



مقایسه روش‌های مختلف مشتقی در تعیین غلظت مواد رنگزا در منسوجات رنگرزی شده

جلیل محتشم^۱، علی شمس ناتری^{۲*}، هاله خلیلی^۳

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۶۹-۴۱۹۹۶۱

۲- دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۶۹-۴۱۹۹۶۱

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

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

چکیده

در مقاله حاضر روش‌های مختلف اسپکتروفوتومتری مشتقی شامل روش قله- صفر (Peak zero)، قله تا قله (Peak to peak)، عبور از صفر و مشتق طیف نسبی به منظور تعیین غلظت مواد رنگزای به کار رفته در منسوجات رنگرزی شده با مخلوط سه‌تایی مواد رنگزا استفاده گردید و مقایسه تئوری و تجربی بین روش‌های بکار رفته به وسیله خطای نسبی پیشگویی غلظت انجام گرفت. مقدار خطای نسبی پیشگویی غلظت در روش‌های کلاسیک کیوبلکا - مانک، مشتقی قله- صفر، مشتقی قله تا قله، مشتقی عبور از صفر و مشتق طیف نسبی به ترتیب ۰،۲۸۸، ۰،۲۵۷، ۰،۲۹، ۰،۲۲ و ۰،۱۴۳ می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل شده، کارایی و دقت روش مشتق طیف نسبی نسبت به سایر روش‌های مشتقی و روش کلاسیک کیوبلکا - مانک بهتر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسپکتروفوتومتری مشتقی، کیوبلکا - مانک، غلظت رنگزا، پیشگویی.

A Comparative Study of Derivative Spectrophotometric Techniques for Prediction of Colorants' Concentration in Dyed Textiles

J. Mohtasham¹, A. Shams-Nateri^{2*}, H. Khalili³

^{1,2} Textile Engineering Department, University of Guilan, P.O. Box: 419961-3769, Rasht, Iran

³ Textile Engineering Department, Esfahan University of technology, P.O. Box: 84156-83111, Esfahan, Iran

Received: 09-11-2010

Accepted: 07-06-2011

Available online: 10-03-2012

Abstract

In this paper various derivative spectrophotometric methods including zero-crossing, peak to peak, peak to zero, and ratio derivative are used to determine dye concentration in colored fabric, which is dyed with ternary mixture of dyes. The experimental and theoretical comparisons of methods are done by using relative error of dye concentrations prediction. The relative error in normal kubelka-munk, peak to peak, peak to zero, and ratio derivative methods are 0.288, 0.257, 0.29, 0.22, 0.143, respectively. As obtained results indicated, the performance and accuracy of ratio derivative method is better than other derivative techniques and normal kubelka-munk method. J. Color Sci. Tech. 5(2012), 273-283© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Derivative spectrophotometric, Kubelka -Munk, Dye concentration, Prediction.

۱- مقدمه

کاربرد تجاری روش‌های کامپیوتری برای فرمولاسیون نسخه رنگری در نساجی اولین بار توسط آلدسون^۱، آرتون^۲ و دربی شیر^۳ در ۱۹۶۱ آشکار شد. همچنین اولین استفاده از ریاضیات پایه در این زمینه توسط پارک^۴ و استرنس^۵ در ۱۹۴۴ انجام شد [۱]. بی هیچ تردید نمونه‌های پشت‌پوش مهم‌ترین گروه از اجسام در فرمولاسیون رنگ هستند. به عنوان مثال رنگ‌های پوشاننده سطوح، منسوجات، کاغذ و اغلب پلاستیک‌ها در چنین گروهی قرار می‌گیرند. روش کلی در فرمولاسیون رنگ برای این نمونه‌ها شبیه نمونه‌های شفاف بوده ولی مدل‌های ریاضی لازم برای آنها بسیار پیچیده‌تر است. روش محاسباتی که تقریباً همه جا از آن استفاده می‌شود به عنوان نظریه کیوبلکا - مانک شناخته می‌شود. برای یک لایه پشت‌پوش که جذب و انتشار یکنواختی در همه جهات دارد (ایزوتروپیک) یا حداقل ضخامت آن به اندازه‌ای می‌باشد که انعکاس زمینه قابل چشم‌پوشی باشد، رابطه ۱ به عنوان معادله کیوبلکا - مانک بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

به طوری که R، ضریب انعکاس سطح نمونه پشت‌پوش است و (K/S) نشان‌دهنده ضریب جذب^۶ یا نسبت جذب به انتشار سطح می‌باشد. مقادیر K و S و (K/S) تابعی را فراهم می‌سازد که در اصل افزایشی بوده و به طور خطی با غلظت ماده رنگزا و رنگدانه در محیط‌های جامد مرتبط است. برای مثال برای یک زمینه رنگ شده که انتشار تنها مربوط به منسوج می‌باشد و با تغییر غلظت رنگ، انتشار تغییر نمی‌کند، معادله ساده‌ای به فرم رابطه ۲ ارائه می‌شود [۲]:

$$K/S = (K/S)_t + C_1 (K/S)_1 + C_2 (K/S)_2 + \dots + C_n (K/S)_n \quad (2)$$

که در آن $(K/S)_t$ ضریب جذب پس‌زمینه^۸ و (K/S) ضریب جذب جزو نام نسبت به پس‌زمینه در مخلوط مواد رنگزا و C_i غلظت این جزو می‌باشد.

در غلظت‌های بالا، انتشار نور توسط ذرات ریز موجود در سطح، پدیده فسفرسانس یا فلورسانس و غیره موجب انحراف قانون کیوبلکامانک از حالت خطی می‌شود [۲، ۳].

