ارزیابی معیار قابلیت رنگرزی در تخمین قابلیت ترکیب مواد رنگزای طبیعی در حمام رنگرزی دوتایی

محمدرضا شاه‌پروری[۱]، سیامک صفاپور[۲]، کمال‌الدین قرنجیگ[۳]

چکیده

برای استحصال فام‌های رنگی متنوع در رنگرزی نخ پشمی فرش دستباف، نیاز است تا دو و یا چندین ماده رنگزا با یکدیگر ترکیب شوند. اما پیش از ترکیب مواد رنگزا، باید از سازگاری مواد رنگزا نسبت به یکدیگر اطمینان حاصل کرد. زیرا درصورت ناسازگاری مواد رنگزا، رنگ همانندی فام رنگی به شدت کاهش می‌یابد. از این‌رو پیش از ترکیب مواد رنگزا، باید سازگاری آن‌ها سنجیده شود. در این مطالعه امکان تخمین سازگاری مواد رنگزای طبیعی بر روی نخ پشمی از طریق معیار قابلیت رنگرزی ارزیابی شد. بدین منظور نخست سازگاری مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار بر روی نخ پشمی بدون دندانه از طریق روابط محاسباتی مرسوم، تعیین شد. نتایج نشان داد مقادیر سازگاری مخلوط دوتایی روناس و اسپرک برابر ۰/۹۴۰ و درجه سازگاری آن‌ها در محدوده عالی قرار دارد که نشان از قابلیت ترکیب دو ماده رنگزای مذکور در رنگرزی نخ پشمی دارد. در حالی که مقادیر سازگاری ترکیب اسپرک و روناس با پوست انار به ترتیب ۰/۵۳۹ و ۰/۵۹۸ و درجه سازگاری‌شان در محدوده ضعیف قرار دارد که نشان‌دهنده عدم ترکیب روناس و اسپرک با پوست انار دارد.

سپس به منظور تعیین قابلیت رنگرزی، نخ پشمی بدون دندانه با روناس، اسپرک و پوست انار در حمام منفرد، رنگرزی شد. نتایج نشان داد ماده رنگزای روناس و اسپرک دارای نقطه اشباع و قابلیت رنگرزی یکسانی است. اما نقطه اشباع و قابلیت رنگرزی پوست انار در مقایسه با روناس و اسپرک متفاوت است. حال با توجه به تطبیق نتایج حاصل از اندازه‌گیری این دو معیار می‌توان اذعان داشت همان‌طور که روناس و اسپرک دارای قابلیت رنگرزی مشترکی می‌باشد، از درجه سازگاری عالی برخوردار می‌باشند. در حالی که افزون بر اختلاف در مقادیر قابلیت رنگرزی روناس و اسپرک با ماده رنگزای پوست انار، از درجه سازگاری ضعیفی برخوردار است. لذا با توجه به این نتایج می‌توان از قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری در تخمین سازگاری مواد رنگزای طبیعی استفاده کرد. نیاز به توضیح است که روش تحقیق این مقاله کاربردی بوده و شیوه جمع‌آوری اطلاعات آن از نوع کتابخانه‌ای و آزمایشگاهی است.

واژه‌های کلیدی: سازگاری مواد رنگزا، قابلیت رنگرزی، مواد رنگزای طبیعی، نخ پشمی.

---

۱. دانشجوی دکتری پژوهش هنر، دانشکده هنر، دانشگاه شاهد
۲. دانشیار دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز
۳. استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

۱- مقدمه

مواد رنگزای طبیعی از دیرباز برای رنگرزی منسوجات استفاده می‌شده است. اما کاربرد کثیر مواد رنگزای طبیعی، به سبب برخورداری مزایای متعدد مواد رنگزای شیمیایی نظیر هزینه تهیه نسبتاً پایین، بازده بالا ماده رنگزا در برابر کاربرد جزیی، دچار وقفه شد. اما مطالعات اخیر نشان داده مواد رنگزای شیمیایی افزون بر مزایا از معایبی نظیر آزاد سازی مواد سرطان‌زا، ایجاد آلرژی‌های پوستی، آلایندگی و تخریب جبران ناپذیر محیط زیست برخوردار است (Santis & Moresi, ۲۰۰۷: ۱۵۱). این عامل باعث شده تا بسیاری از پژوهشگران و فعال این عرصه، پیشنهاد حذف تدریجی مواد رنگزای شیمیایی و کاربرد مجدد مواد رنگزای طبیعی را ارائه دهند. اما کاربرد فعلی مواد رنگزای طبیعی در صنایع گوناگون به خصوص رنگرزی خامه فرش دستباف به دلایلی همانند امکان رنگ‌همانندی پایین، عدم صرفه اقتصادی، وجود محدودیت‌هایی همانند بازده پایین، عدم شناخت کامل ساختار شیمیایی و فقدان وجود اطلاعات کافی رنگرزی در شرایط بهینه، مقدور نیست.

