



تعیین قدرت رنگی نسبی با کمک تحلیل اجزاء اصلی

مهدی صفی^{۱*}، فرحناز نورمحمدیان^۲، سمانه نوروزی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

چکیده

در این تحقیق، روشی برای بررسی و تعیین قدرت رنگی نسبی دو ماده رنگزای بازیک سنتز شده زرد ۲۸ و آبی ۴۱ با به کارگیری مفاهیم اولیه روش آماری تحلیل اجزاء اصلی پیشنهاد شده است. قدرت رنگی یک ماده رنگزا معمولاً با کمک اطلاعات انعکاسی نمونه‌های رنگرزی شده در محدوده‌ای از غلظت‌های کاربردی تعیین می‌گردد. ارزش و دقت نتایج به انتخاب صحیح این محدوده غلظتی بستگی داشته و ترجیحاً ناحیه خطی رفتار تابع انعکاس (K/S) در مقابل غلظت می‌باشد. در تحقیق حاضر، برای شناسایی و انتخاب صحیح محدوده خطی، از روش تحلیل اجزاء اصلی و تعیین الگوی بین مقادیر K/S در غلظت‌های مختلف کمک گرفته شده است. نتایج نشان داد کاهش رفتار خطی تابع انعکاس در نتیجه افزایش در غلظت با کاهش در ارزش پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه قابل توجیه است. همچنین در محدوده خطی تعیین شده، نسبت ارزش اولین بردار ویژه برای اطلاعات نمونه سنتز شده به تجاری (مرجع) به عنوان معیاری برای کنترل و تعیین قدرت رنگی نسبی بررسی شده است. نتایج حاصل با مقادیر به دست آمده از سه روش مرسوم ارزیابی بصری، جذبسنجی محلول و روش تابع کیوبلکا - مانک وزن داده شده، مقایسه شده است.

واژه‌های کلیدی: قدرت رنگی نسبی، رنگرزی، تحلیل اجزاء اصلی، ناحیه خطی، کیوبلکا - مانک.

Determination of Relative Color Strength by Means of Principal Component Analysis

M. Safi^{*1}, F. Nourmohammadian², S. Norozi²

¹ Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

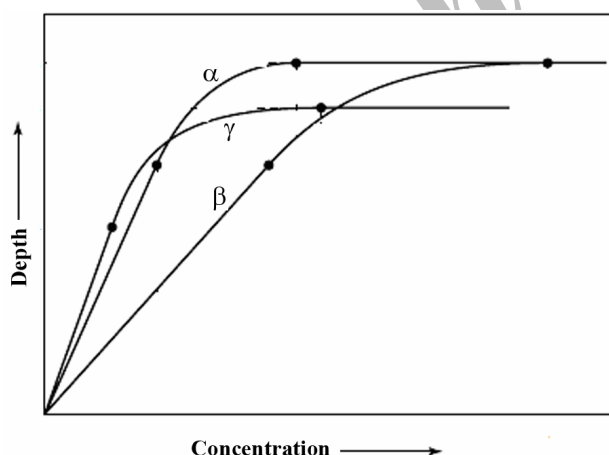
A proposal is introduced for evaluation of relative color strength of two synthesized basic dyes Yellow 28 and Blue 41 by means of the principal component analysis technique. This property is usually determined by reflectance data of dyed samples at various concentrations. However, acceptable results are only yielded whenever one constant Kubelka-Munk function (K/S) exhibited linear behavior with concentration. In the present study, principal component analysis technique was applied to K/S data to find an optimum linear concentration range. The results showed that an appropriate range of concentration can be recognized by the percent variation for the first eigenvector. In addition, the ratio of eigenvalues corresponding to the first eigenvector in both synthesized and commercial sample (standard) is described as a criterion for determination and control of relative color strength. The results are compared with those obtained by the three common methods namely visual assessment, absorptiometry of colored solution and a weighted Kubelka-Munk function. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 189-198 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Relative color strength, Dyeing, Principal component analysis, Linear zone, Kubelka-Munk.

محسوب می‌شود. قدرت رنگی نسبی (F_s) یک ماده رنگزا مطابق رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

$$F_s = \frac{\varepsilon_{\max_2}}{\varepsilon_{\max_1}} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه ۱، ε_{\max_1} و ε_{\max_2} ضرایب جذب یا خاموشی رنگزا برای نمونه مرجع و نمونه تحت آزمایش می‌باشند. به کارگیری روش جذب سنجی محلول در طول موج حداکثر جذب برای بررسی و تعیین قدرت رنگی نسبی مواد رنگزای غیرمشابه متداول نمی‌باشد. علت اینست که در روش‌های دستگاهی، طول موج حداکثر جذب مورد توجه می‌باشد در صورتی که در ارزیابی بصری کل محدوده جذب توسط مشاهده کننده درک می‌شود. لذا در مواد رنگزایی که از ته رنگ مشخصی برخوردار باشند، تفاوت نتایج دستگاهی و ارزیابی بصری مشهود خواهد بود. از طرفی شرط استفاده از روش جذب سنجی محلول، تبعیت محلول‌های رنگزای از اصول حاکم بر قانون بیر - لامبرت است که در مواردی از جمله مواد رنگزای دیسپرس، همواره انحرافات مشاهده می‌گردد. در روش جذب سنجی، محلول مورد اندازه‌گیری می‌بایستی فاقد هرگونه انتشار باشد. علاوه بر آن در مواردی مانند مواد رنگزای راکتیو که در محیط‌های آبی از آبکافت مشخصی برخوردار هستند، مطالعه کمیت‌های رنگی از راندمان پایینی برخوردار است. همچنین در تعیین قدرت رنگی نسبی یک نمونه رنگزا، گاهی ترکیباتی وجود دارند که در جذب رنگزا بر روی بستر نقش مهمی دارند اما تأثیر آنها در این حالت و در محلول، متفاوت می‌باشد. در چنین شرایطی روش انعکاسی به عنوان جایگزین برای تعیین قدرت رنگی معرفی شده است [۳-۶].



شکل ۱: ارتباط بین عمق و غلظت در رفتار رنگزاهای مشابه (α و β) و نامشابه (γ) [۶].