استفاده از روش مشتق‌گیری به دو هدف اصلی در اسپکتروفوتومتری انجام می‌شود:

- بهبود تفکیک بین پیک‌های برهم‌پوشانی‌کننده

- حذف یا کاهش جذب مواد پس‌زمینه [۴]

مشتق‌گیری از طیف به دقیق‌تر شدن تشخیص طول موج بیشینه قله پهن از قله‌هایی که شانه^۹ به نظر می‌رسیدند، کمک می‌کند و قله‌های کوچک را از دخالت جذب مواد پیش زمینه محافظت می‌کند. مهم‌ترین مساله تحلیل چند جزئی^{۱۱} اسپکتروفوتومتری، تعیین هم‌زمان دو یا چند جز فعال در یک مخلوط بدون جداسازی آنها می‌باشد. روش‌های تعیین اسپکتروفوتومتری بسیاری برای جداسازی پیوندهای برهم‌پوشانی شده طیفی در مخلوط‌ها، مانند اسپکتروفوتومتری مشتقی کلاسیک، روش ویرورت^{۱۱} و نسخه اصلاح شده آن، روش تابع متعامد، روش تابع فوریه^{۱۲}، اسپکتروفوتومتری دوطول موجی، روش حداقل مربعات، آنالیز چندجزئی رگرسیون حداقل مربعات جزئی^{۱۳} و رگرسیون اجزا اصلی^{۱۴} استفاده شده است. همچنین عملیات بر روی طیف نسبی جذبی، پایه بعضی از فرآیندهای تحلیلی انجام شده است تا به این وسیله بتوان سیگنالی را تولید کرد که تنها وابسته به یک جز مخلوط باشد. به عنوان مثال روش عبور از صفر طیف نسبی مشتقی^{۱۵} و روش مشتقی طیف نسبی با دو مقسوم علیه^{۱۶} را می‌توان نام برد [۵-۸].

در این تحقیق روش‌های مختلف مشتقی به منظور تعیین غلظت مواد رنگزای به کار رفته در رنگری منسوجات با مخلوط سه ماده رنگزا مورد استفاده قرار گرفت و کارایی آنها با استفاده از خطای نسبی پیشگویی غلظت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از ۶ رنگزای اسیدی C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 88, C.I. Acid Blue 324, C.I. Acid Blue 5, C.I. Acid Blue 113, C.I. Acid Yellow 36 (شرکت Dye star آلمان) به منظور رنگری پارچه نایلونی با مخلوط‌های مختلف سه‌تایی آنها استفاده گردید.

۲-۲- روش کار

تعداد ۳۸۴ نمونه رنگری شده با مخلوط سه‌تایی این مواد رنگزا تهیه شد و طیف انعکاسی منسوجات رنگری شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی تکس‌فلش^{۱۷} ساخت شرکت دیتاکالر^{۱۸}

9-Shoulder

10-Multi component analysis

11-Vierordt

12-Fourier function

13-Partial least squares regression

14-Principal component regression

15-Derivative ratio spectra zero-crossing method

16-Double divisor ratio spectra derivative method

17-Textflash

18-Data color

1- Alderson

2- Atherton

3- Derbyshire

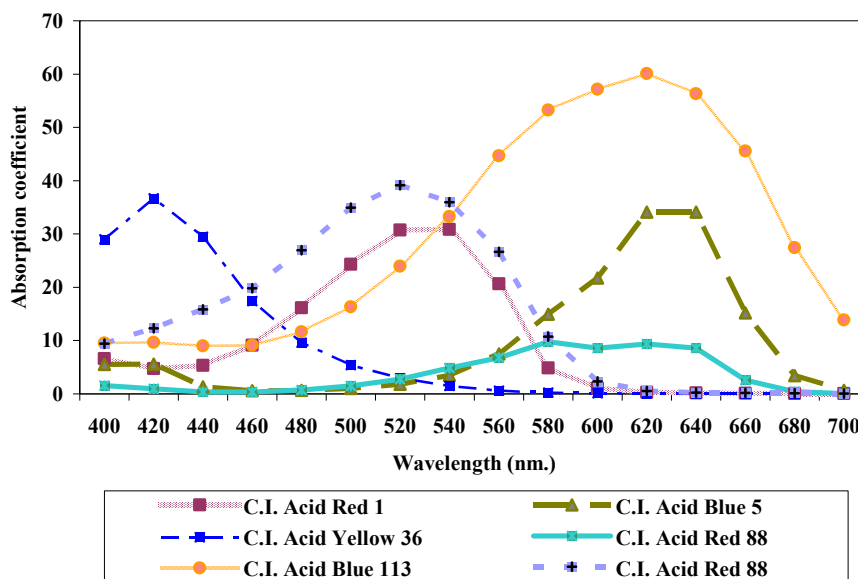
4- Park

5- Stearns

6- Isotropic

7-Absorption coefficient

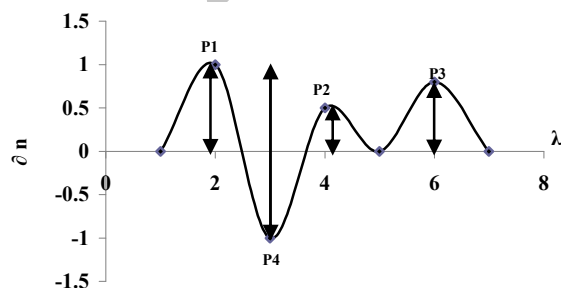
8-Substrate



شکل ۱: مقادیر (K/S) واحد مواد رنگزای به کار رفته.

جذب اجزای x, y, z مخلوط در طول موج λ و C_x, C_y, C_z مقادیر غلظت متناظر می‌باشند. بنابر این به منظور تخمین غلظت اجزای رنگی یک مخلوط سه‌تایی مواد رنگزا به روش کلاسیک کیوبلکامانک، ابتدا با استفاده از نمونه‌های کالیبراسیون رنگریزی شده و با بکارگیری رابطه ۳، ضریب جذب واحد اجزای رنگی مخلوط مواد رنگزا محاسبه می‌گردد. سپس با استفاده از ضرایب بدست آمده، غلظت اجزای رنگی مواد رنگزای به کار رفته در رنگریزی نمونه مجهول با معلوم بودن طیف (K/S) آن مخلوط و به کارگیری رابطه ۳ تخمین زده می‌شود.

در روش قله تا قله، ابتدا از طیف (K/S) منسوج رنگریزی شده با مخلوط مواد رنگزا مشتق‌گیری می‌شود و با توجه به طول موج بیشینه جذب هر ماده رنگزا، بیشینه و کمینه قله‌های قرار گرفته در دو طرف این طول موج به عنوان مقدار قله تا قله مربوط به آن جزء رنگی در نظر گرفته می‌شود (شکل ۲) [۴]. در شکل ۲، P_n متناسب با غلظت رنگزا می‌باشد.



شکل ۲: روش پیک تا پیک.