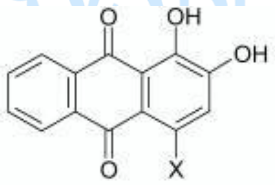
در میان معایب مذکور، استحصال فام‌های رنگی متنوع، محدودیتی است که با ترکیب مواد رنگزای طبیعی بر روی یکدیگر تشدید شده و رنگ‌همانندی آن‌ها به شدت کاهش می‌یابد. به طور کلی برای استحصال فام رنگی، رنگرزی به صورت دو و یا چند حمامه و یا به صورت یک حمامه انجام می‌شود. شیوه چند حمامه به سبب معایبی همانند افزایش زمان فرآیند رنگرزی، اتلاف انرژی و مواد اولیه، افزایش هزینه‌های عملیات رنگرزی و کاهش قابلیت باز تولید و رنگ همانندی مقرون به صرفه نمی‌باشد. از این‌رو شیوه یک حمامه با ترکیب مواد رنگزا انجام می‌شود که از مزایایی نظیر افزایش ثبات عمومی مواد رنگزای طبیعی، کاهش مقادیر مواد مصرفی، افزایش صرفه اقتصادی و رنگ همانندی را در پی دارد. اما پیش از ترکیب مواد رنگزا، لازم است تا قابلیت ترکیب مواد رنگزا که با معیار درجه سازگاری شناخته می‌شود، سنجیده شود (Samanta et al., ۲۰۰۹: ۵۶۶).

اما پیش از ترکیب مواد رنگزا، باید از قابلیت ترکیب مواد رنگزا اطمینان حاصل کرد. زیرا که در صورت عدم سازگاری مواد رنگزا، امکان رنگ‌همانندی به شدت کاهش یافته و دسترسی به یک فام رنگی مشخص غیر ممکن می‌شود. برای محاسبه درجه سازگاری مواد رنگزا می‌توان از شیوه‌های متنوعی بهره گرفت که قابلیت رنگرزی، سرعت رنگرزی، زمان نیمه رنگرزی، تغییرات غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف و ضریب نفوذ از متداول‌ترین این شیوه‌ها به شمار می‌آید (Khalili & Amirshahi, ۲۰۱۰: ۳۱۴). اما علیرغم شناسایی شیوه‌های متداول، مطالعه کمی در زمینه ارزیابی سازگاری مواد رنگزای طبیعی به انجام رسیده است. از جمله این پژوهش‌های، می‌توان به مطالعه سازگاری ماده رنگزای چوب صندل قرمز در ترکیب دوتایی با هر یک از مواد رنگزای روناس، چوب درخت اقاقیا و گل جعفری در رنگرزی الیاف کنف اشاره داشت (Samanta et al., ۲۰۰۹: ۵۶۶). در این مطالعه سازگاری بر پایه اختلاف فام، خلوص و روشنایی نمونه‌های رنگرزی، ارزیابی شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد چوب صندل قرمز به دلیل تشابه ایزوترم و خواص رنگی با روناس، از بیش‌ترین میزان سازگاری برخوردار می‌باشند. همچنین میزان سازگاری ماده رنگزای چوب صندل قرمز در حمام دو تایی با ترکیب گل جعفری و چوب درخت اقاقیا به ترتیب کاهش