۱- مقدمه

در میان متغیرهای فرآیند رنگزایی برای تولید یک محصول رنگی، ارزیابی و تعیین خصوصیات نسبی ماده رنگزای مصرفی مانند قدرت و شید رنگی در مقایسه با یک نمونه مرجع و خصوصیات وابسته به عمق مثل ثبات‌های رنگی از توجه زیادی برخوردار هستند. بنابراین در تولید یک ماده رنگزا، حد رواداری قدرت و شید رنگی در مراحل متفاوت تولید^۱ می‌بایستی کنترل و رعایت گردد [۱،۲]. قدرت رنگی یک ماده رنگزا به اندازه قابلیت یا ظرفیت آن در رنگین نمودن مواد دیگر در یک عمق و غلظت معین تعبیر می‌شود [۳،۴]. از طرفی، در یک فرآیند رنگزایی یکسان نسبت غلظت یک ماده رنگزا نسبت به یک نمونه مرجع برای رسیدن به یک سطح معینی از عمق رنگی نیز به قدرت رنگی نسبی تعبیر می‌شود [۵]. در یک غلظت مشخص، هر چقدر مقدار قدرت رنگی یک ماده رنگزا بیشتر باشد عمق رنگی درک شده از یک بستر رنگزایی شده با آن بیشتر خواهد بود. کمیت قدرت رنگی یک ثابت فیزیکی نمی‌باشد و به عواملی از جمله روش و شرایط آزمایش بستگی دارد. تعیین و کنترل قدرت رنگی یک ماده رنگزایی سنتز شده در مراحل متفاوت نسبت به یک مرجع، از اهمیت بالایی در افزایش تکرارپذیری تولید آن برخوردار بوده و منجر به کسب نتایج قابل قبول در فرآیند رنگزایی با آن ماده رنگزا خواهد شد [۳،۴]. در انتخاب روش مناسب برای تعیین قدرت رنگی نسبی، توجه به رفتار طیفی دو نمونه مورد آزمایش و مرجع ضروری است. در شکل ۱ دو ماده رنگزایی با رفتار طیفی مشابه اما قدرت رنگی متفاوت (منحنی‌های α, β) و همچنین یک ماده رنگزا با رفتار طیفی و قدرت رنگی متفاوت (منحنی γ) مقایسه شده‌اند. منحنی‌های طیفی در رنگزاهای مشابه، با تغییر در عمق و قدرت رنگی همانند می‌شود [۶].

روش‌های تعیین قدرت رنگی نسبی

روش‌های مختلفی برای تعیین خصوصیت قدرت رنگی معرفی شده‌اند که هر کدام منجر به پیدایش نتایج متفاوتی در تشخیص کیفیت می‌گردند. در همه موارد، دقت نتایج توسط ارزیابی‌های بصری کنترل و تأیید می‌گردد.

الف - روش جذب سنجی محلول

در ساده‌ترین حالت، قدرت رنگی یک ماده رنگزا بر مبنای اطلاعات به دست آمده از جذب سنجی محلول‌های آن محاسبه می‌شود. در این صورت برای رنگزاهایی با رفتار طیفی مشابه، مقدار ضریب جذب مولی (ضریب خاموشی)^۲ در حداکثر مقدار خود به عنوان مقدار قدرت رنگی

1- Batch to batch

2- Molar absorption coefficient (extinction coefficient)

ب - روش انعکاسی

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{gm,\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{K}{S}\right)_{m,\lambda} / c_i\right]}{m} \quad (6)$$

در رابطه ۶، m تعداد غلظت‌های انتخاب شده و $\left(\frac{K}{S}\right)_{gm,\lambda}$ مقدار میانگین برای تابع انعکاس برای m نقطه غلظت می‌باشد. در نهایت با جایگزین نمودن مقدار $\left(\frac{K}{S}\right)_{gm,\lambda}$ در رابطه ۳ مقدار عمق رنگی ماده رنگزا محاسبه می‌گردد.

علاوه بر دو روش مذکور، روش‌های متفاوتی مبتنی بر مفاهیم آماری و مفاهیم پایه‌ای فیزیک رنگ وجود دارند که امکان مطالعه رفتار مواد رنگزا را میسر می‌سازند. همانگونه که ذکر شد دستیابی به نتایج مناسب برای تعیین قدرت رنگی یک ماده رنگزا منوط به تعریف یک بازه غلظتی مشخص است. عدم تعریف یک ناحیه غلظتی معین، عدم تکرارپذیری در نتایج را به همراه خواهد داشت. به عبارتی افزایش یا کاهش نقاط در ناحیه غیرخطی مقدار عددی محاسبه شده برای قدرت را به شدت تحت تأثیر می‌گذارد. متأسفانه حدی برای ناحیه فوق در نظر گرفته نشده است. بنابراین توجه به سمت غلظت‌های کاربردی و عملی است که به ناحیه خطی شناسایی می‌شوند. در کار حاضر علاوه بر بیان علل توجه به محدوده خطی رفتار تابع انعکاس و تعیین آن با کمک مفاهیم اولیه روش تحلیل اجزاء اصلی^۱، تلاش شده است کاربردی برای روش فوق در مطالعه رفتار مواد رنگزا به منظور تعیین قدرت رنگی نسبی پیشنهاد گردد.

ج - روش آماری تحلیل اجزاء اصلی

روش آماری تحلیل اجزاء اصلی عموماً با هدف تحلیل داده‌ها^۲ (کاهش ابعاد و یافتن جهت‌های اصلی که داده‌ها حول آنها آرایش یافته‌اند) در سامانه‌های رنگی استفاده می‌شود [۷]. تکنیک ریاضی استفاده شده در روش فوق، تحلیل ویژه^۳ نامیده می‌شود که براساس آن، بردارهای ویژه و مقادیر ویژه ماتریس کوواریانس برای یک مجموعه داده محاسبه می‌شود. مقادیر ویژه محاسبه شده در روش فوق یک شاخص کمی برای ارزیابی میزان توزیع و پراکندگی نقاط در راستای بردارهای ویژه نظیر است. اگر یک مجموعه داده شامل n سری اطلاعات در m بعد در حالی که $n \leq m$ است در نظر گرفته شود، ماتریس کوواریانس حاصل یک ماتریس مربعی $m \times m$ خواهد بود. ماتریس کوواریانس از محاسبه مقدار کوواریانس دو به دو بین تمامی ابعاد داده‌ها مطابق رابطه ۷ به دست می‌آید.

