیار بالا ($0.995 < R^2$) نیز این آماره با محدودیت‌هایی در تحلیل روبرو است. در یک بازه کوچک از غلظت برای یک تابع کاملاً مقیاس‌پذیر، مقدار R^2 در هر طول موج برابر واحد است.

۲-۴- آماره PF/3 یا ضریب کارآیی^۹

محدودیت‌های آماره R^2 موجب شده است تا یک کمیت آماره‌ی دیگر، که ضریب کارآیی نام دارد و با PF/3 نشان داده می‌شود، در ارزیابی فرمول‌های اختلاف رنگ استفاده شود. این

$$PF/3 = \frac{100[(y-1) + V_{AB} + CV/100]}{3} \quad (5)$$

در رابطه فوق، CV ضریب تغییرات، V_{AB} پارامتر پیشنهادی شولتز و y فاکتور گاماست. جزئیات بیشتر در خصوص نحوه محاسبه پارامترهای رابطه (۵) در مرجع ذکر شده، ارایه شده است [۷]. ذکر این نکته لازم است که مقدار R^2 برابر یک، معادل یک مقدار PF/3 برابر صفر، و نشان‌دهنده یک توافق کامل بین مقادیر محاسباتی و تخمین زده شده است. از نقطه نظر آماری، توافق خوب و منطقی با $10 > PF/3$ حاصل خواهد شد.

۲-۵- روش‌های تخمین غلظت

روش‌های کنترل فرآیند رنگ‌رزی بر مبنای کنترل عمق و شید رنگی، با تخمین و پیشگویی غلظت ماده رنگزا در فاز حمام یا لیف انجام می‌گیرد. روش‌های متعددی برای تعیین غلظت با استفاده از اطلاعات جذبی (منحنی‌های جذب و ضرایب جذب) وجود دارد. برای یک تابع کاملاً مقیاس‌پذیر کلیه این روش‌ها به جواب‌های یکسانی منجر می‌شوند. این روش‌ها عبارتند از:

الف- استفاده از طول موج حداکثر جذب (λ_{max})

ساده‌ترین روش برای تخمین غلظت، استفاده از اطلاعات جذبی در طول موج حداکثر آن (λ_{max}) مطابق با رابطه (۶) است.

$$c = \left(\frac{X}{S} \right)_{\lambda_{\text{max}}} \quad (6)$$

که X ، یک خصوصیت طیفی مانند A_{λ} یا $\left(\frac{K}{S} \right)_{\lambda}$ است. S ضریب جذب و c هم غلظت است.

ب- به‌کارگیری دیگر طول‌موج‌های طیف مرئی

برای یک تابع مقیاس‌پذیر امکان تخمین غلظت با استفاده از هر طول موجی میسر است. در نواحی‌ای که تابع طیفی دارای رفتار خطی است، طول موج حداکثر جذب یکی از نقاط با ارزش در تخمین و محاسبه غلظت می‌باشد. با دور شدن از رفتار خطی، ارزش به‌کارگیری این طول موج کاهش می‌یابد. در هر حال، در این شرایط نقاط دیگری در طیف مرئی را می‌توان یافت که در آنها رفتار خطی تابع در مقادیر بیشتری از غلظت نسبت به طول موج حداکثر، برقرار است. وجود این ارتباط خطی، امکان تخمین غلظت در مقادیر بالاتر را فراهم می‌سازد.

ج- به‌کارگیری کلیه طول‌موج‌های طیف مرئی بطور همزمان^{۱۰}

از آن‌جا که با تغییر غلظت، امکان تغییر و انتقال طول موج حداکثر جذب (λ_{max}) و حتی تغییر شکل منحنی وجود دارد، لذا

با استفاده از روش انتگرالگیری و جمع مقادیر تغییرات طیفی در تمام طیف مرئی می‌توان غلظت را طبق رابطه (۷) محاسبه کرد:

$$c = \frac{\sum X_{\lambda} d\lambda}{\sum s_{\lambda} d\lambda} \quad (7)$$

در رابطه فوق، مقدار انتگرال یا جمع مقادیر طیفی با مساحت زیر منحنی برابر است. در این تحقیق، مساحت زیر منحنی جذب طیفی (I) با قاعده نوزنقه‌ای و با استفاده از رابطه (۸) محاسبه شده است [۸]:

$$I = \frac{h(f_0 + 2f_1 + 2f_2 + \dots + f_n)}{2} \quad (8)$$

در این رابطه، h فواصل و گام های بین طول موج‌های متوالی است که در این تحقیق برابر با ۱۰ نانومتر اختیار شده است. f_i مقدار تابع جذب در طول موج λ ام است. در یک تابع کاملاً مقیاس پذیر، ارتباط مساحت زیر منحنی با غلظت همواره خطی است.

د- به‌کارگیری روش حداقل مربعات وزن داده شده^{۱۱}

روش حداقل مربعات خطی^{۱۲} برای محاسبه و تخمین پارامترهای یک مدل خطی برازش شده به یکسری اطلاعات تجربی به‌کار می‌رود. در این روش، محاسبه غلظت با فرض ثابت بودن پراکندگی همه نقاط آزمایشی به‌طور همزمان در سراسر طیف مرئی طبق رابطه (۹) انجام می‌شود:

$$c = (e' \cdot e)^{-1} \cdot e' \cdot X \quad (9)$$

که e، بردار ضرایب جذب، e' ترانهاده بردار ضرایب جذب و X ماتریس مقادیر جذب را در طول موج‌های طیف مرئی نشان می‌دهند. بدیهی است که برازش یک منحنی، به یک سری اطلاعات تجربی می‌تواند به‌وسیله نقاطی با کیفیت پایین متاثر شود. بنابراین برخلاف فرضیه موجود در روش قبل، در این روش اثر هر طول موج متناسب با وزن مناسب و اختصاص یافته به آن در نظر گرفته می‌شود. این وزن متناسب با عکس پراکندگی مقادیر در هر طول موج می‌باشد. معادله (۱۰) برای تعیین غلظت توسط این روش بکار می‌رود:

$$c = (e' \cdot W \cdot e)^{-1} \cdot e' \cdot W \cdot X \quad (10)$$

در رابطه فوق، W یک ماتریس قطری از وزن‌های اختصاص یافته به هر طول موج است.