یافته است که این عامل ریشه در اختلاف وزن مولکولی دارد. در مطالعه دیگری سازگاری مواد رنگزای بازی در رنگرزی الیاف آکرلیک مورد محاسبه و بررسی قرار گرفته است که در آن خواص رنگی، انعکاسی و جذب ماده رنگزا، ملاک درجه سازگاری قرار گرفته است. نتایج دو پژوهش پیشین نشان می‌دهد استفاده از شیوه محاسباتی فیزیک رنگ، روشی کاربردی در تخمین درجه سازگاری مواد رنگزا به شمار می‌آید (Salimian et al., ۲۰۱۶: ۳۳۷). در پژوهش دیگری سازگاری مورد رنگزای طبیعی قرمزدانه، پوست گردو و اسپرک بر روی نخ پشمی دندانه شده با سولفات آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. در این پژوهش از ضریب نفوذ به عنوان معیاری در تخمین ضریب نفوذ استفاده شده است. براساس نتایج این مطالعه ترکیب دو تایی مواد رنگزای اسپرک و قرمزدانه دارای درجه سازگاری بالا می‌باشد. در حالی ترکیب هر یک از مواد رنگزای مذکور با پوست گردو موجب استحصال درجه سازگاری پایین می‌شود (Shahparvari et al., ۲۰۱۸: ۱۶۶۳).

اما علیرغم مطالعه مذکور تاکنون از قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری نوین در تخمین درجه سازگاری مواد رنگزا استفاده نشده است. بدین دلیل در این مطالعه، سازگاری روناس، اسپرک و پوست انار به عنوان پرکاربرد در رنگرزی نخ پشمی از طریق قابلیت رنگرزی مورد محاسبه قرار می‌گیرد تا امکان استفاده از قابلیت رنگرزی به عنوانی معیاری در تخمین سازگاری مواد رنگزای طبیعی ارزیابی شود. بدین دلیل در این مطالعه نخست نخ پشمی با ترکیب دوتایی مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار رنگرزی و درجه سازگاری هر ترکیب محاسبه می‌شود. سپس قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزای طبیعی، از معیارهای بررسی سازگاری مواد رنگزای طبیعی به شمار می‌آید، بررسی شد.

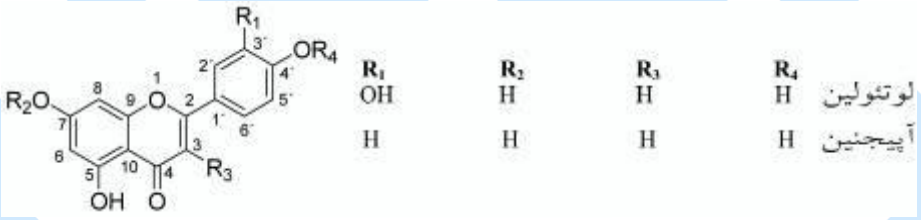
روناس از مواد رنگزای طبیعی است که برای استحصال فام رنگی قرمز و نارنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده از ریشه‌های گیاه روناس، با نام علمی روبیا تینکتروم[1] بدست می‌آید (Sadeghi-Kiakhani, ۲۰۱۵: ۲۳۶۳).در ریشه گیاه مذکور ۲۳ ماده رنگزا آلی برپایه آنتراکینون حاوی گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل یافت شده است که مهم‌ترین و بیش‌ترین مقدار به آلیزارین[2] و پورپورین[3] تعلق دارد (Zhang et al., ۲۰۰۸: ۱۰۹۹). آلیزارین با فرمول بسته $C_{۱۴}H_{۸}O_{۴}$ از وزن مولکولی ۲۴۰ گرم بر مول و پورپورین با فرمول $C_{۱۴}H_{۸}O_{۵}$ از وزن مولکولی ۲۵۶ گرم بر مول برخوردار می‌باشند. از این‌رو وزن مولکولی ماده رنگزای روناس از مجموع وزن مولکولی دو ماده رنگزای آلیزارین و پورپورین محاسبه می‌شود (Farizadeh et al., ۲۰۰۹: ۳۸۰۵).