روش متداول در تعیین قدرت رنگی، استفاده از مقادیر انعکاس طیفی اندازه‌گیری شده برای یکسری نمونه رنگی است. در این روش مقادیر قدرت رنگی با کمک معادله کیوبلکا - مانک (رابطه ۲) که توسط توابع رنگ همانندی برای مشاهده کننده استاندارد 10° در هر طول موج وزن داده می‌شوند، طبق رابطه ۳ و ۴ محاسبه می‌گردد [۵].

$$\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2 \times R_\lambda} \quad (2)$$

در رابطه فوق، R_λ مقدار انعکاس اندازه‌گیری شده از یک نمونه پشت پوش و $\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda$ مقدار تابع انعکاس را نشان می‌دهند.

$$F_k = \sum_{\lambda=400}^{700} \left(\frac{K}{S}\right)_\lambda \times (\bar{x}_{10,\lambda} + \bar{y}_{10,\lambda} + \bar{z}_{10,\lambda}) \quad (3)$$

در رابطه ۳، $\bar{x}_{10,\lambda}$ ، $\bar{y}_{10,\lambda}$ ، $\bar{z}_{10,\lambda}$ مقادیر طیفی توابع رنگ همانندی برای مشاهده کننده 10° و F_k مقدار قدرت رنگی می‌باشد.

$$F_s = \frac{F_{k_2} \times c_1}{F_{k_1} \times c_2} \times 100 \quad (4)$$

در رابطه ۴، زیر نویس ۱ و ۲ به ترتیب به ماده رنگزای مرجع و تحت آزمایش اشاره دارد. به واسطه برداشت غیرخطی رنگزا توسط بستر لیفی و همچنین فرضیات موجود در نظریه کیوبلکا - مانک، ارتباط خطی بین قدرت رنگی با غلظت محدود می‌باشد که این به نوبه خود از ارزش رابطه ۴ می‌کاهد [۵،۶]. برای افزایش دقت در تعیین خصوصیت قدرت رنگی پیشنهاد شده است که مقدار F_k در محدوده‌ای از غلظت‌های کاربردی با اندازه‌گیری‌های متعدد از نقاط مختلف مطابق روابط ۵ و ۶ محاسبه گردد [۵].

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{m,\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{K}{S}\right)_{i,\lambda}}{n} \quad (5)$$

در رابطه ۵، n تعداد نقاط انتخاب شده از سطح منسوج برای اندازه‌گیری مقدار انعکاس و $\left(\frac{K}{S}\right)_{m,\lambda}$ مقدار میانگین برای تابع انعکاس برای n نقطه است.

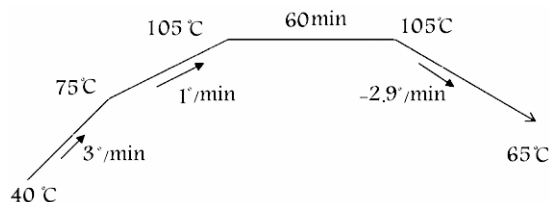
- 1- Principal component analysis (PCA)
- 2- Data analysis
- 3- Eigen analysis

۰،۳، ۰،۶، ۱، ۲، ۴ و ۶ درصد (نسبت به وزن کالا) و برای رنگزای آبی ۴۱ شامل ۰، ۰،۵، ۱، ۲، ۴ و ۶ درصد (نسبت به وزن کالا) بودند. انتخاب ناحیه متفاوت غلظت برای هر رنگزای بی دلیل بوده است. نمونه‌های رنگزا در دو شکل تجاری (به عنوان نمونه مرجع) محصول شرکت بایر آلمان (Bayer) و سنتز شده با خلوص بیش از ۹۸٪ در آزمایشگاه گروه مواد رنگزای آلی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ مورد استفاده قرار گرفت [۱۰].

۲-۲- روش کار

نمونه‌هایی با وزن ۲ گرم قبل از عملیات رنگرزی، شسته و تثبیت ابعادی شدند. عملیات رنگرزی به روش رمق‌کشی در محملی از بافر استات سدیم با pH=۵ با نسبت حجم محلول به جرم کالا (L:G) برابر ۴۰:۱ و در غلظت‌های ذکر شده صورت گرفت. شکل ۲ مراحل و منحنی عملیات رنگرزی را نشان می‌دهد [۱۰].

در این پژوهش برای رنگرزی نمونه‌ها از دستگاه رنگرزی آزمایشگاهی قابل کنترل استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر انتقال و انعکاس طیفی بترتیب از دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی UV-Visible مدل CECIL CE 9200 و دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل Color-Eye 7000A محصول GretagMacbeth استفاده گردید. کار با اسپکتروفوتومتر انعکاسی با حذف جزء آینه‌ای انعکاس و در محدوده کاری ۷۵۰-۴۰۰ نانومتر با فواصل ۱۰ نانومتری انجام گرفت. ارزیابی‌های بصری زیرکابینت نوری مدل Verivide-C.A.C 120 تحت روشنایی نور روز شبیه سازی شده (D65) و شرایطی که زاویه برخورد نور ۴۵ درجه و زاویه دید مشاهده کننده صفر درجه تنظیم شده بود (هندسه ۴۵/۴۵) انجام شد. تعداد ۵ مشاهده کننده در محدوده سنی ۲۵-۳۳ سال انتخاب شدند. نحوه انجام آزمایشات بدین ترتیب بود که یک نمونه سنتز شده به همراه یک سری نمونه تجاری (لیست شده در قسمت قبل) به مشاهده کننده عرضه می‌شد و از وی خواسته شد که با تنظیم و یکسان‌سازی عمق رنگی درک شده، نزدیکترین نمونه تجاری از مجموعه موجود را به نمونه سنتز شده انتخاب نماید. نسبت غلظت‌های بکار گرفته شده به عنوان مقدار قدرت رنگی نسبی در نظر گرفته شد. همچنین کلیه محاسبات مربوط به روش PCA، در محیط برنامه نویسی متلب انجام شد.