۲-۶- استفاده از مفاهیم تحلیل اجزای اصلی^{۱۳}

در تعریف مدل رنگی، ارتباط همزمان بین ویژگی طیفی جسم، که رنگ آن را می‌سازد، در تمامی ابعاد و غلظت‌های رنگزا به سادگی امکان پذیر نیست. تحت چنین شرایطی با استفاده از روش آماری تحلیل اجزای اصلی و با استفاده از

الگوهای مشخصی^{۱۴} امکان مطالعه فضای طیفی برای دستیابی به ناحیه ارتباط خطی با غلظت وجود خواهد داشت، بنابراین مقادیر ویژه^{۱۵} فضای طیفی تعریف شده در یک مدل رنگی می‌توانند بعنوان معیاری کمی برای ارزیابی قابلیت مقیاس‌پذیری آن مورد توجه قرارگیرند [۶]. برای یک تابع طیفی کاملاً مقیاس‌پذیر، ارزش نسبت بزرگ‌ترین مقدار ویژه واحد است. در صورت عدم پیروی تابع طیفی از یک سیستم خطی، متناسب با میزان انحراف از ارزش بزرگ‌ترین مقدار ویژه کاسته می‌شود. با استفاده از رابطه (۱۱) و محاسبه میزان کوواریانس تجمعی^{۱۶} به عنوان ارزش یک مقدار ویژه می‌توان تغییرات و میزان انحراف رفتار تابع طیفی مورد بحث را مطالعه کرد.

$$\text{com var}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^p \text{eigenvalue}_i}{\sum_{i=1}^n \text{eigenvalue}_i} * 100 \quad (11)$$

در رابطه بالا، P تعداد مقادیر ویژه انتخاب شده و n تعداد کل آنهاست.

۳- اصول تجربی

۳-۱- مواد

در این تحقیق، از ۴ ماده رنگزای اسیدی ذکر شده در جدول (۱) استفاده شده است. نمونه‌های پارچه از جنس نایلون شامل نخ فیلامنتی با نمره ۲۰۰ دنیر مرکب از ۶۸ منوفیلانمت با سطح مقطع گرد (محصول شرکت الیاف، تهران) و بافته شده با ماشین گردباف، استفاده شدند.

۳-۲- دستگاه‌ها

در این پژوهش برای رنگزایی نمونه‌ها از دستگاه رنگزایی آزمایشگاهی قابل کنترل به نام Linitest Hanau، ساخت شرکت اطلس استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر جذب و انعکاس طیفی به ترتیب از دستگاه اسپکتروفتومتر انتقالی UV-Visible مدل Cary 100 Scan محصول Varian و دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی مدل Color-Eye 7000A محصول GretagMacbeth استفاده گردید. کار با اسپکتروفتومتر انعکاسی با حذف جزء آینه‌ای انعکاس و در محدوده کاری ۷۵۰-۴۰۰ نانومتر با فواصل ۱۰ نانومتری انجام شد.

جدول (۱): مواد رنگزای به کار رفته

نام عمومی	Acid Green 25	Acid Green 20	Acid Red 128	Acid Yellow 25
نام تجاری	Erionyl Green 3B	Erionyl Green BT	Nylosan Red F-BRN	Nylosan Yellow E-RPL
سازنده	Ciba Speciality Chemicals	Ciba Speciality Chemicals	Sandoz	Sandoz
نام تخلیص شده	AG25	AG20	AR128	AY25

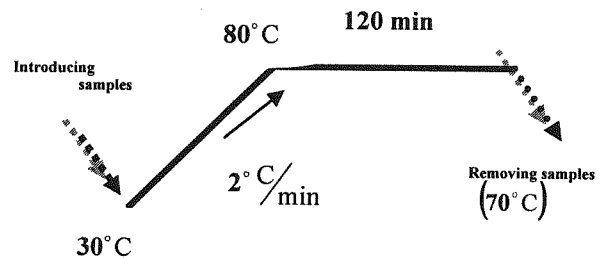
غلظت رنگزای به کار گرفته شده مرتبط سازد. از طرفی باید از ویژگی مقیاس پذیری و جمع پذیری^{۱۸} قابل قبولی برخوردار باشد. بر این اساس، یک روش عمومی دو مرحله ای برای تعریف مدل رنگی ارایه شده است [۱۰]. در صورت تعریف یک مدل رنگی مناسب، همانندی و پیشگویی غلظت در فرآیند رنگزایی با دقت بالایی میسر خواهد بود.

در مطالعه فرآیند رنگزایی، به کارگیری مقادیر طیفی پایه (انتقال و انعکاس) به دلیل قابلیت مقیاس پذیری بسیار ضعیف و رفتار غیر خطی ویژگی های طیفی مذکور در برابر غلظت چندان مورد توجه نمی باشند. در هر حال، تبدیل های غیرخطی آنها، یعنی A_{λ} و $\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda}$ به عنوان توابعی با قابلیت بیشتر در پیشگویی و تعیین غلظت به شدت مورد استقبال می باشند. در مدل رنگی بیر-لامبرت، جذب بطور مستقیم با مقدار غلظت در محلول متناسب است. در چنین شرایطی به دلیل امکان رقیق سازی محلول ها، می توان ارتباط خطی موجود را تا مقادیر غلظت های بالاتر حفظ کرد. در شکل (۲) ارتباط بین تابع انتقال با غلظت در طول موج های متفاوت برای دو رنگزای زرد و قرمز مورد استفاده در این پژوهش نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که این ارتباط تقریباً در تمامی طول موج ها، خطی است. رفتار خطی فوق در رنگزاهای دیگر نیز مشاهده شد. از شکل بالا می توان نتیجه گرفت که در مدل رنگی بیر-لامبرت، تابع انتقال یک تابع کاملاً مقیاس پذیر است، بنابراین امکان محاسبه و تخمین غلظت در همه طول موج ها (به غیر از نواحی با جذب بسیار پایین) وجود دارد. شکل (۳) منحنی های بهنجار شده رنگزاهای مذکور را برای تابع انتقال به صورت خط مستقیم و برای تابع انعکاس به صورت نقطه چین نشان می دهد.