با هندسه اندازه‌گیری Diffuse/0 و دیافراگم ۱۲ میلی‌متری در گام‌های ۲۰ نانومتری در محدوده طول موجی ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر به دست آمد. غلظت‌های استفاده شده از مواد رنگزای مذکور به ترتیب در محدوده ۰,۰۵-۰,۰۷۵، ۰,۳-۰,۰۷۵، ۰,۱-۰,۵۵، ۰,۱-۰,۱۵، ۰,۶-۰,۰۴ می‌باشد که (K/S) آنها در این بازه‌ها با غلظت‌های مربوطه مطابق رابطه کیوبلکامانک رابطه خطی دارند. مقادیر (K/S) واحد مواد رنگزای به کار رفته به دست آمده با استفاده از داده‌های انعکاسی مخلوط مواد رنگزا [۲] در شکل ۱ نشان داده شده است.

به منظور اندازه‌گیری غلظت مواد رنگزا در نمونه‌های رنگریزی شده با مخلوط‌های چندجزئی بر مبنای استفاده از روش کلاسیک کیوبلکامانک (روش اسپکتروفوتومتریک)، در ابتدا مقادیر (K/S) واحد در محدوده طول موجی ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر محاسبه و سپس از این ضرایب از طریق حل دستگاه معادلات تشکیل شده بر اساس رابطه ۳ در جهت اندازه‌گیری غلظت اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط‌های رنگی استفاده گردید [۸].

$$\text{at } 400\text{nm} (K/S)_{\text{mix},400} - (K/S)_{\text{sub},400} = C_x (K/S)_{x,400} + C_y (K/S)_{y,400} + C_z (K/S)_{z,400}$$

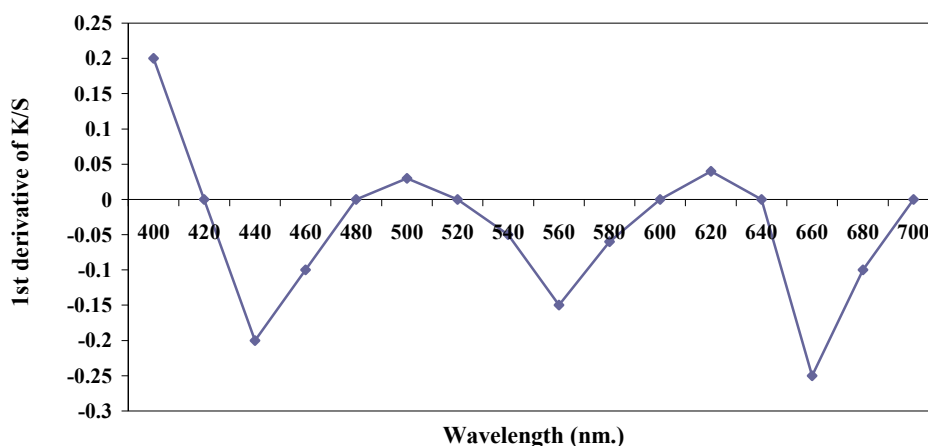
$$\text{at } 420\text{nm} (K/S)_{\text{mix},420} - (K/S)_{\text{sub},420} = C_x (K/S)_{x,420} + C_y (K/S)_{y,420} + C_z (K/S)_{z,420}$$

⋮

$$\text{at } 700\text{nm} (K/S)_{\text{mix},700} - (K/S)_{\text{sub},700} = C_x (K/S)_{x,700} + C_y (K/S)_{y,700} + C_z (K/S)_{z,700}$$

(۳)

که در آن $(K/S)_{\text{mix},\lambda}$ مقادیر (K/S) منسوج رنگریزی شده با مخلوط مواد رنگزا می‌باشند و $(K/S)_{x,\lambda}, (K/S)_{y,\lambda}, (K/S)_{z,\lambda}$ به ترتیب ضرایب



شکل ۳: طیف مشتق اول (K/S) یک منسوج رنگری شده با سه ماده رنگزا.

موج ۶۰۰ نانومتر مقادیر مربوط به رنگزاهای آبی و زرد و در ۶۸۰ نانومتر مقادیر مشتق دوم مربوط به رنگزاهای زرد و قرمز برابر با صفر می‌باشد. لذا در طول موج‌های مذکور، طیف مشتق دوم (K/S) منسوج رنگری شده با مخلوط این مواد رنگزا، به ترتیب تنها وابسته به مقادیر غلظت مواد رنگزای زرد، قرمز و آبی می‌باشد.

به این ترتیب، در مورد دو روش مشتقی ذکر شده، برای هر مخلوط سه‌تایی، سه منحنی کالیبراسیون قابل محاسبه می‌باشد. به منظور محاسبه غلظت اجزای رنگی مخلوط سه‌تایی مواد رنگزا با استفاده از روش مشتقی طیف نسبی، می‌توان رابطه ۲ را به صورت زیر بازنویسی نمود:

$$(K/S)_{\text{mix}} - (K/S)_{\text{sub}} = C_1 (K/S)_1 + C_2 (K/S)_2 + C_3 (K/S)_3 \quad (۴)$$

رابطه مشابهی را در مورد دو جز موجود در این مخلوط سه‌تایی می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$(K/S)_{\text{std}} - (K/S)_{\text{sub}} = C_1^0 (K/S)_1 + C_2^0 (K/S)_2 \quad (۵)$$

که در این رابطه زیر نویس std به نمونه استاندارد اشاره دارد و C_2^0 بیانگر غلظت نمونه استاندارد نام می‌باشد.