شکل ۱: ساختار شیمیایی آلیزارین (X=H) و پورپورین (X=OH) (مأخذ:Sadeghi-Kiakhani, ۲۰۱۵)

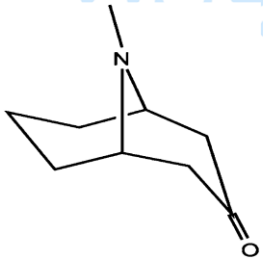
اسپرک از دیگر مواد رنگزای پرکاربرد در رنگرزی الیاف پشم است که علاوه بر فام رنگی زرد، برای تولید انواع فام رنگی همانند نارنجی و سبز با سایر مواد رنگزا در رنگرزی خامه فرش دستباف مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده رنگزا از گیاهی با نام انگلیسی وِلد[۴] و گیاه شناسی رِزِدا لوتئولا بدست می‌آید. این رنگزا در راهنمای رنگی با عنوان رنگزای طبیعی زرد ۲ و شماره ۷۵۵۹۰ و ۷۵۵۸۰ شناخته می‌شود (منتظر و همکاران، ۱۳۸۸: ۱۰۴).

اصلی‌ترین ماده رنگزا موجود در اسپرک لوتئولین[۵] با فرمول بسته $C_{15}H_{10}O_6$ و آپیجنین با فرمول بسته $C_{15}H_{10}O_5$ می‌باشد (Cerrato et al., ۲۰۰۲: ۱۱۸۹) که مجموع وزن مولکولی این ماده رنگزا ۴۴۸ گرم بر مول است (Zhang & Laursen, ۲۰۰۹: ۱۱۳). تصویر ۳ ساختار شیمیایی دو ماده رنگزای لوتئولین و آپیجنین را نشان می‌دهد.



شکل ۲: ساختار شیمیایی لوتئولین و آپیجنین (مأخذ: Moiteiro, ۲۰۰۸)

ماده رنگزای پوست انار از میوه درختی با همین اسم به دست می‌آید که با نام لاتین پونیکا-گرنتوم[۶] شناخته می‌شود. از پوست انار برای استحصال فام رنگی زرد در رنگرزی نخ پشمی، پنبه‌ای و ابریشمی استفاده می‌شود. عامل رنگی پوست انار ان. متیل گراناتونین[۷] است که به شکل آلکالوییدی در تمامی پوست این میوه یافت می‌شود(Kasiri & Safapour, ۲۰۱۳, ۲۳۷). این ماده رنگزا از وزن تقریبی ۱۵۳ گرم بر مول برخوردار است. علاوه بر این ماده، پوست انار دارای مقادیر زیادی مواد گلوکزیدی متصل به رنگزا و تانن از نوع اسید تانیک، اِلاژیک اسید و پونیکوتانیک اسید است. این عامل سبب افزایش وزن ماده رنگزا موجود در پوست انار شده و در نتیجه باعث کاهش سرعت رنگرزی آن می‌شود. اما به دلیل ثبات بالای این رنگزا، نیازی به کاربرد دندانه در رنگرزی وجود ندارد (شاه‌مرادی، ۱۳۸۹: ۱۱۳).



شکل ۳: ساختار شیمیایی ان. متیل گراناتونین(Adeel et al, ۲۰۰۰: ۳۴۹۴)

۲- مواد مصرفی

در این مطالعه از نخ پشمی کاربردی در فرش ۵۰ رج تبریز، تولید شرکت ایران مرینوس استفاده شد. همچنین مواد رنگرزی روناس، اسپرک و پوست انار از فروشندگان مواد رنگزا در تبریز، اتانول و متانول تولید شرکت مرک آلمان برای استخراج مواد رنگزا و اسید استیک برای تنظیم pH حمام رنگرزی تهیه شد.

برای استخراج مواد رنگزا از دستگاه همزن مغناطیسی شرکت Alpha silver مدل BL۲۱۰S و برای جداسازی مواد رنگزای استخراج شده از حلال، دستگاه تبخیرساز چرخشی[۸] شرکت IKA مدل RV۰۶ استفاده شد. همچنین آون MesDan LAB برای تبخیر کامل حلال و خشک کردن عصاره تغلیظ شده ماده رنگزا استفاده شد. رنگرزی با استفاده از ماشین رنگرزی تحت فشار HSD-II انجام شد. برای محاسبه طول موج ماکزیمم محلول رنگی و غلظت ماده رنگزا موجود در پساب رنگرزی از اسپکتروفتومتر عبوری دو پرتوی Spectronic Helios Alpha استفاده شد. قدرت رنگی نخ پشمی با دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی Color Eye XTH, X-Rite Inc. ساخت آمریکا تحت نور D۶۵ و مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه اندازه گیری شد.