در مقایسه با تابع انتقال که از منحنی های بهنجار شده مطلوبی برخوردار است، دیده می شود که در تابع انعکاس منحنی های بهنجار شده بر هم منطبق نیستند و به نحو مشهودی از پراکندگی بالایی برخوردارند. محدودیت های نظری مدل کیوبلکا-مانک و برداشت غیرخطی رنگزا به وسیله لیف با افزایش غلظت رنگزای به کار گرفته شده به بروز چنین رفتاری منجر شده است، بنابراین امکان تحقق یک رابطه خطی در تابع کیوبلکا-مانک بخصوص در غلظت های بالا همواره با مشکلاتی همراه است. شکل (۴) ارتباط این تابع با غلظت و همچنین مقادیر

۳-۳- روش انجام کار

نمونه هایی با جرم ۲/۵ گرم قبل از رنگزایی، شسته و تثبیت ابعادی شدند. عملیات رنگزایی در محملی از بافر استات سدیم با pH=۵ با نسبت حجم محلول به جرم کالا (L:G) برابر ۲۰:۱ و در غلظت های مختلف بین صفر تا ۱۰ درصد (نسبت به جرم کالا) انجام شد. اگرچه به طور معمول رنگزایی در غلظت های بسیار پایین تر از ۱۰ درصد انجام می گیرد و حتی در رنگزایی های صنعتی نیز با مواد رنگزای تجاری معمولاً تا حد ۲ درصد از مصرف رنگ به عمق مورد نظر رسیده می شود، مع هذا برای بررسی بیشتر موضوع، استفاده از غلظت های تا سقف ۱۰ درصد نیز صورت پذیرفت. شکل (۱) مراحل و منحنی عملیات رنگزایی را نشان می دهد.



شکل (۱): منحنی مورد استفاده در رنگزایی

نمونه ها پس از پایان رنگزایی آبکشی و خشک شدند. ارزیابی نتایج با استفاده از کمیت های آماری R^2 ، $PF/3$ و تابع خطای نشان داده شده در رابطه (۱۲) انجام شد:

$$CV\% = \left(\frac{\sum (X_{\text{Calculated}} - X_{\text{Measured}})^2 / n}{\bar{X}_{\text{Calculated}}^2} \right)^{0.5} * 100 \quad (12)$$

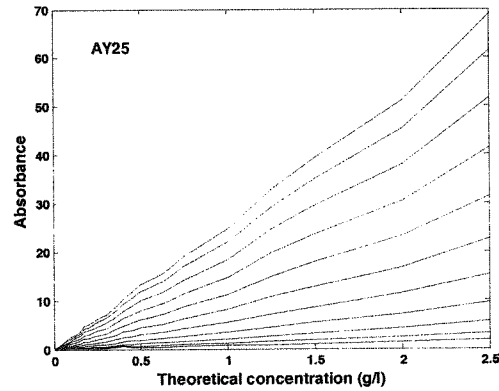
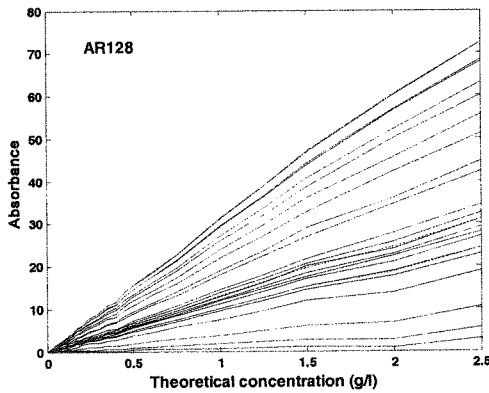
در رابطه فوق، CV، ضریب تغییرات^{۱۷} بر حسب درصد در $\bar{X}_{\text{Calculated}}$ مقدار میانگین غلظت برای یکسری نقاط محاسبه شده (تخمین زده شده)، X_{Measured} مقدار غلظت اندازه گیری شده (واقعی)، $X_{\text{Calculated}}$ مقدار غلظت تخمین زده و n تعداد نقاط اندازه گیری است [۹].

۴- نتایج و بحث

یک مدل رنگی لازم است ویژگی های طیفی پایه مانند انتقال و انعکاس و یا توابعی از آنها را ترجیحاً با یک رابطه خطی با

PF/3 در طول موج های متفاوت از رنگزاهای به کار گرفته شده

را بعنوان معیاری برای مقیاس پذیری نشان می دهد.

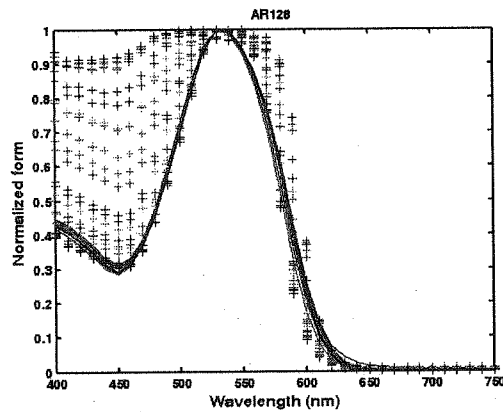
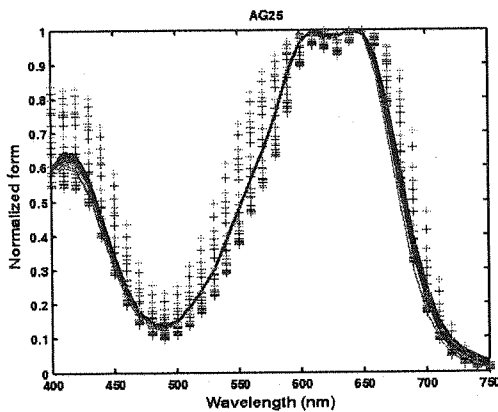


شکل (۲): ارتباط تابع انتقال با غلظت در طول موج های مختلف برای دو رنگزای AR128 و AY25