اگر رابطه ۴ را بر رابطه ۵ تقسیم کنیم، طیف نسبی از رابطه ۶ پیروی خواهد کرد:

$$\frac{(K/S)_{\text{mix}} - (K/S)_{\text{sub}}}{(K/S)_{\text{std}} - (K/S)_{\text{sub}}} = \frac{C_1 (K/S)_1 + C_2 (K/S)_2 + C_3 (K/S)_3}{C_1^0 (K/S)_1 + C_2^0 (K/S)_2} \quad (۶)$$

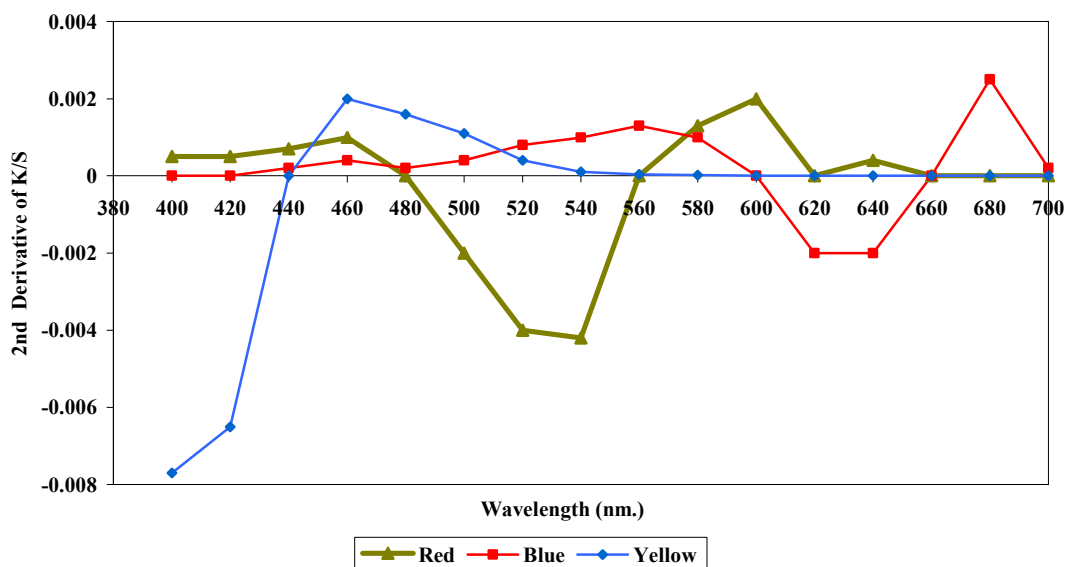
به عنوان مثال در شکل ۳ طیف مشتق اول (K/S) مربوط به یک منسوج رنگری شده با مخلوط سه ماده رنگزای زرد، قرمز و آبی آورده شده است. فاصله‌های قله تا قله ۴۰۰ تا ۴۴۰ نانومتر، ۵۰۰ تا ۵۶۰ نانومتر و ۶۲۰ تا ۶۶۰ نانومتر، را می‌توان به ترتیب متناسب با مقادیر غلظت مواد رنگزای زرد، قرمز و آبی این مخلوط در نظر گرفت. در روش عبور از صفر، برای هر یک از اجزای رنگی مخلوط مواد رنگزا، عملیات مشتق‌گیری را تا جایی ادامه می‌دهیم که منحنی مشتقی حاصل شده در یک طول موج ثابت، مستقل از سایر اجزا باشد و مقدار مشتق در این مرتبه مشتقی در این طول موج، تنها وابسته به غلظت جز مورد نظر باشد (شکل ۴).



شکل ۴: روش مشتقی عبور از صفر برای یک مخلوط دوتایی [۴].

به عنوان مثال در شکل ۵ طیف مشتق دوم (K/S) سه ماده رنگزا بصورت هم‌زمان آورده شده است. با توجه به شکل، در طول موج ۴۰۰ نانومتر مقادیر مشتق دوم مربوط به رنگزاهای قرمز و آبی، در طول

1- Zero crossing



شکل ۵: مشتق اول طیف (K/S) سه ماده رنگزا.

رنگری شده، یکی با سه ماده رنگزای زرد، قرمز و آبی و دیگری با ماده رنگزای زرد آوسرده شده است.

به منظور استفاده از روش مشتق طیف نسبی جهت تخمین غلظت رنگزای زرد، طیف‌های مذکور را بر طیف (K/S) مخلوط مواد رنگزای قرمز و آبی تقسیم شده و سپس از طیف بدست آمده مشتق‌گیری می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص می‌باشد، در طول موج ۴۸۰ نانومتر منحنی‌های طیف مشتق نسبی مخلوط مواد رنگزا و ماده رنگزای زرد بدست آمده با هم تلاقی نموده و طیف مربوط به مخلوط مواد رنگزا در این طول موج تنها وابسته به غلظت ماده رنگزا زرد و مستقل از دو ماده رنگزای دیگر می‌باشد.

روش بررسی قله- صفر، تنها در موارد خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد. فاصله عمودی z از خط صفر، که متناسب با مقدار مطلق مشتق است، اندازه‌گیری و این مقدار متناسب با مقدار غلظت مربوطه در نظر گرفته می‌شود (شکل ۸).

جهت بررسی کارایی روش‌های مشتقی و روش کلاسیک اسپکتروفوتومتریک با یکدیگر، در هر روش نیمی از نمونه‌های تهیه شده به عنوان نمونه‌های کالیبراسیون در نظر گرفته شدند و باقی‌مانده به عنوان نمونه‌های آزمایش جهت ارزیابی قابلیت پیشگویی غلظت به کار گرفته شدند.

به منظور مقایسه نتایج حاصله از رابطه خطای نسبی پیشگویی غلظت (RECP) که به صورت رابطه ۸ تعریف می‌شود استفاده شد [۶]:

1-Relative Error of Concentration Prediction

نسبت مجموع $C_1(K/S)_1 + C_2(K/S)_2$ به مجموع $C_1^0(K/S)_1 + C_2^0(K/S)_2$ در یک طول موج خاص یا در یک محدوده طول موج برابر یک عدد ثابت خواهد بود [۹] و اگر این عدد ثابت در رابطه ۶ جایگزین شود، خواهیم داشت:

$$\frac{(K/S)_{\text{mix}} - (K/S)_{\text{sub}}}{(K/S)_{\text{std}} - (K/S)_{\text{sub}}} = K + \frac{C_3(K/S)_3}{C_1^0(K/S)_1 + C_2^0(K/S)_2}$$

اگر غلظت استانداردهای C_1^0 و C_2^0 برابر یکدیگر و یا بسیار نزدیک به هم در نظر گرفته شوند، می‌توان نوشت:

$$\frac{(K/S)_{\text{mix}} - (K/S)_{\text{sub}}}{(K/S)_{\text{std}} - (K/S)_{\text{sub}}} = K + \frac{C_3(K/S)_3}{C_1^0[(K/S)_1 + (K/S)_2]}$$