۳- آزمایش‌ها

۳-۱-استخراج مواد رنگزا

برای استخراج ماده رنگزای روناس، یک گرم از پودر ماده رنگزا به پنجاه میلی لیتر حلال آب و اتانول به نسبت ۱: ۱ افزوده شد. استخراج رنگزا در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴ ساعت با هم زدن محلول (همزن مغناطیسی) با دور ملایم انجام شد. سپس، عصاره ماده رنگزا به وسیله کاغذ صافی فیلتر شد. عصاره حاصل توسط تبخیر ساز چرخشی تحت خلأ تغلیظ شد. ماده تغلیظ شده در آون با دمای ۶۰°C به طور کامل خشک گردید (قرنجیگ، ۱۳۹۰). وزن پودر بدست آمده برابر ۰/۵۰ گرم به ازای هر گرم پودر گیاهی ریشه روناس بود.

برای استخراج ماده رنگزای اسپرک از تحقیق سراتو و همکاران (۲۰۰۲: ۱۱۸۹- ۱۱۹۹) استفاده شد. بر مبنای این تحقیق از متانول خالص به عنوان حلال ماده رنگزا استفاده شد. فرآیند استخراج در دمای ۳۰°C به مدت ۱۶ ساعت با نسبت ۴۰: ۱ به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. در پایان، عصاره بدست آمده توسط کاغذ صافی فیلتر شد. سپس عصاره حاصل توسط تبخیر ساز چرخشی تحت خلأ تغلیظ شد. سپس ماده رنگزای غلیظ شده در آون با دمای ۶۰°C قرار گرفت. وزن پودر بدست آمده برابر ۰/۲۸ گرم به ازای هر گرم پودر گیاهی اسپرک بوده است.

برای استخراج ماده رنگزا موجود در پوست انار، یک گرم پود ماده رنگزا در سی میلی‌لیتر افزوده شد و استخراج در مدت ۲۴ ساعت و دمای ۴۰°C به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. سپس عصاره بدست آمده توسط کاغذ صافی فیلتر و سپس عصاره ماده رنگزا در دستگاه تبخیر ساز چرخشی تحت خلأ قرار گرفت. در پایان، ماده تغلیظ شده رنگزا در دستگاه آون با دمای

۶۰°C قرار گرفت (شاه‌مرادی، ۱۳۸۹). وزن پودر بدست آمده از این روش برابر ۰/۳۲ گرم به ازای هر گرم پودر گیاهی ریشه پوست انار بوده است.

۲-۳-آماده سازی نخ پشمی

برای رنگرزی نخ پشمی نیاز است تا واکس، مواد چربی و زائد از سطح الیاف پشم زدوده شود. بدین منظور نخ پشمی مصرفی در این پروژه با صابون غیر یونی شستشو داده شد. برای انجام این عملیات حمامی با L:R:۱:۴۰ حاوی صابون غیر یونی با غلظت ۵ گرم بر لیتر تهیه شد. شستشوی کلاف‌های پشمی در دمای ۶۰°C و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس، کلاف‌های پشمی از حمام خارج، آبکشی و در دمای محیط خشک شد.

۳-۳- رنگرزی مخلوط دوتایی

به منظور تعیین درجه سازگاری، رنگرزی نخ پشمی با ترکیب دو تایی روناس: اسپرک، روناس: پوست انار و اسپرک: پوست انار در نسبت برابر انجام شد. برای انجام رنگرزی با مقادیر برابر (۱: ۱) از ۲۰٪ ماده رنگزا نسبت به وزن نخ پشمی استفاده شد. برای انجام رنگرزی حمامی با L:R:۱:۴۰ فراهم و از اسید استیک برای تنظیم pH=۵ استفاده شد. رنگرزی کالای پشمی مطابق شکل ۵ و به شرح شیوه فوق انجام شد. پس از انجام رنگرزی، مقادیر درجه سازگاری مواد رنگزا از طریق پیشنهادی آترتون و همکاران[۹] (۱۹۵۸) براساس رابطه ۱ تعیین شد.