شکل ۲: منحنی رنگرزی مورد استفاده.

$$COV(X,Y) = \frac{\sum (X_i - \bar{X}) \times (Y_i - \bar{Y})}{n-1} \quad (7)$$

در رابطه ۷، X_i و Y_i داده‌های مجموعه و \bar{X} و \bar{Y} میانگین سری داده‌های فوق می‌باشد. مقادیر ویژه و بردار ویژه ماتریس کواریانس نیز با کمک رابطه ۸ تعریف و محاسبه می‌شوند.

$$[COV]_{m \times m} \times [\chi]_{m \times 1} = \lambda \times [\chi]_{m \times 1} \quad (8)$$

در رابطه ۸، $COV_{m \times m}$ ، $\chi_{m \times 1}$ و λ بترتیب ماتریس کواریانس، بردار ویژه و مقدار ویژه را نشان می‌دهد. برای یک ماتریس مربعی $m \times m$ ، تعداد مقادیر ویژه و بردارهای ویژه برابر m خواهد بود [۷، ۸]. مقادیر ویژه یک فضای طیفی می‌توانند به عنوان معیاری کمی برای ارزیابی قابلیت مقیاس‌پذیری^۱ آن مورد توجه قرار گیرند [۹]. برای یک تابع طیفی کاملاً مقیاس‌پذیر، ارزش نسبت بزرگترین مقدار ویژه به جمع مقادیر ویژه واحد می‌باشد. در صورت عدم پیروی تابع طیفی از یک سامانه خطی، متناسب با میزان انحراف، از ارزش بزرگترین مقدار ویژه کاسته می‌شود. با استفاده از رابطه ۹ و محاسبه درصد پراکندگی^۲ نقاط حول هر یک از بردارهای ویژه، تغییرات و میزان انحراف رفتار تابع طیفی مورد بحث مطالعه می‌گردد.

$$\text{درصد پراکندگی} = \frac{eigenvalue_i}{\sum_{i=1}^n eigenvalue_i} \times 100 \quad (9)$$

در رابطه ۹، i شمارنده مقدار ویژه انتخاب شده و n تعداد کل آنها است. با استفاده از روش آماری تحلیل اجزاء اصلی و استخراج الگوی^۳ داده‌ها امکان مطالعه فضای طیفی جهت دستیابی به ناحیه‌ای که ارتباط خطی مطلوب بین مقادیر تابع انعکاس و غلظت انتظار می‌رود، به وجود خواهد آمد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق، اطلاعات حاصل از رنگرزی کالای اکریلیکی با دو رنگزای بازیگ (کاتیونیک) زرد ۲۸ (C.I. Basic Yellow 28) و بازیگ آبی ۴۱ (C.I. Basic Blue 41) مورد استفاده قرار گرفت. غلظت‌های انتخاب شده برای رنگزای زرد ۲۸ شامل ۰، ۰،۱، ۰،۰۲، ۰،۰۵، ۰،۱ و ۰،۲۸

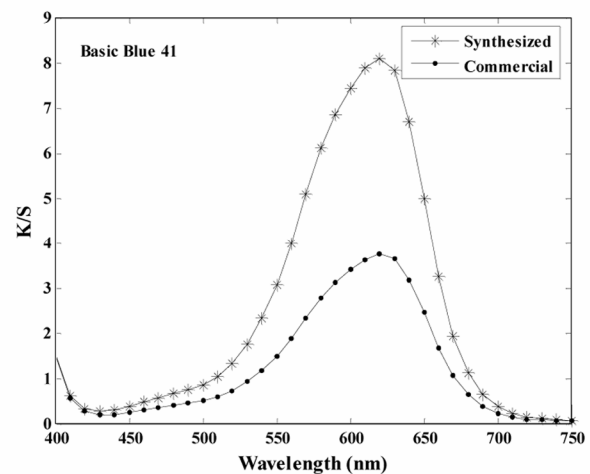
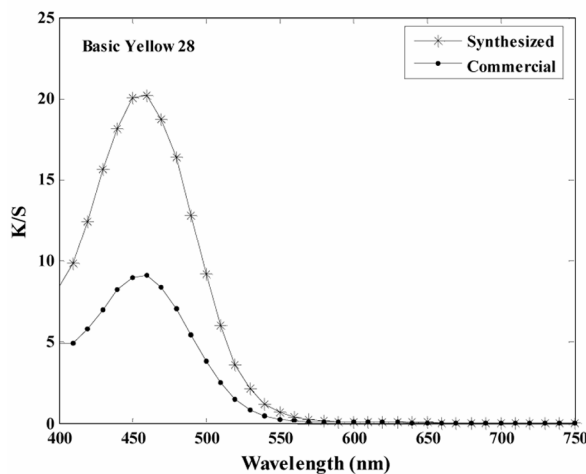
- 1- Scalability
- 2- Percent variance
- 3- Pattern

۳- نتایج و بحث

رفتار تابع انعکاس طیفی در حالت سنتز شده و تجاری برای هر دو ماده رنگزا در شکل ۳ در غلظت ۰,۱٪ رسم و با هم مقایسه شده‌اند. تشابه موجود در روند طیفی هر دو نمونه نشان می‌دهد که از رفتاری یکسان بهره می‌برند. تحت چنین شرایطی می‌توان با تغییر در عمق و قدرت رنگی، امکان همانندی منحنی‌های طیفی فوق را فراهم نمود. قدرت رنگی نسبی نمونه سنتز شده با کمک چهار روش یعنی ارزیابی بصری، جذب سنجی محلول، اندازه‌گیری مقادیر انعکاسی طیفی نمونه‌های رنگریزی شده و تحلیل اجزاء اصلی تعیین گردید که نتایج در زیر گزارش شده است.

روش ارزیابی بصری

تشابه رفتار طیفی مشاهده شده در شکل ۳، تعیین مقدار قدرت رنگی نسبی نمونه‌های سنتز شده به روش ارزیابی بصری را فراهم نمود. نتایج در جدول ۱ لیست شده است.



شکل ۳: رفتار تابع انعکاس طیفی مواد رنگزای بازیگ زرد ۲۸ و آبی ۴۱ سنتز شده و تجاری در غلظت ۰,۱٪.

جدول ۱: مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده برای دو رنگزای بازیگ سنتز شده زرد ۲۸ و آبی ۴۱ با کمک ارزیابی بصری.

قدرت رنگی نسبی (F_s)	درصد غلظت انتخاب شده توسط مشاهده کننده از نمونه تجاری در یک عمق رنگی برابر		نام رنگزا
	($C_{Commercial}$)	($C_{synthesized}$)	
۲	۰,۰۲	۰,۰۱	بازیگ زرد ۲۸
۳	۰,۳	۰,۱	
۴	۴	۱	
۲	۰,۱	۰,۰۵	بازیگ آبی ۴۱
۲	۱	۰,۵	
۲,۵	۲	۰,۸	

آزمایشگاهی دارد. از طرفی اندازه‌گیری‌های مستقیم محلول‌ها فقط در غلظت‌های کم مانند زیر ۱ گرم بر لیتر ممکن است. در مواردی هم به دلیل حضور مواد تعاونی در حمام از جمله مواد ضدکف امکان تخمین صحیح غلظت در حمام رنگرزی وجود نخواهد داشت. لذا روش‌هایی بر اساس برقراری ارتباط بین انعکاس منسوج و غلظت رنگزا در حمام رنگرزی و یا روی لیف توسعه یافته‌اند [۱۳-۱۱، ۶].