و اگر مشتق اول رابطه بالا نسبت به طول موج گرفته شود، از آنجایی که مشتق عدد ثابت برابر صفر می‌باشد، نتیجه می‌گیریم:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{(K/S)_{\text{mix}} - (K/S)_{\text{sub}}}{(K/S)_{\text{std}} - (K/S)_{\text{sub}}} \right] = \frac{C_3}{C_1^0} \times \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{(K/S)_3}{[(K/S)_1 + (K/S)_2]} \right] \quad (7)$$

در رابطه ۷ طیف مشتق نسبی تابع کیوبلکا - مانک یک مخلوط سه‌تایی، تنها وابسته به مقادیر C_1^0 و C_3 و مستقل از مقادیر C_1 و C_2 خواهد بود [۶]. به عنوان مثال در شکل ۶ طیف (K/S) دو منسوج

غلظت می‌باشد استفاده گردید [۷]:

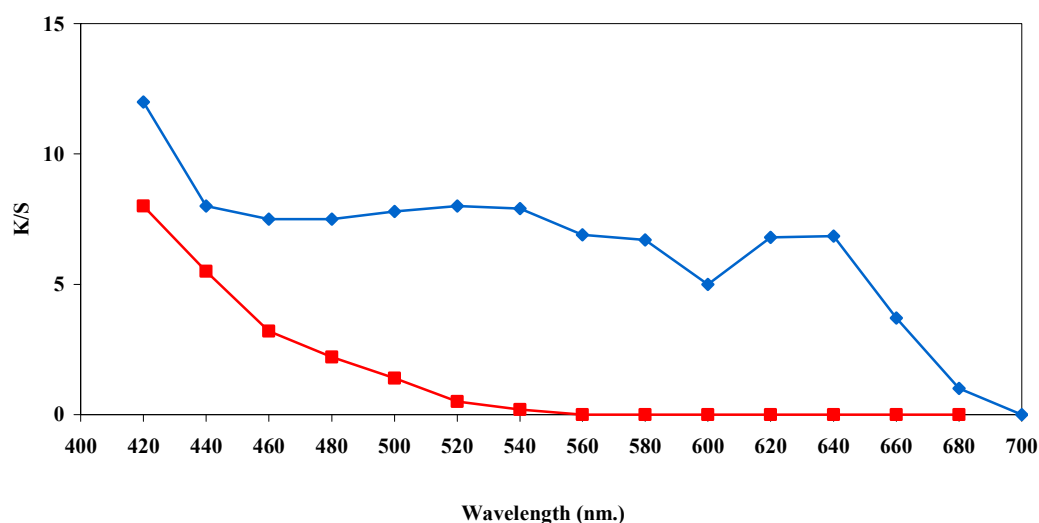
$$\%E_r = \frac{|C_p - C_a|}{C_a} \times 100 \quad (9)$$

که در آن C_a نشان‌دهنده مقدار غلظت واقعی، C_p مقدار غلظت پیشگویی شده و $\%E_r$ درصد خطای نسبی پیشگویی غلظت را بیان می‌کند.

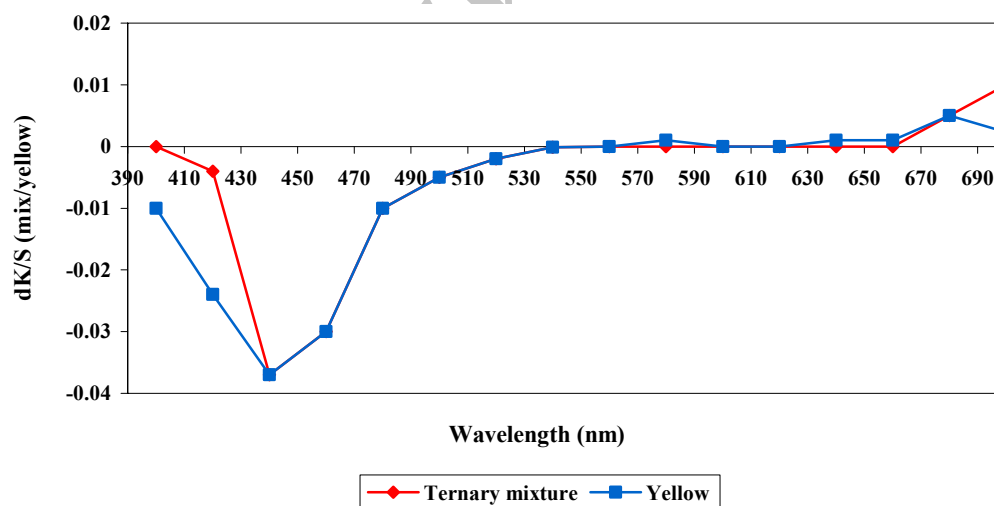
$$RECP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (C_{pi} - C_{ai})^2}{\sum_{i=1}^3 (C_{ai})}} \quad (8)$$

که در آن RECP خطای نسبی پیشگویی غلظت، C_{pi} مقدار غلظت پیشگویی شده و C_{ai} غلظت واقعی جز نام می‌باشد.

همچنین به منظور بررسی خطای پیشگویی غلظت هر یک از اجزای رنگی مخلوطها، از رابطه ۹ که بیانگر درصد خطای پیشگویی



شکل ۶: (K/S) مخلوط دو و سه تایی مواد رنگزا.



شکل ۷: طیف مشتق نسبی مخلوط مواد رنگزا و ماده رنگزای زرد.

CIE LAB 1976 با بکارگیری مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه CIE و منابع نوری D65 و A استفاده گردید [۷].
از ضریب همبستگی خطی (R^2) منحنی‌های کالیبراسیون در روش‌های مشتقی، می‌توان به عنوان کمیتی جهت بیان میزان حساسیت تابع انعکاس نسبت به تغییرات غلظت در روش‌های مختلف استفاده نمود. زیرا در این گونه روش‌ها هر چه نقاط منحنی کالیبراسیون بیشتر از رفتار خطی پیروی نمایند، معادله خط تعریف شده بیان دقیق‌تری از داده‌های نمونه‌های کالیبراسیون خواهد بود و در نتیجه معادله مذکور در پیشگویی رفتار نمونه‌های آزمایش نیز دقت بیشتری خواهد داشت.