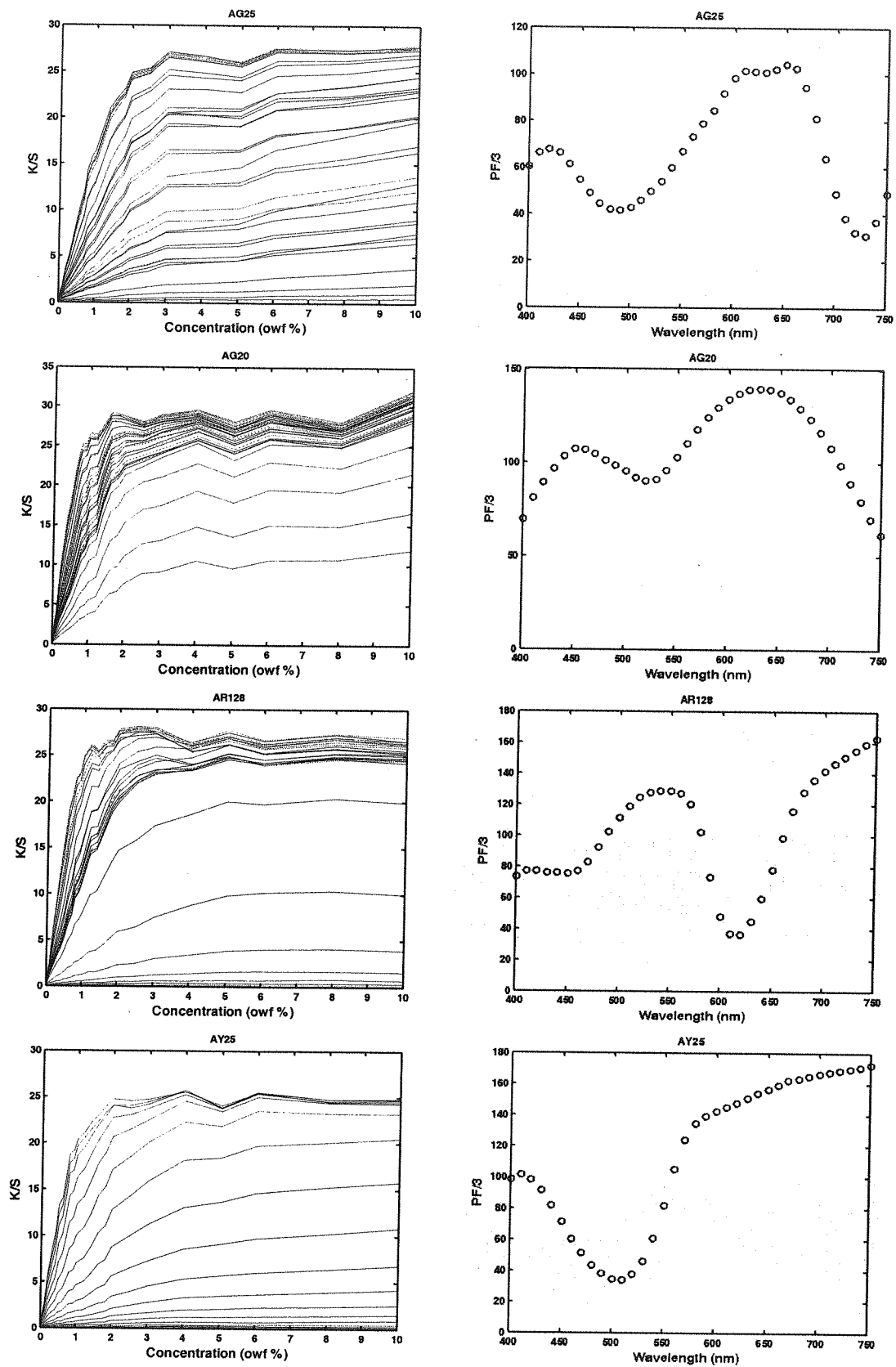
حداکثر جذب به عنوان یک طول موج مورد توجه و کاربردی، مشاهده می شود که ارتباط خطی فوق به مقادیر کوچک غلظت محدود می شود (شکل ۵) و در تمامی نمونه ها، منحنی جذب پس از یک مقدار بسیار کوچک از غلظت با انحراف شدیدی از حالت خطی مواجه می شود. این محدوده، متناسب با قدرت رنگی رنگزای مصرفی و ظرفیت برداشت رنگزا به وسیله لیف (اشباع لیف) تغییر می کند. نواحی خطی تابع $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ با غلظت برای رنگزاهای مختلف در طول موج حداکثر جذب در جدول (۲) ارائه شده است.

مقیاس پذیری تابع انعکاس در طول موج های مختلف، متفاوت است. همان طور که مشاهده می شود، انحراف زیاد از رفتار خطی نشان دهنده مقیاس پذیری ضعیف تابع انعکاس در غلظت های بالاست. بدون در نظر گرفتن نواحی اغتشاشی (نویزی)، بیشترین میزان انحراف و خطا در طول موج حداکثر جذب مشاهده می شود. اطلاعات مربوط به ناحیه حداکثر جذب برای رنگزاهای مصرفی در جدول (۲) ارائه شده است. در تابع جذب کیوبلکا-مانک، نواحی از طیف با جذب بسیار پایین، که فاقد یک ارتباط خطی مناسب هستند، نواحی اغتشاشی محسوب می شوند.

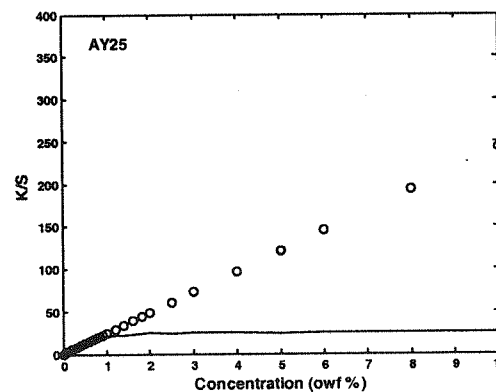
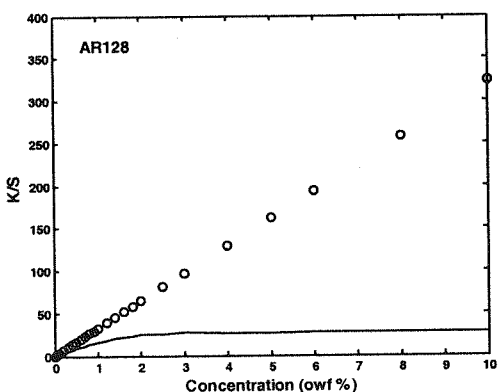
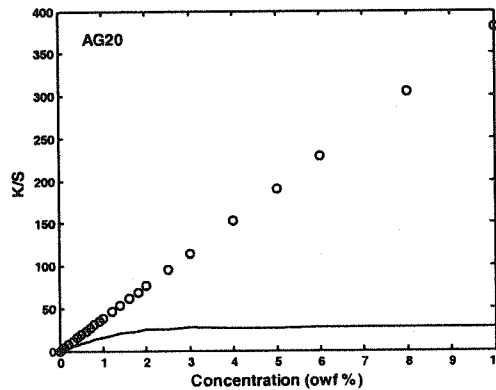
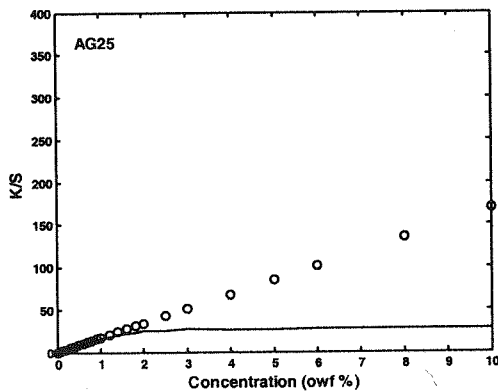
در صورت رسم $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ در برابر غلظت در طول موج