روش انعکاسی

استفاده از اطلاعات انعکاسی نمونه‌های رنگرزی شده در مراحل مختلف رنگرزی بدلیل سادگی و سرعت بالای کار، بسیار مورد توجه می‌باشد [۲۰-۱۱]. یکی از کاربردهای این اطلاعات در تعیین قدرت رنگی مواد رنگزا می‌باشد. برای کسب نتایج مطلوب‌تر، پیشنهاد شده است مقادیر قدرت رنگی در محدوده‌ای از غلظت‌های کاربردی ترجیحاً واقع در ناحیه‌ای که رفتار تابع انعکاس در برابر غلظت خطی است، تعیین شوند. برای تعیین ناحیه فوق، برای نمونه، رفتار تابع انعکاس رنگزای بازیک زرد ۲۸ سنتز شده و تجاری برحسب غلظت در λ_{max} رسم شده‌اند (شکل ۴).

روش جذب‌سنجی محلول

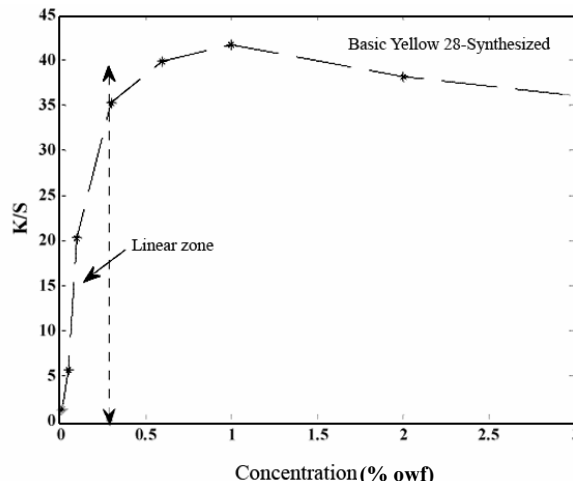
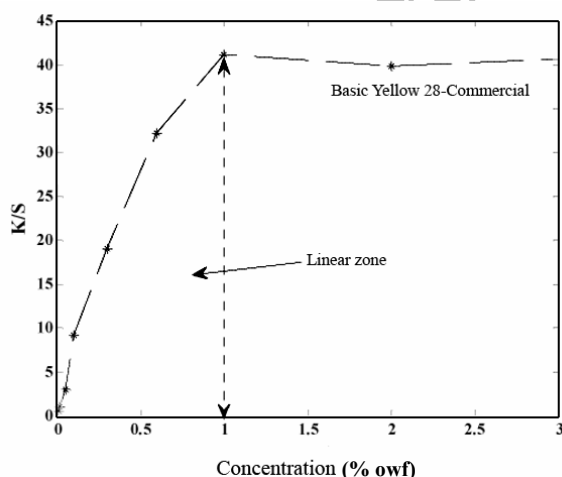
در روش جذب‌سنجی محلول، مقدار ضریب خاموشی در حداکثر جذب برای مواد رنگزای مشابه به عنوان معیاری برای مقدار قدرت رنگی در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین ضرایب خاموشی هر نمونه، یکسری منحنی‌های استاندارد (به صورت جذب بر حسب غلظت) در ۴۵۰ نانومتر برای رنگزای زرد ۲۸ و ۶۱۰ نانومتر برای رنگزای آبی ۴۱ تهیه و مقدار شیب منحنی هر یک محاسبه شد. نتایج به دست آمده برای قدرت رنگی نسبی طبق رابطه ۱ در جدول ۲ درج شده است.

نتایج جدول ۲ مقادیر قدرت رنگی برای دو ماده رنگزا در حالت سنتز شده را بیشتر از حالت تجاری نشان می‌دهند. به عبارتی برای دستیابی به یک عمق رنگی یکسان، ضروری است مقدار ماده رنگزای تجاری بیشتری با نسبت تعیین شده در جدول ۲ استفاده شود. از طرفی مقادیر قدرت رنگی پایین‌تر به دست آمده برای مواد رنگزای تجاری نشان دهنده حضور مواد غیر رنگی اعم از پرکننده‌ها می‌باشد. حضور مواد کمکی و غیر رنگی از جنبه اقتصادی و کاربردی برای ماده رنگی تولید شده حائز اهمیت هستند.

مطالعه رفتار مواد رنگزا با استفاده از اطلاعات جذب‌سنجی محلول یک فرآیند وقت‌گیر و طاقت‌فرسا بوده و نیاز به یک کار دقیق

جدول ۲: مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده برای مواد رنگزای سنتز شده با کمک روش جذب سنجی محلول.

نام رنگزا	ضریب جذب رنگزای سنتز شده ($\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ضریب جذب رنگزای تجاری ($\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	قدرت رنگی نسبی $F_s = (\epsilon_{\text{synthesized}} / \epsilon_{\text{Commercial}})_{\lambda_{\text{max}}}$
بازیک زرد ۲۸	۵۴۰۱۸	۲۵۱۳۲	۲,۱۵
بازیک آبی ۴۱	۳۶۰۷۶	۲۶۴۴۵	۱,۳۶



شکل ۴: رفتار تابع انعکاس در برابر غلظت در λ_{max} برای رنگزای بازیک زرد ۲۸ سنتز شده و تجاری.

جدول ۳: مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده برای مواد رنگزای سنتز شده با کمک روش انعکاسی در ناحیه خطی.

نام رنگزا	قدرت نسبی رنگزا ($F_s = F_{k_s} / F_{k_i}$)
بازیک زرد ۲۸	۲,۰۳
بازیک آبی ۴۱	۱,۴۷

در شکل ۴ نواحی خطی مختلف موجود برای نمونه‌های سنتزی با نمونه تجاری نشان دهنده تفاوت در قدرت رنگی آنها می‌باشد. به عبارتی برای رنگزای سنتز شده به واسطه قدرت رنگی بیشتر، ناحیه خطی محدود تر و کوچکتری حاصل شده است. در مورد رنگزای آبی ۴۱، نواحی خطی نزدیکی مشاهده گردید. با تشخیص نواحی خطی، مقدار قدرت رنگی نسبی ماده رنگزای سنتز شده در هر مورد مطابق روابط ۶-۳ محاسبه شدند (جدول ۳). نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد برای دستیابی به یک عمق رنگی برابر، غلظت رنگزای بازیک زرد ۲۸ تجاری تقریباً دو برابر نمونه سنتزی است در حالی که این برای نمونه بازیک آبی ۴۱ مقداری کمتر از ۱,۵ برابر است. نواحی غیرخطی در شکل ۴ که به واسطه عواملی از جمله برداشت غیرخطی رنگزا توسط لیف پدیدار می‌شود، نواحی غیرکاربردی برای مطالعه رفتار رنگزا محسوب می‌شود.