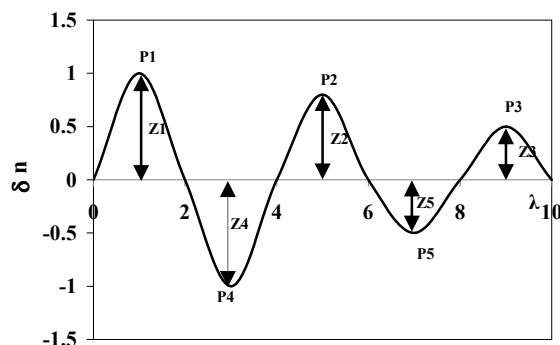
۲- نتایج و بحث

مشخصات نمونه‌های مخلوط مواد رنگزای تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است. از آنجایی که میزان حساسیت در طول موج‌های مختلف یکسان نمی‌باشد، در نتیجه روش‌های مختلف بر اساس طول موج بیشینه حساسیت با یکدیگر مقایسه گردیدند.

مقدار ضریب همبستگی (R^2) منحنی‌های کالیبراسیون، مرتبه مشتق‌گیری و طول موج‌های مورد استفاده در روش مشتقی عبور از صفر در جدول ۲ آورده شده است.

یکی از معایب روش مشتقی عبور از صفر، لزوم استفاده از طول موج‌هایی است که در آنها مقدار مشتق دو جز مخلوط صفر و یک جز غیر صفر باشد (طول موج بحرانی^۱). به همین دلیل ممکن است به منظور صفر بودن مقدار مشتق دو جز، ناچاراً مجبور به انتخاب طول موجی برای انجام محاسبات کالیبراسیون شویم که از طول موج بیشینه جذب ماده رنگزای سوم فاصله داشته باشد و به همین دلیل از دقت پیشگویی غلظت کاسته خواهد شد.

- 1-Root Mean Square Error (RMSE)
- 2-Critical wavelength



شکل ۸: روش قله- صفر.

همچنین به منظور ارزیابی و مقایسه طیف‌های پیشگویی شده و طیف استاندارد، طیف انعکاسی نمونه‌های همانند شده، با استفاده از مقادیر غلظت پیش‌بینی شده در هر روش و بکارگیری رابطه کیوبلکا - مانک تخمین زده شد و بدین ترتیب خطای طیفی و کالریمتری بین نمونه اصلی و نمونه همانند شده محاسبه شد. خطای مجذور میانگین مربعات^۱ اختلاف طیف انعکاسی در ۱۶ طول موج بر اساس رابطه ۱۰ محاسبه گردید. طیف انعکاسی نمونه‌های همانند شده، با استفاده از مقادیر غلظت پیش‌بینی شده در هر روش و بکارگیری رابطه کیوبلکا - مانک تخمین زده شد و بدین ترتیب خطای طیفی و کالریمتری بین نمونه اصلی و نمونه همانند شده محاسبه شد.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=400}^{i=700} (R_{pi} - R_{ai})^2}{\sum_{i=1}^3 (R_{ai})}} \quad (10)$$

که در آن R_{ai} و R_{pi} به ترتیب مقادیر انعکاس طیفی نمونه‌های پیشگویی شده و استاندارد در طول موج i ام می‌باشد.
به منظور مقایسه اختلاف رنگ کالریمتری ناشی از پیشگویی غلظت مواد رنگزا در روش‌های مختلف از فرمول اختلاف رنگ

جدول ۱: مخلوط‌های مورد استفاده.

مواد رنگزا			نام مخلوط رنگی
جز سوم	جز دوم	جز اول	
C.I. Acid Yellow 36	C.I. Acid Blue 5	C.I. Acid Red 88	A
C.I. Acid Red 1	C.I. Acid Yellow 36	C.I. Acid Blue 5	B
C.I. Acid Red 1	C.I. Acid Red 88	C.I. Acid Blue 113	C

جدول ۲: ضریب همبستگی، طول موج و مرتبه مشتق گیری به تفکیک مخلوطها در روش عبور از صفر.

مخلوط	ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون			طول موج / مرتبه مشتق گیری		
	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول
A	۰,۹۴۳	۰,۶۱۷	۰,۷۴۷	۲,۶۸۰	۲,۶۰۰	۲,۴۰۰
B	۰,۹۴۹	۰,۳۶۶	۰,۱۴۵	۲,۶۸۰	۲,۴۸۰	۳,۵۶۰
C	۰,۹۶۸	۰,۵۲۶	۰,۴۷۳	۱,۶۸۰	۱,۴۴۰	۲,۴۴۰

جدول ۳: ضریب همبستگی و طول موج مورد استفاده به تفکیک مخلوطها در روش مشتقی طیف نسبی.

مخلوط	ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون			طول موج		
	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول
A	۰,۹۵۸	۰,۸۳۱	۰,۸۷۹	۶۸۰	۵۶۰	۴۸۰
B	۰,۹۶۹	۰,۴۶۰	۰,۱۶۴	۶۸۰	۵۰۰	۵۸۰
C	۰,۹۷۶	۰,۹۰۹	۰,۶۲۴	۷۰۰	۵۰۰	۴۰۰

جدول ۴: ضریب همبستگی و طول موج مورد استفاده به تفکیک مخلوطها در روش مشتقی قله تا قله.

مخلوط	ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون			طول موجهای پیک تا پیک		
	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول
A	۰,۵۶۵	۰,۸۱۱	۰,۴۴۰	۶۲۰,۶۶۰	۵۰۰,۵۶۰	۴۰۰,۴۴۰
B	۰,۸۳۸	۰,۱۹۷	۰,۱۷۲	۶۲۰,۶۶۰	۴۰۰,۴۴۰	۵۶۰,۶۲۰
C	۰,۹۴۹	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۶۲۰,۶۸۰	۴۸۰,۵۸۰	۵۰۰,۵۸۰

جدول ۵: ضریب همبستگی و طول موج به تفکیک مخلوطها در روش مشتقی قله- صفر.