شکل (۳): منحنی های بهنجار شده توابع انتقال و انعکاس طیفی برای دو رنگزای AR128 و AG25



شکل (۴): مقیاس‌پذیری تابع انعکاس رنگزاهای مورد استفاده و ارتباط آن با غلظت در تخمین غلظت‌های بالا در طول موج‌های مختلف



شکل (۵): انحراف تابع انعکاس در تخمین غلظت در طول موج های حداکثر جذب (نقاط دایروی و پیوسته به ترتیب ارتباط ایده آل و واقعی را نشان می دهند)

جدول (۳): بررسی مقیاس پذیری تابع انعکاس در طول موج

حداکثر جذب در ناحیه خطی

ماده رنگزا	R^2	PF/3
AG25	۰/۹۹۹۴	۲/۵۸
AG20	۰/۹۹۵۷	۵/۹
AR128	۰/۹۹۷۶	۲/۶۹
AY25	۰/۹۹۶۳	۲/۹۱

مقادیر R^2 بزرگتر از ۰/۹۹۵ و PF/3 کوچکتر از ۱۰ نشان دهنده مقیاس پذیری بالای تابع در این نقطه است. همانطور که ذکر شد به دلیل محدودیت R^2 در آنالیز خطا در مقادیر بالا مانند شرط ۰/۹۹۵، یک نوع ناسازگاری^{۲۲} بین این آماره و PF/3 مشاهده می شود، ولی در مجموع هر دو آماره پیروی توابع انعکاس از یک سیستم خطی در نواحی ذکر شده در جدول (۲) را تأیید می کنند. شکل (۶) دقت تابع انعکاس و مقیاس پذیری آن را در ناحیه خطی و غلظت های کم در طول موج حداکثر جذب به عنوان یک نقطه مطلوب برای تخمین غلظت در مقایسه با دیگر نقاط طیف مرئی را به صورت مقدار PF/3 برای دو رنگزای AG25 و AR128 نشان می دهد.

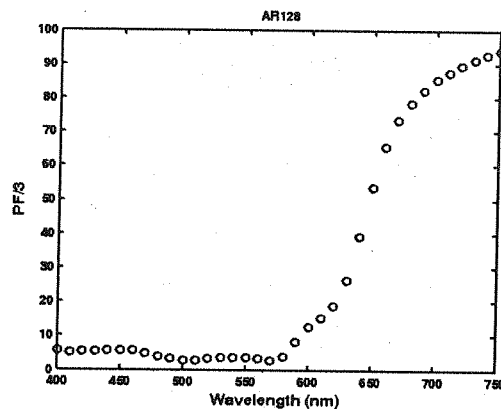
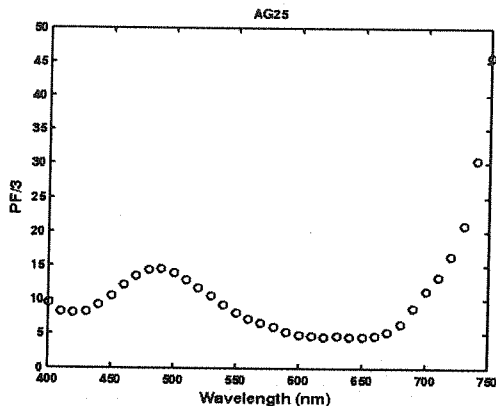
جدول (۲): ناحیه خطی تابع انعکاس با غلظت در طول موج

حداکثر جذب

ماده رنگزا	λ_{max} (nm)	بیشترین مقدار غلظت در ناحیه خطی (%)	بیشترین مقدار $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ در ناحیه خطی
AG25	۶۵۰	۰/۹	۱۵/۶۲
AG20	۶۱۰	۰/۳	۱۵/۵۲
AR128	۵۳۰	۰/۶	۱۹/۰۹
AY25	۲۰۰	۰/۸	۱۸/۷۶

در جدول شماره (۲) معیار خطی بودن تابع، کسب مقدار بزرگتر از ۰/۹۹۵ برای R^2 و CV کوچکتر از ۵ درصد انتخاب شده است. همان گونه که مشاهده می شود محدوده غلظت های به دست آمده برای ایجاد رابطه خطی در رنگزاهای مختلف متفاوت است.

انتظار می رود در ناحیه خطی، تابع انعکاس همواره در تمامی طیف مقیاس پذیر باشد. با توجه به نواحی خطی به دست آمده در جدول فوق، مقیاس پذیری تابع انعکاس با محاسبه مقادیر R^2 و PF/3 در طول موج حداکثر جذب در جدول (۳) نشان داده شده است.



شکل (۶): مقدار PF/3 در طول موج های مختلف به عنوان معیار دقت در تخمین غلظت

خطی در جدول (۲) در بعضی طول موجها، می توان شاهد یک رفتار خطی با دقت قابل قبولی بود.

به منظور بررسی دقیق تر عملکرد مدل رنگی کیوبلکا-مانک در تخمین غلظت، نتایج پیشگویی آن با مدل رنگی بیر-لامبرت به عنوان یک روش متداول در تخمین غلظت مقایسه شد. در مدل رنگی بیر-لامبرت برای تخمین غلظت از روش به کارگیری تمام طول موجهای طیف مرئی به طور همزمان استفاده شد. در میان روشهای موجود ادعا شده است که روش مذکور دقیق تر عمل می کند [۱۱]. نتایج حاصل از دقت مدل رنگی بیر-لامبرت در تخمین غلظت محاسباتی (نظری) در دو ناحیه از غلظت، یکی ناحیه خطی و دیگری ناحیه تعمیم یافته برای هر رنگزا در جدولهای (۶) و (۷) ارایه شده است.