رابطه ۱

$$\log \frac{C_{1,S}(t)}{C_{1,S}(0)} = K \log \frac{C_{2,S}(t)}{C_{2,S}(0)}$$

در این رابطه C_i (۰) و C_i (t) به ترتیب بیانگر غلظت ماده رنگزا موجود در حمام، پیش و پس از رنگرزی برای هر یک از مواد است. همچنین K که مقادیری مابین صفر و یک می‌باشد و در جدول ۱ تشریح شده است، به ترتیب بیانگر ناسازگاری و سازگاری کامل مواد رنگزا خواهد بود. براساس این رابطه، ترکیب مواد رنگزایی که دارای درجه سازگاری برابر خوب تا عالی باشد، از قابلیت ترکیب برخوردار می‌باشند. در حالی که مواد رنگزایی که درجه سازگاری آن‌ها ناسازگار تا ضعیف است، قابلیت ترکیب و رنگرزی در حمام مخلوط را ندارند. همچنین انجام رنگرزی یک حمامه برای ترکیب مواد رنگزا با درجه سازگاری متوسط به دلیل احتمال تغییر فام رنگی بر اثر تکرار دفعات رنگرزی توصیه نمی‌شود.

جدول ۱: مقادیر و میزان درجه سازگاری مواد رنگزا (Shahparvari, et al, ۲۰۱۸: ۱۶۶۵)

مقادیر سازگاری (K)	۱-۰/۹	۰/۹-۰/۸	۰/۸-۰/۷	۰/۷-۰/۶	۰/۶-۰/۵	زیر ۰/۵	۰
درجه سازگاری	عالی	خیلی خوب	خوب	متوسط	ضعیف	خیلی ضعیف	ناسازگار

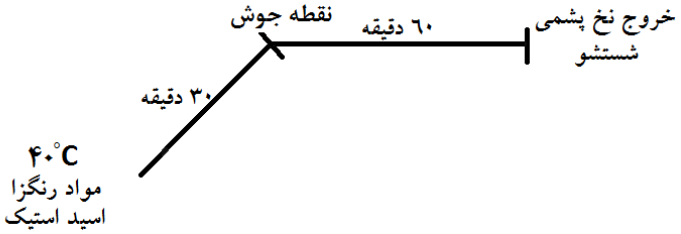
نیاز به توضیح است که برای تخمین غلظت مواد رنگزا، از رابطه ۲ استفاده شد. E بیان‌گر میزان رمق کشی نهایی (درصد)، A_1 میزان جذب حمام رنگرزی اولیه (بدون انجام رنگرزی) ، A_2 مقادیر جذب پساب رنگرزی و A_3 میزان جذب مواد رنگزای موجود در حمام شستشو نخ پشمی پس از رنگرزی است. از آنجایی که در فرآیند رنگرزی، پدیده جذب سطحی رخ می‌دهد و پس از شستشوی اولیه از سطح لیف خارج می‌شود. برای تعیین مقدار صحیح رمق کشی، نخ‌های رنگرزی شده به وسیله آب مقطر شستشو داده و پس از خروج کامل مواد رنگزای سطحی تعیین شد. سپس مقادیر آن بر جذب موجود پساب رنگرزی افزوده و از حمام اولیه کسر گردید. نیاز به توضیح است بیش‌ترین طول موج جذب نمونه‌های رنگرزی شده با ماده رنگزای اسپرک، روناس و پوست انار به ترتیب در طول موج‌های ۳۹۰، ۴۱۰ و ۳۶۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

رابطه ۲

$$\%E = \frac{A_1 - (A_2 + A_3)}{A_1} \times 100$$

۳-۴- بررسی قابلیت رنگرزی

به منظور بررسی قابلیت رنگرزی نخ پشمی، رنگرزی با هر یک از مواد رنگزا در غلظت‌های متفاوت ۱۰٪، ۲۰٪، ۴۰٪، ۶۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪ (نسبت به وزن کالا) انجام شد. حمامی با L:R:۱:۴۰ و pH=۵ فراهم و رنگرزی براساس شکل ۴ انجام شد. بدین ترتیب پس از رسیدن دمای حمام رنگرزی به ۴۰°C، نخ پشمی داخل حمام قرار گرفت و دمای حمام رنگرزی افزایش یافت تا طی مدت زمان ۳۰ دقیقه به نقطه جوش رسد. با رسیدن دمای حمام به این نقطه، رنگرزی با ثابت نگاه داشتن شرایط به مدت ۶۰ دقیقه ادامه یافت. پس از گذشت مدت زمان مذکور، نخ پشمی از حمام رنگرزی خارج و به منظور خروج مواد رنگزای سطحی و جذب نشده به طور کامل شستشو داده و در دمای محیط خشک شد.