مخلوط	ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون			طول موج		
	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول	جزء سوم	جزء دوم	جزء اول
A	۰,۵۴۵	۰,۹۵۹	۰,۵۳۳	۵۶۰	۶۸۰	۴۴۰
B	۰,۹۵۵	۰,۲۵۹	۰,۴۸۸	۶۸۰	۴۴۰	۵۶۰
C	۰,۹۵۳	۰,۷۴۰	۰,۰۰۰	۷۰۰	۴۴۰	۴۶۰

مشتقی عبور از صفر برخوردار می باشد. همان گونه که از مقادیر کم ضریب همبستگی روش های مشتقی قله صفر و قله تا قله قابل مشاهده است، کاربرد این روش ها در مورد قانون کیوبلکا - مانک نمی تواند منجر به نتایج مطلوبی گردد، زیرا با انجام عملیات مشتق گیری، مقدار مشتق در هر طول موج همواره وابسته به غلظت تمام اجزای رنگی می باشد.

در جدول های ۲ تا ۵ مقادیر ضریب همبستگی (R^2) منحنی های کالیبراسیون و طول موج های استفاده شده به ترتیب برای روش عبور از صفر، مشتق طیف نسبی، روش پیک تا پیک و روش پیک صفر نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می شود، مقادیر ضریب همبستگی منحنی های کالیبراسیون بدست آمده به کمک روش مشتق طیف نسبی برای جزء اول تا سوم از مقادیر بالاتری نسبت به روش

روش عبور از صفر به میزان $0,004$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $0,011$ می‌باشد. برای مخلوط C کمترین مقدار خطای طیفی (RMSE) در روش عبور از صفر به میزان $0,004$ و بیشترین خطا مربوط به روش‌های قله تا قله و قله تا صفر به میزان $0,018$ می‌باشد. همچنین با توجه به جدول ۸، برای مخلوط A کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_A) در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,24$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $1,64$ می‌باشد. برای مخلوط B کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_A) در روش عبور از صفر به میزان $0,53$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $1,49$ می‌باشد. برای مخلوط C کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_A) در روش عبور از صفر به میزان $0,45$ و بیشترین خطا مربوط به روش‌های قله تا قله به میزان $1,07$ می‌باشد. همچنین با توجه به جدول ۸، برای مخلوط A کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_{D65}) در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,83$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $1,95$ می‌باشد. برای مخلوط B کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_{D65}) در روش عبور از صفر به میزان $0,62$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $1,27$ می‌باشد. برای مخلوط C کمترین مقدار خطای کالریمتری (ΔE_{D65}) در روش عبور از صفر به میزان $0,62$ و بیشترین خطا مربوط به روش‌های قله تا قله و قله تا صفر به میزان $1,22$ می‌باشد.

نتایج پیشگویی غلظت به روش‌های مختلف مشتقی بر اساس درصد خطای نسبی پیشگویی غلظت مطابق رابطه ۹ برای هر جز از مخلوط مواد رنگزا در جدول ۷ آورده شده است. همچنین نتایج حاصل از پیشگویی غلظت اجزای رنگی مخلوط‌ها در روش‌های اسپکتروفوتومتریک، قله تا قله، قله- صفر، عبور از صفر و مشتق طیف نسبی در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به جدول فوق، برای مخلوط A کمترین مقدار خطای نسبی در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,093$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا قله به میزان $0,238$ می‌باشد. برای مخلوط B کمترین مقدار خطای نسبی در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,151$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله- صفر به میزان $0,277$ می‌باشد. با توجه به جدول فوق، برای مخلوط C کمترین مقدار خطای نسبی در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,189$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا قله به میزان $0,364$ می‌باشد.

در ادامه از مقادیر خطای طیفی RMSE و خطای کالریمتری ΔE_A و ΔE_{D65} برای مقایسه روش‌های مختلف استفاده گردید. مقادیر خطای طیفی و کالریمتری روش‌های مختلف در جدول ۸ آورده شده است. با توجه به جدول فوق، برای مخلوط A کمترین مقدار خطای طیفی (RMSE) در روش مشتق طیف نسبی به میزان $0,009$ و بیشترین خطا مربوط به روش قله تا صفر به میزان $0,020$ می‌باشد. برای مخلوط B کمترین مقدار خطای طیفی (RMSE) در

جدول ۶: مقایسه مقادیر خطای نسبی پیشگویی غلظت به دست آمده از روش‌های مختلف مشتقی.

مخلوط	روش	میانگین	انحراف معیار	حداقل	حداکثر
A	اسپکتروفوتومتریک	0,230182	0,065741	0,124269	0,277154
	قله تا قله	0,238116	0,080404	0,092685	0,482828
	قله- صفر	0,232389	0,085215	0,058191	0,379222
	عبور از صفر	0,176979	0,092203	0,056722	0,547786
B	مشتق طیف نسبی	0,090223	0,039622	0,013185	0,167631
	اسپکتروفوتومتریک	0,263781	0,204084	0,08672	0,371548
	قله تا قله	0,266846	0,220089	0,086119	0,88940
	قله- صفر	0,276879	0,186475	0,035353	0,731082
C	عبور از صفر	0,234044	0,150734	0,04748	0,582705
	مشتق طیف نسبی	0,15103	0,106784	0,014443	0,577443
	اسپکتروفوتومتریک	0,346792	0,267912	0,094246	0,716492
	قله تا قله	0,364804	0,202159	0,055025	0,725839
C	قله- صفر	0,262116	0,1327	0,027098	0,189157
	عبور از صفر	0,244847	0,097563	0,042792	0,449979
	مشتق طیف نسبی	0,18901	0,121217	0,053737	0,62978

جدول ۷: مقدار درصد خطای پیشگویی غلظت (E_r %) اجزای مخلوط برای روش‌های مختلف.

روش	مخلوط/جزء	A	B	C
اسپکتروفوتومتریک	اول	۲۶,۴	۳۹,۱	۴۲,۲
	دوم	۳۸,۷	۴۹,۴	۴۷,۲
	سوم	۳۴,۳	۹,۴	۱۷,۴
قله تا قله	اول	۲۰,۶	۴۸,۹	۶۰,۷
	دوم	۲۰,۵	۱۱۴	۶۷,۶
	سوم	۲۶,۹	۱۰,۶	۱۶,۲
قله - صفر	اول	۵۳,۶	۸۲,۳	۸۰,۵
	دوم	۴۲	۱۱۸,۸	۲۷,۶
	سوم	۴۹,۶	۶,۱	۷,۵
عبور از صفر	اول	۲۱,۳	۲۲,۶	۴۴,۶
	دوم	۱۶	۳۳,۰	۳۷,۴
	سوم	۱۰,۵	۹,۶	۹
مشتق طیف نسبی	اول	۱۱,۷	۲۵,۹	۶۷,۲
	دوم	۸,۱	۸۷,۸	۱۷,۸
	سوم	۷,۷	۵	۶,۵

جدول ۸: مقادیر خطای طیفی (RMSE) و کالریمتری (ΔE_{D65} و ΔE_A) روش‌های مختلف.