جدول (۵): مقیاس پذیری و دقت طول موجهای انتخابی در دو رنگزای AG20 و AR128 که در آنان بین تابع انعکاس و غلظت

رابطه خطی برقرار است

ماده رنگزا	AG20			AR128			
	طول موج (nm)	۶۱۰	۴۰۰	۵۲۰	۵۳۰	۴۸۰	۵۸۰
R^2	۰/۹۵۲	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸	۰/۹۵۱۱	۰/۹۹۸	۰/۹۹۷	۰/۹۹۷
PF/3	۱۷/۷۶	۸/۵۹	۶/۰۲	۱۳/۸۲	۲/۶۵	۲/۶	۲/۶
مقدار غلظت (%)	۱	۱	۱	۱/۲	۱/۲	۱/۲	۱/۲
بیشترین مقدار تابع	۲۶/۰۲	۱۲/۳۵	۱۳/۱۸	۲۶/۱۳	۱۸/۸۳	۲/۶۵	۲/۶۵

از مقایسه نتایج جدولهای (۳) و (۶) این نتیجه بدست می آید که در ناحیه خطی، دقت هر دو مدل رنگی در محدوده قابل قبولی است، بنابراین مدل رنگی کیوبلکا-مانک در مقادیر غلظت کم از دقت بالایی در تخمین غلظت برخوردار است.

در غلظت های بالاتر، به دلیل انحراف مقدار $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ در مقابل غلظت از حالت خطی، بررسی رفتار رنگزا امکان پذیر نیست. برای تعمیم و گسترش رابطه خطی $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ با غلظت به مقادیر بالاتر، مقیاس پذیری تابع انعکاس در مقادیر مختلف از غلظت و نواحی متفاوت از طول موج بررسی شد. با تنظیم مقدار $PF/3 \leq 10$ و $R^2 \geq 0.995$ ، طول موجهایی شناسایی شدند که تابع انعکاس در آنها از انحراف کمتری نسبت به λ_{max} برخوردار است. جدول (۴) نتایج به دست آمده از این بررسی را نشان می دهد. به علاوه به منظور مقایسه نتایج تخمین غلظت با استفاده از این طول موجها با آنچه که از به کارگیری داده های λ_{max} به دست می آید دقت بعضی از این نواحی برای دو رنگزای AG20 و AR128 محاسبه و در جدول (۵) نشان داده شده است.

جدول (۴): طول موج هایی که رابطه خطی بین تابع انعکاس با

غلظت در رنگزاهای متفاوت برقرار است

ماده رنگزا	طول موج (nm)	مقدار غلظت (%)
AG25	۵۳۰-۵۱۰-۴۹۰-۴۶۰	۲/۵
AG20	۵۵۰-۵۳۰-۵۱۰-۴۸۰-۴۲۰-۴۰۰	۱
AR128	۶۰۰-۵۰۰-۴۸۰-۴۴۰-۴۲۰-۴۰۰	۱/۲
AY25	۴۶۰-۴۵۰-۴۳۰	۱

قابل ذکر است که طول موجهای بیشتری علاوه بر نقاط ذکر شده در جدول شماره (۴) نیز پیدا شدند که از گزارش تمامی آنان به دلیل کمبود فضا خودداری شده است.

بدیهی است که با کاهش مقدار غلظت و با نزدیک شدن به ناحیه خطی، مقیاس پذیری بهبود می یابد و طول موج های بیشتر با دقت بهتری پیدا می شوند. از جدول شماره (۵) می توان نتیجه گرفت که نواحی قابل تعمیم برای برقراری رابطه خطی تابع انعکاس با غلظت، همواره از دقت و ارزش یکسانی با طول موج حداکثر جذب در ناحیه خطی (جدول ۳) برخوردار هستند. به عبارتی، با افزودن مقادیر بیشتر از غلظت به نواحی



جدول (۶): دقت مدل رنگی بیر-لامبرت در ناحیه خطی برای

رنگزاهای مختلف

بیر-لامبرت			
ماده رنگزا	ناحیه خطی غلظت (%)	R ²	PF/3
AG25	۰/۹	۰/۹۹۹۴	۲/۶
AG20	۰/۳	۰/۹۹۹۶	۱/۷۸
AR128	۰/۶	۰/۹۹۸۷	۲/۴۱
AY25	۰/۸	۰/۹۹۴۴	۵/۰۷

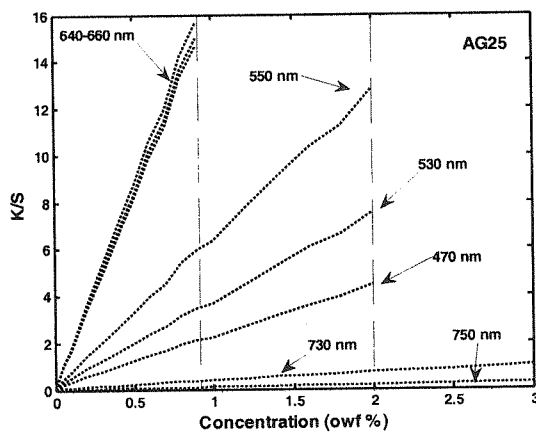
جدول (۷): دقت مدل رنگی بیر-لامبرت در ناحیه تعمیم یافته

برای رنگزاهای مختلف

بیر-لامبرت			
ماده رنگزا	ناحیه خطی غلظت (%)	R ²	PF/3
AG25	۲/۵	۰/۹۹۴۶	۲/۴۸
AG20	۱	۰/۹۹۷۱	۳/۲۳
AR128	۱/۲	۰/۹۹۶۸	۴/۱۱
AY25	۱	۰/۹۹۶۵	۴/۵