لذا در تعیین قدرت رنگی نسبی با کمک روش انعکاسی، انتخاب نقاط نامناسب و خارج از ناحیه خطی بواسطه کم بودن مقدار انعکاس و افزایش نسبت سیگنال به عامل اختلال^۱ و همچنین ظهور خطاهای آزمایشی، بر دقت نتایج اثر خواهد گذاشت. تحقق دستیابی به مقادیر دقیقتر برای قدرت رنگی با استفاده از اطلاعات انعکاسی در گرو تعیین ناحیه خطی صحیح بین جذب و غلظت رنگزا در حمام رنگرزی و یا روی لیف می‌باشد. در شکل ۴ امکان شناسایی ناحیه خطی با کمک رگرسیون خطی و اختصاص مقدار معینی به آماره R^2 امکان پذیر است، اگرچه در استفاده از این آماره محدودیت‌هایی در کاربرد وجود دارد. برای نمونه، در مواردی علی‌رغم حضور یک ناحیه خطی نامطلوب، رگرسیون خطی مقادیر بالایی برای R^2 را گزارش می‌دهد. علاوه بر آن به نظر می‌رسد با کمک روش تحلیل اجزاء اصلی امکان تعیین ناحیه خطی برای تابع انعکاس در برابر غلظت نیز فراهم گردد.

روش آماری تحلیل اجزاء اصلی

قبل از بررسی امکان تعیین قدرت رنگی نسبی با روش تحلیل اجزاء اصلی، تلاش شد با کمک روش فوق ناحیه خطی تابع انعکاس در برابر غلظت برای هر رنگزا شناسایی و تعیین گردد. بررسی تغییرات مقادیر درصد پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه با احتساب ارزش آن

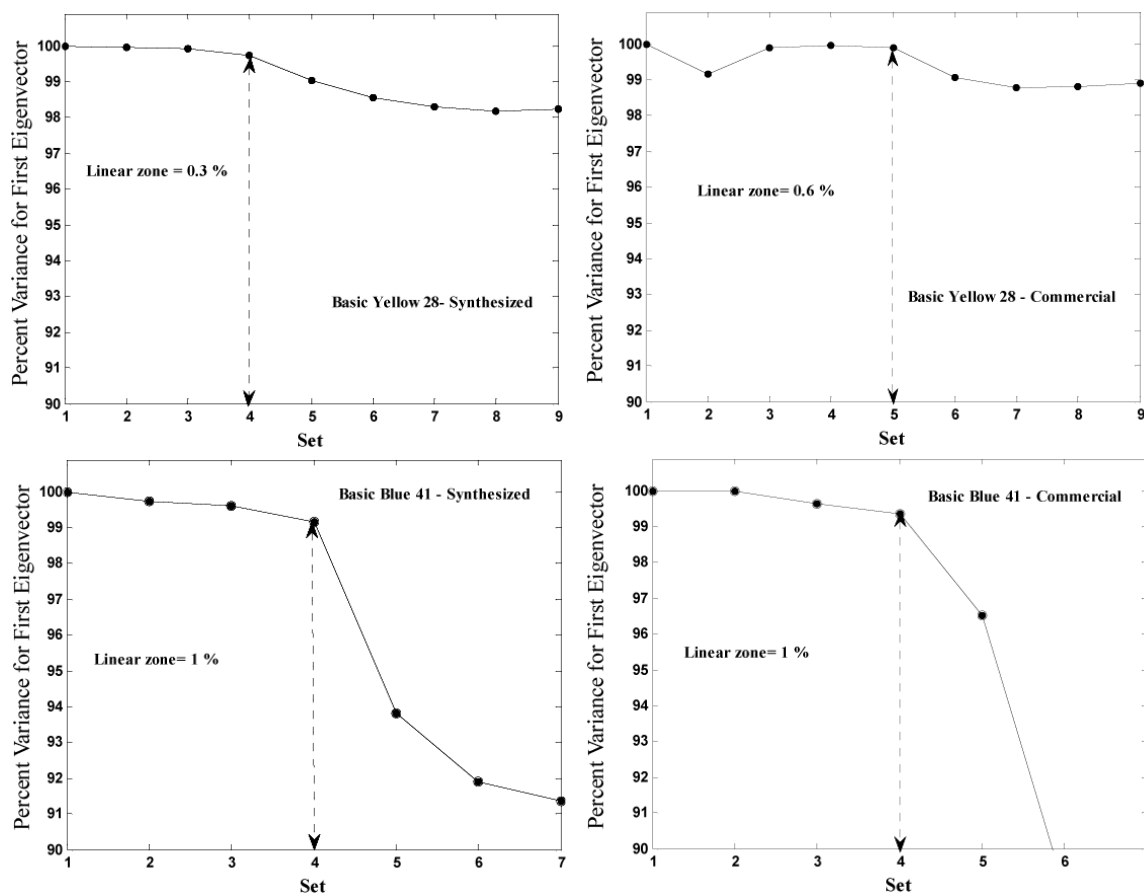
بر حسب غلظت، امکان مطالعه اثر تغییرات غلظت بر میزان مقیاس‌پذیری تابع انعکاس و انتخاب ناحیه خطی مناسب برای آن را فراهم می‌نماید. نتایج برای هر دو رنگزا در شکل ۵ نشان داده شده است. برای ترسیم شکل ۵، ابتدا دو غلظت اولیه از غلظت‌های پایین انتخاب شدند. سپس تحلیل اجزاء اصلی بر روی نقاط متشکل از مقادیر K/S های طیفی مربوط به این دو غلظت انجام گرفت و مقادیر درصد پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه برای این مجموعه اطلاعات با کمک رابطه ۹ محاسبه شد. این روند با افزایش در تعداد غلظت‌های اولیه ادامه پیدا کرد. اطلاعات مربوط به رنگزای زرد ۲۸ و شکل ۵، در جدول ۴ گزارش شده‌اند. برای رنگزای آبی ۴۱ نیز جدولی مشابه جدول ۴ با دو غلظت اولیه ۰,۰۴ و ۰,۰۵ در غالب ۷ مجموعه تنظیم شد. نواحی خطی در شکل ۵ با تنظیم یک مقدار حدی برابر ۰,۹۹ برای مقدار درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه تعیین شدند. حدی که برای آماره موجود به عنوان سقف محدوده پذیرش خطا در نظر گرفته شده است می‌تواند متناسب با سامانه رنگرزی، از محدوده رواداری مختلفی نیز برخوردار باشد. اگرچه تعریف حدود آماری بالا منجر به تعیین محدوده خطی از غلظت با دقت بسیار بالا می‌شود ولی موجب از دست رفتن دامنه‌های وسیع‌تری از غلظت می‌گردد که این می‌تواند موجب کاهش ارزش استفاده از اطلاعات انعکاسی در مطالعه رفتار رنگرزی گردد. با عنایت به بحث فوق، مقدار ۰,۹۹ انتخاب شده است [۱۴]. در یک محدوده غلظت معین، مقدار درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه برای یک تابع با رفتار خطی (مقیاس‌پذیر) همواره در بیشترین مقدار خود قرار داشته و تغییرات آن تقریباً ثابت می‌باشد. کاهش رفتار خطی تابع انعکاس با کاهش در مقدار درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه در نتیجه افزایش در مقدار غلظت قابل بررسی است. شکل ۵ نشان می‌دهد که تابع انعکاس تا ناحیه‌ای از غلظت‌های کم، به واسطه تغییرات ثابت مقدار درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه، رفتار خطی معینی را نشان می‌دهد. در شکل ۵ برای نشان دادن افزایش در غلظت، محور افقی به صورت مجموعه‌ای^۲ از غلظت‌ها با روند ذکر شده در جدول ۴ انتخاب شده است.