مخلوط	روش	ΔE_{D65}	ΔE_A	RMSE
A	اسپکتروفوتومتریک	۱,۸۹	۱,۲۴	۰,۰۱۸
	قله تا قله	۱,۷۷	۰,۸۹	۰,۰۱۷
	قله - صفر	۱,۹۵	۱,۶۴	۰,۰۲۰
	عبور از صفر	۱,۵۳	۰,۷۷	۰,۰۱۵
	مشتق طیف نسبی	۰,۸۳	۰,۲۴	۰,۰۰۹
B	اسپکتروفوتومتریک	۰,۸۲	۰,۸۶	۰,۰۰۶
	قله تا قله	۱,۰۴	۱,۲۴	۰,۰۰۹
	قله - صفر	۱,۲۷	۱,۴۹	۰,۰۱۱
	عبور از صفر	۰,۶۲	۰,۵۳	۰,۰۰۴
	مشتق طیف نسبی	۰,۷۹	۰,۶۲	۰,۰۰۶
C	اسپکتروفوتومتریک	۰,۸۶	۰,۷۸	۰,۰۱۴
	قله تا قله	۱,۲۲	۱,۰۷	۰,۰۱۸
	قله - صفر	۰,۹۷	۰,۹۷	۰,۰۱۸
	عبور از صفر	۰,۶۲	۰,۴۵	۰,۰۰۷
	مشتق طیف نسبی	۰,۷۳	۰,۶۷	۰,۰۰۹

و مشتق طیف نسبی و همچنین روش اسپکتروفوتومتریک کلاسیک به منظور تخمین غلظت اجزای مخلوط سه‌تایی مواد رنگزا به کار گرفته شد. به منظور ارزیابی و بررسی کارایی روش‌های مذکور از کمیت‌های خطای نسبی پیشگویی غلظت، اختلاف رنگ اسپکتروفوتومتریک و اختلاف رنگ کالریمتریک استفاده شد. مقدار خطای نسبی پیشگویی غلظت در روش‌های اسپکتروفوتومتریک کلاسیک، مشتقی قله- صفر، مشتقی قله تا قله، مشتقی عبور از صفر و مشتق طیف نسبی به ترتیب ۰,۲۸۰، ۰,۲۵۷، ۰,۲۹، ۰,۲۲ و ۰,۱۴۳ می‌باشد. با توجه به نتایج حاصله، روش مشتق طیف نسبی از خطای کمتری برخوردار است. ارزیابی خطای طیفی و کالریمتری نیز بیانگر دقت بالای روش مشتق طیف نسبی می‌باشد. این روش در مورد مخلوط‌هایی که دارای برهمپوشانی طیفی می‌باشد نیز از دقت بالایی برخوردار است. درحالی‌که روش‌های قله تا قله و قله- صفر در مواردی حتی می‌توانند خطای بیشتری نسبت به روش کلاسیک حاصل نمایند، روش مشتق طیف نسبی به میزان قابل توجهی همواره قادر به کاهش خطای پیشگویی غلظت نسبت به تمامی روش‌های مشتقی می‌باشد.

همان‌گونه که بر اساس مقادیر ضریب همبستگی منحنی‌های کالیبراسیون انتظار می‌رفت، روش مشتق طیف نسبی نتایج بهتری را نسبت به سایر روش‌ها حاصل نموده است. در روش عبور از صفر با وجود اینکه در تهیه منحنی‌های کالیبراسیون برای هر جز رنگی، یافتن طول موجی که در آن طیف مشتقی تنها وابسته به یک جز باشد مورد نظر می‌باشد، ولی واکنش میان مواد رنگزا و وجود برهمپوشانی طیفی، عملاً یافتن چنین نقطه‌ای را دشوار می‌سازد. به علاوه، انجام عملیات مشتق‌گیری، همواره منجر به کوچکتر شدن قدر مطلق اطلاعات طیفی از لحاظ عددی می‌شود که این امر با کاهش حساسیت داده‌ها همراه می‌باشد.

کاربرد روش مشتق طیف نسبی، در مورد مخلوط‌های A و B و C به ترتیب به میزان ۶۱٪ و ۴۳٪ و ۵۴٪ منجر به کاهش خطای پیشگویی غلظت نسبت به روش اسپکتروفوتومتریک کلاسیک شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر روش‌های مشتقی قله- صفر، قله تا قله، عبور از صفر

۵- مراجع

1. R. McDonald, Colour Physics for Industry, Second edition, 1997, Society of Dyers and Colourists.
2. S. H. Amirshahi, F. Agahinan, Computational Color Physics, Arkan Danesh Publications, 1386 (In Persian).
3. N. M. Gary, Modern concepts of color and appearance. Science Publishers Inc., USA. 2000.
4. Talsky, Derivative Spectrophotometry. VCH, WEINHEIM. First edition, 1994, 24-26.
5. E. Ekrami, A. Shams Nateri, Application of the ratio derivative method in quantitative analysis of samples dyed with ternary dye mixtures. *Prog. Color Colorants Coat.* 1(2008), 1-9.
6. A. Shams, E. Ekrami, Application of zero-crossing technique in derivatives of the Kubelka-Munk function to the quantitative analysis of bicomponent mixtures of dyes. *Text. Res. J.* 78(2008), 1139-1147.
7. A. Shams, E. Ekrami, Quantitative analysis of bicomponent dye solutions by derivative spectrophotometry. *Pigm. Resin Technol.* 38(2009), 43-48.
8. Nobbs, J. H., Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance. *Rev. Prog. Color.* 15(1985), 66-75.
9. E. Ekrami, A. Shams Nateri, Determination of the dye content in bicomponent dye mixtures by ratio spectra derivative method (peak to peak). *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 49-55.