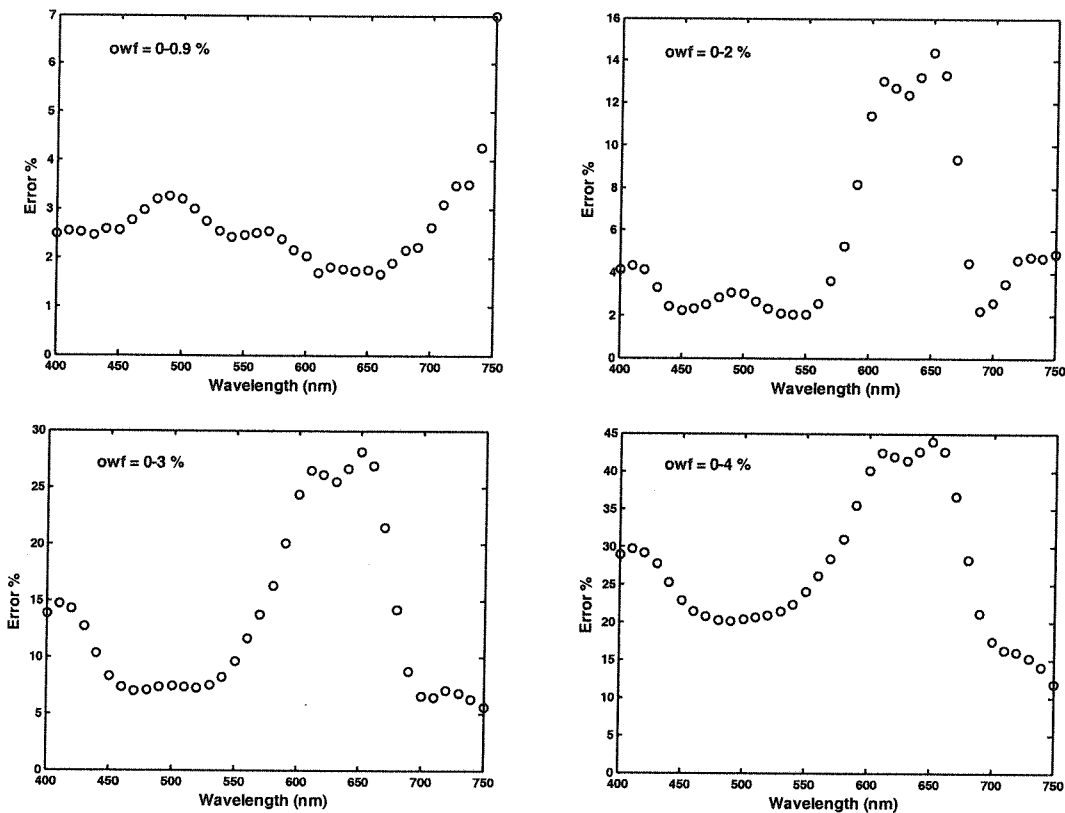
نکته دیگری که از مقایسه نتایج جدول (۵) و (۷) به دست می‌آید این است که دقت در نواحی تعمیم یافته کیوبلکا-مانک با دقت حاصله از مدل رنگی بیر-لامبرت برابری می‌کند. مقدار PF/3 کمتر از ۴ برای رنگزای AR128 در طول موج ۴۸۰ و ۵۸۰ نانومتر نشان از دقت بالای این نواحی در تخمین غلظت دارد. بر اساس نتایج حاصله در این تحقیق، نشان داده شد که ارزش رفتار خطی تابع انعکاس با غلظت در طول موج‌های مختلف، متفاوت است. با افزایش غلظت، از محدوده‌های کاربردی طیف مرئی با مقیاس پذیری قابل قبول، کاسته می‌شود. همانطور که جدول (۲) نشان می‌دهد، تمامی رنگزاهای در غلظت‌های پایین از یک رفتار خطی در تمام طول موج‌ها بجز نواحی اغتشاشی برخوردار هستند. به نظر می‌رسد در غلظت‌های کم، طول موج‌هایی که انعکاس در آنها در بیشترین مقدار خود قرار دارد، به دلیل خطاهای دستگاهی جزء نواحی غیر قابل کاربرد به حساب می‌آیند و به دلیل مقادیر جذب بسیار پایین و برقراری یک ارتباط غیرخطی در آنها، خطاهای بزرگی در تخمین غلظت را باعث می‌شوند. در این تحقیق مشاهده شد مقادیر تابع انعکاس زیر ۰/۱ (معادل با مقادیر انعکاس بالای ۶۰ درصد) از چنین ویژگی برخوردار هستند. از طرفی مشاهده شد تابع انعکاس، یعنی $\left(\frac{K}{S}\right)$ در طول موج حداکثر جذب برای همه رنگزاهای مقداری در حدود ۱۷ را دارد، بنابراین با توجه به اهمیت نقطه حداکثر جذب (شکل ۶)، این مقدار می‌تواند به‌عنوان یک معیار با ارزش در انتخاب طول موج مناسب در نواحی بزرگتر غلظت در مراحل بعدی مورد توجه قرار گیرد. در مطالعه رفتار تابع انعکاس در نواحی مختلف طیف

همواره می‌توان طول موج‌هایی با مقدار جذب پایین با شیب خط بسیار ملایم، طول موج‌هایی با مقدار جذب متوسط و طول موج‌هایی با مقادیر جذب بالا را یافت. شکل (۷) نمونه‌ای از این رفتار را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت به مقادیر بالاتر از ناحیه خطی، محدوده حداکثر تابع انعکاس (طول موج‌های با جذب بالا مانند λ_{max}) سریع‌تر از نواحی دیگر طیف از حالت خطی منحرف می‌شود، در نتیجه، قابلیت آنها در تخمین غلظت کاهش می‌یابد. در مقابل، بین طول موج‌های باقیمانده، نقاطی وجود دارد که هنوز می‌توانند در تخمین غلظت با دقت خوبی به‌کار روند. در این صورت انتخاب نقاطی که از حیث مقدار تابع کیوبلکا-مانک به عدد ۱۷ نزدیک‌تر هستند به کسب دقت بالا در تخمین غلظت منجر می‌شوند، زیرا نقاط جدید در حکم λ_{max} در غلظت‌های بالاتر را دارند.