با افزایش در غلظت، تابع انعکاس به طور تدریجی از رفتار خطی منحرف می‌شود (شکل ۴).

این انحراف در شکل ۵ با یک کاهش زیاد در شیب منحنی قابل مشاهده است. به عبارتی با افزایش غلظت و عبور از حد ناحیه خطی، ارزش پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه کاهش یافته و به همان میزان به ارزش پراکندگی نقاط حول بردارهای ویژه دیگر افزوده می‌شود. نواحی خطی مرتبط با هر رنگزا در شکل ۵ مشخص شده است.

1- Signal to noise ratio (SNR)

2- Set



شکل ۵: تغییرات مقادیر درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه برحسب افزایش غلظت. محور افقی، مجموعه‌ای متشکل از غلظت‌ها مطابق روند ذکر شده در جدول ۴ را نشان می‌دهد.

جدول ۴: مجموعه داده‌های غلظتی انتخاب شده در بررسی تغییرات پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه با افزایش غلظت برای رنگزای زرد ۲۸.

مجموعه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱
	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲
	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵	۰,۰۵
	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱
غلظت‌های انتخاب شده	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳	۰,۳
	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶	۰,۶
	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲
	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴	۴
	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۶

جدول ۵: مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده برای ماده رنگزای زرد ۲۸ از نسبت مقادیر ویژه در ناحیه خطی.

نام رنگزا	غلظت ناحیه خطی (%)	درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه	مقدار ویژه در ناحیه خطی	قدرت رنگی نسبی (F_s)
نمونه سنتزی	۰,۳	۹۹,۷۳	۱,۶۵۵	۱,۴۹
نمونه تجاری	۰,۶	۹۹,۸۹	۱,۱۰۸۸	

جدول ۶: مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده برای ماده رنگزای آبی ۴۱ از نسبت مقادیر ویژه در ناحیه خطی.

نام رنگزا	غلظت ناحیه خطی (%)	درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه	مقدار ویژه در ناحیه خطی	قدرت رنگی نسبی (F_s)
نمونه سنتزی	۱	۹۹,۱۹	۵,۴۶۹	۱,۵
نمونه تجاری	۱	۹۹,۳۶	۳,۶۳۰	

نیستند. علت را می‌توان تفاوت در ماهیت روش‌ها (مانند روش جذب‌سنجی محلول و انعکاسی) و تأثیر مهم مقدار غلظت و عدم تعریف یک بازه مناسب از غلظت‌های به کار رفته در تعیین قدرت رنگی دانست. به نظر می‌رسد با به کارگیری روش تحلیل اجزاء اصلی همانند روش انعکاسی، تعیین حد بالای غلظت‌های ناحیه خطی و کاربردی برای تعیین قدرت رنگی نسبی یک ماده رنگزا با دقت مناسبی انجام گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، امکان تعیین و بررسی قدرت رنگی نسبی یک ماده رنگزا با بکارگیری مفاهیم اولیه روش آماری تحلیل اجزاء اصلی مطالعه شد. بررسی‌ها نشان داد که دستیابی به مقادیر مناسب و تکرار پذیر از قدرت رنگی نسبی یک ماده رنگزا در گرو تعیین ناحیه خطی تابع انعکاس در برابر غلظت است. نتایج نشان داد با بکارگیری روش تحلیل اجزاء اصلی بر روی مقادیر K/S و بررسی تغییرات مقادیر درصد پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه بر حسب غلظت، امکان مطالعه مقیاس پذیری تابع انعکاس و انتخاب ناحیه خطی مناسب برای تابع انعکاس فراهم می‌شود. در یک محدوده غلظت معین، مقدار درصد پراکندگی حول اولین بردار ویژه برای یک تابع رفتار خطی (مقیاس پذیر) همواره در بیشترین مقدار خود قرار داشته و تغییرات آن تقریباً ثابت می‌باشد. با افزایش در غلظت، تابع انعکاس بطور تدریجی از رفتار خطی منحرف می‌شود. این انحراف با یک کاهش زیاد در شیب منحنی تغییرات مقادیر درصد پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه بر حسب غلظت قابل مشاهده است. به عبارتی با افزایش غلظت و عبور از حد ناحیه خطی، ارزش پراکندگی نقاط حول اولین بردار ویژه کاهش یافته