شکل (۷): رفتار خطی تابع انعکاس برای رنگزای AG25 در طول موج‌های مختلف

در شکل (۸) دقت تابع انعکاس در نواحی مختلف غلظت برای رنگزای AG25 نشان داده شده است. با افزایش غلظت و دور شدن از ناحیه خطی، دقت λ_{max} همواره کاهش می‌یابد و متقابلاً طول موج‌هایی با مقدار $\left(\frac{K}{S}\right)$ متوسط و به دنبال آن طول موج‌هایی با مقدار جذب پایین، می‌باید مورد توجه قرار گیرند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهند مقدار خطای تابع انعکاس در تخمین غلظت برای رنگزای AG25، در نقطه حداکثر جذب از مقدار ۱/۷۴ درصد به مقداری نزدیک ۳۰ درصد در نواحی با جذب بالا تغییر می‌کند، اما طول موج‌هایی با مقدار جذب متوسط مثل ۵۳۰ نانومتر، از یک مقدار تغییرات کمتری نسبت به حالت قبل برخوردار است. این نکته نشان می‌دهد با افزایش غلظت و خروج از هر یک از سه ناحیه ذکر شده، تعدادی از طول موج‌های طیف مرئی از حیث نمایش رفتار خطی، از مجموعه داده‌های مفید خارج می‌شوند. نهایتاً بعد از یک مقدار مشخص از غلظت در هیچ‌یک از نقاط طیف نمی‌توان طول



شکل (۸): دقت طیفی تابع انعکاس در نواحی مختلف غلظت برای رنگزای AG25

می‌دهد در صورت استفاده از طول موج‌های مناسب، که در آن رابطه تابع مذکور با غلظت تا محدوده وسیع‌تری خطی است، تخمین غلظت در مقادیر بالاتر آن با خطای قابل قبولی میسر می‌باشد. یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد بر خلاف مقدار ادعا شده ۲۷ برای تابع $\left(\frac{K}{S}\right)$ ، در صورت یافتن طول موج‌هایی که مقدار تابع انعکاس در آنها حدود ۱۷ باشد می‌توان پیشگویی غلظت را با خطای ناچیزی انجام داد [۴]. با توجه به نتایج این تحقیق می‌توان انتظار داشت که حداقل تا محدوده‌های میانی غلظت در رنگزاهای معمول، امکان استفاده از مدل کیوبلکا-مانک به منظور تخمین غلظت رنگزا به جای مدل بیر-لامبرت وجود دارد. در صورت استفاده از چنین روشی می‌توان علاوه بر سرعت بخشیدن به مطالعه رفتار رنگرزی، بر محدودیت‌های موجود در تخمین غلظت با استفاده از مدل رنگی بیر-لامبرت از جمله رقیق سازی حمام‌های رنگرزی، که یک کار وقت‌گیر و نتایج آن تابع دقت آزمایشگر است، فائق آمد.

موجی را یافت که در آن رفتار تابع انعکاس در مقابل غلظت خطی باشد. بدیهی است که در این شرایط، دیگر امکان استفاده از مقادیر تابع انعکاس در تخمین غلظت به دلیل ارتباط غیرخطی بین آنان وجود نخواهد داشت، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در توسعه رابطه خطی بین تابع انعکاس با غلظت، محدودیت وجود دارد و امکان گسترش این محدوده به هر مقدار از غلظت به ویژه غلظت‌های بالا (متناسب با قدرت رنگی رنگزای مورد استفاده) وجود ندارد که در این خصوص به رفتار رنگزای AG20 می‌توان اشاره کرد. در چنین شرایطی مدل رنگی بیر-لامبرت تنها راه ممکن برای تخمین غلظت در فاز محلول و یا لیف است.

۵- نتیجه گیری کلی

در پیشگویی غلظت رنگزا با استفاده از تابع کیوبلکا-مانک ضرورتی وجود ندارد که تابع انعکاس طیفی همواره در بزرگ‌ترین مقدار خود، یعنی در λ_{max} مورد محاسبه قرار گیرد. در این صورت، تخمین غلظت در عمق‌های متوسط و سنگین به دلیل انحراف زود هنگام تابع کیوبلکا-مانک از حالت خطی با مقادیر خطای بزرگی همراه خواهد بود. نتایج این تحقیق نشان

- System
- Analytical Calibration Curve
- Scalability
- Normalized form
- Scalar
- Fully-Scalable
- Scattering Index (S.I.)
- Regression
- Performance Factor (PF/3)
- Summation
- Weighted Linear Least Squares (WLLS)
- Linear Least Square (LLS)
- Principal Component Analysis (PCA)
- Pattern
- Eigenvalue
- Cumulative Covariance
- The Coefficient of Variation (CV %)
- Additivity
- Noisy
- Inconsistency

- [۱] Bird C. L.; Boston W. S.; *The Theory of Coloration of Textiles*, Dyers Company Publications Trust, Bradford, 1975
- [۲] Eters J. N.; "Kinetics of Dye Sorption: Effect of Dyebath Flow on Dyeing Uniformity", American Dyestuff Reporter, 3843 1995
- [۳] Park J.; *Instrumental Colour Formulation (A Practice Guide)*, Dyers Company Publications Trust, Bradford, 1993
- [۴] Ahmed N., Outlon D. P., and Taylor J. A.; "The Use of Reflectance Measurements in the Determination of Fixation of Reactive Dyes to Cotton", *Color Research and Application*, vol. 3J 117-121, 2006
- [۵] Allen E.; "Optical Radiation Measurements", (Grum F. and Bartleson C. J.; Eds.), vol. 2, Chapter 7, Academic press, New York, 1980
- [۶] Berns R. S.; "A Generic Approach to Color Modeling", *Color Research and Application*, vol. 22, 318-325, 1997
- [۷] Luo M. R.; "Development of Colour-Difference Formula", *Review of Progress in Coloration*, vol. 32, 2839 2002
- [۸] Gerald C. F. ;Wheatley P. O. ; *Applied Numerical Analysis*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1994.
- [۹] میلر، ج سی؛ میلر، ج ان؛ آمار برای شیمی تجزیه، گلایی، سید مهدی، دانشگاه تبریز، ۱۳۷۳، ۳۴۰.
- [۱۰] Berns R. S. ; Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology, 3rd , John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [۱۱] صفی، مهدی؛ امیرشاهی، سید حسین؛ امانی تهران، محمد؛ "مقایسه بین مقیاس پذیری منحنی های طیفی جذب و تابع کیوبیکا-مانک و دقت آنان در تخمین غلظت"، ششمین کنفرانس ملی مهندسی نساجی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۸۶.