حد بالای غلظت در ناحیه خطی برای رنگزای زرد ۲۸ تجاری دو برابر سنتزی است در صورتی که این مقدار برای رنگزای آبی ۴۱ برابر واحد می‌باشد. با توجه به نتایج شکل ۵ به نظر می‌رسد همانند K/S واحد رنگزا که در ناحیه خطی تعریف می‌شود، بتوان مشخصه‌ای از یک سامانه رنگزا - لیف در ناحیه خطی تابع انعکاس در برابر غلظت تعریف نمود. در این خصوص، بحث بررسی مقدار ویژه و تعیین نسبت مقادیر ویژه یا ارزش اولین بردار ویژه در ناحیه خطی برای رنگزای سنتز شده و تجاری به عنوان شاخصی برای مقدار قدرت رنگی نسبی پیشنهاد می‌شود (رابطه ۱۰).

$$F_s = \frac{\text{eigenvalue}_{\text{Synthesized}}}{\text{eigenvalue}_{\text{Commercial}}} \quad (10)$$

نتایج این بررسی در جدول ۵ و ۶ گزارش شده است. نتایج جدول‌های ۵ و ۶ مقدار قدرت رنگی نسبی محاسبه شده با استفاده از رابطه ۱۰ برای رنگزای زرد ۲۸ و آبی ۴۱ را به ترتیب برابر ۱,۴۹ و ۱,۵ نشان می‌دهد. مقادیر نزدیک به دست آمده برای هر دو رنگزا اتفاقی می‌باشد.

تعریف هر شاخص رنگی می‌تواند محدودیت‌های خاص خود را داشته باشد. همانگونه که K/S واحد رنگزا کمیت ثابتی نمی‌باشد و تابع عواملی مختلف است، نسبت معرفی شده در رابطه ۱۰ نیز با تغییر در شرایط نیز مقادیر متفاوتی را نشان خواهد داد. اما برای یک سامانه رنگزا - لیف و تحت شرایط معینی به عنوان یک معیاری برای مطالعه رفتار رنگزا در ناحیه خطی تابع انعکاس در برابر غلظت قابل بررسی است. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که مقادیر قدرت رنگی نسبی به دست آمده با کمک روش‌های مختلف قابل مقایسه

نیستند. علت را می توان تفاوت در ماهیت روش ها و عدم تعریف یک بازه مناسب از غلظت های بکار رفته در تعیین قدرت رنگی دانست. به عنوان نتیجه اصلی این تحقیق، بکارگیری روش تحلیل اجزاء اصلی در تعیین حد بالای غلظت های ناحیه خطی و کاربردی به همراه تخمین قدرت رنگی نسبی یک ماده رنگزا پیشنهاد گردید.

و به همان میزان به ارزش پراکندگی نقاط حول بردارهای ویژه دیگر افزوده می شود. همچنین استفاده از نسبت ارزش اولین بردار ویژه بدست آمده برای رنگزای سنتزی به تجاری در ناحیه خطی به عنوان معیاری برای کنترل و تخمین احتمالی قدرت رنگی نسبی پیشنهاد گردید. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان داد که مقادیر قدرت رنگی نسبی بدست آمده با کمک روش های مختلف قابل مقایسه

۵- مراجع

1. A. Brockes, Computer color matching: A Review of its Limitations. *AATCC*. 6(1974), 21-26.
2. T. Z. N. Sokkar, M. A. Kabeel, W. A. Ramadan, A. A. Hamza, A contribution to the study of color of fabrics. *Col. Res. Appl.* 17(1992), 219-224.
3. R. Brossman, N. Kleinemeier, M. Kraye, H. Oesch, B. Groebel, R. Kuehni, A. Leaver, Determination of relative colour strength in solutions. *J.S.D.C.* 103(1987), 38-42.
4. D. D. Faber, Color measurement principles and the textile industry: determination of the relative strength of textiles, paper and leather dyes, *AATCC Workshop*, September 19-20(2001), 73-89.
5. W. Baumann, B. Groebel, M. Kraye, H. Oesch, R. Brossman, N. Kleinemeier, A. Leaver, Determination of relative colour strength and residual colour difference by means of reflectance measurements, *J.S.D.C.* 103(1987), 100-105.
6. R. McDonald, Colour physics for industry, 2nd Ed., S.D.C. Bradford, 1997.
7. D. Tzeng, R. S. Berns, A review of principal component analysis and its applications to color technology. *Col. Res. Appl.* 30(2005), 84-98.
8. H. S. Fairman, M. H. Brill, The principal components of reflectances. *Col. Res. Appl.* 29(2004), 104-110.
9. R. S. Berns, A generic approach to color modeling. *Color Res. Appl.* 22(1997), 318-325.
10. F. Nourmohamadian, *Institute for Colorants, Paint and Coatings*, Project No. 87121912, 2008 (In Persian).
11. S. R. Shukla, S. S. Dhuri, A practical application of the Kubelka-Munk theory in polyester dyeing. *Ame. Dyest. Rep.* 81(1992), 32-52.
12. K. R. Beck, Dyebath monitoring. *AATCC Review*. 3(2003), 9-13.
13. A. H. Liddell, D. McKay, P. J. Weedall, A practical use for dyeing theory: II-dyework trials on vat dyes on cotton. *J.S.D.C.* 92(1976), 53-55.
14. M. F. Comelo, Control of dyeing processes by colour measurement. *Rev. Prog. Color.* 32(2002), 1-12.
15. M. Safi, S. H. Amirshahi, M. Amani Tehran, Analysis and extension of the concentration limitation in Kubelka-Munk model. *Amirkabir J. Sci. Tech.* 79(2008), 29-40.
16. A. Ericson, S. Posner, Relative absorbance and reflectance measurements of dye solutions and dyed fabrics. *AATCC*. 28(1996), 23-27.
17. R. McDonald, D. McKay, P. J. Weedall, The role of instrumental colour control in the optimization of dyehouse performance. *J.S.D.C.* 92(1976), 39-47.
18. J. R. Aspland. Textile dyeing and coloration, *AATCC*, 1997, 375-398.
19. A. D. Broadbent, Colorimetry, Part I: Factors involved the perception and measurement of colour. *Can. Tex. J.* (1994), 15-18.
20. A. Berger-Schunn, Practical color measurement, a primer for the beginner, a reminder for the expert. John Wiley & Sons. New York, 1994.
21. R. Convert, L. Schacher, P. Viallier, An application of the Kubelka-Munck relationship to calculate the color fastness of a fabric. *Text. Res. J.* 69(1999), 357-362.
22. N. Ahmed, D. P. Outlon, J. A. Taylor, The use of reflectance measurements in the determination of fixation of reactive dyes to cotton. *Col. Res. Appl.* 31(2006), 117-121