شکل ۴:گراف رنگرزی با مواد رنگزا

به منظور محاسبه قابلیت رنگرزی، قدرت رنگی[۱۰] نخ‌های پشمی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی MiniScan Ez ساخت شرکت Hunter Lab و رابطه ۳ محاسبه شد. در این رابطه K ضریب جذب، S ضریب انتشار و R کمترین میزان انعکاس هر نمونه (بیشترین مقدار جذب) در محدوده طول موج مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر است.

رابطه ۳

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

۴-نتایج و بحث

۴-۱- محاسبه سازگاری مواد رنگزا

کاربرد دو ماده رنگزا در یک حمام امکان تغییر در سرعت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا را فراهم می‌کند. اما در اصول سازگاری مواد رنگزا در حمام رنگرزی به عوامل مشترکی همانند وزن مولکولی، سرعت رنگرزی مواد رنگزا در حمام منفرد و رمق کشی و نقطه اشباع مشابه تعیین کننده مقادیر سازگاری بستگی دارد.

به منظور محاسبه کمی درجه سازگاری مواد رنگزا، رنگرزی نخ پشمی در حمام مخلوط دو تایی انجام شد. سپس میزان سازگاری مواد رنگزا از طریق رابطه ۱ محاسبه شد و نتایج در جدول ۲ درج شد. براساس نتایج مندرج در جدول، ترکیب دوتایی مواد رنگزای روناس و اسپرک، دارای مقادیر سازگاری ۰/۹۴۰ است که نشان از درجه سازگاری عالی و در نهایت سازگاری ترکیب این دو ماده رنگزا دارد. استحصال این نتیجه ریشه در وزن مولکولی و ضریب نفوذ مشابه، در نتیجه جذب مشابه دو ماده رنگزای روناس و اسپرک دارد که از مهم‌ترین مولفه‌های سازگاری به شمار می‌آید. اما علیرغم این مخلوط، ترکیب پوست انار با هر یک از مواد رنگزای روناس و اسپرک، منجر به بروز درجه سازگاری ضعیف شده است. کاهش درجه سازگاری این مخلوط به دلیل وجود مواد تاننی در پوست انار است که باعث تبدیل آن به یک درشت مولکول شده و در نتیجه باعث افزایش وزن، کاهش سرعت رنگرزی و سرعت نفوذ درون نخ پشم می‌شود. این عامل باعث می‌شود تا ترکیب پوست انار با هر یک از دو ماده رنگزای روناس و اسپرک به سبب اختلاف بالا در سرعت جذب و نفوذ در الیاف موجب بروز ناسازگاری می‌شود.

مقایسه این نتیجه با نتایج حاصل از مطالعات پیشین بر روی مواد رنگزای طبیعی، نشان از ناسازگاری مواد رنگزا پوست گردو و یا چوب درخت اقاقیا در ترکیب با سایر مواد رنگزا نظیر اسپرک و گل جعفری دارد. طبق بررسی‌های انجام شده عامل ایجاد ناسازگاری به وجود درشت مولکول‌های تاننی در این مواد رنگزا نسبت داده شده که وزن مولکولی بزرگ و اختلاف در سرعت رنگرزی به عنوان عاملی، ناسازگاری را به همراه دارد (Samanta et al., ۲۰۰۹: ۵۷۹, Shahparvari , et al , ۲۰۱۸: ۱۶۶۵).

اما افزون بر نتیجه ترکیب اسپرک و پوست انار، همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است مقادیر سازگاری ترکیب روناس و پوست انار در مقایسه به ترکیب روناس و اسپرک افزایش یافته است. اگرچه این افزایش بسیار جزیی بوده و تغییر در درجه سازگاری پدید نیاورده است، با این‌حال در پی افزایش وزن مولکولی ماده رنگزای روناس، مقادیر سازگاری ترکیب مخلوط روناس و پوست انار کمی افزایش یافته است. با این‌حال درجه سازگاری در محدوده ضعیف قرار داشته و نشان می‌دهد امکان ترکیب روناس و پوست انار به سبب برخورداری از درجه سازگاری ضعیف وجود ندارد.

جدول ۲: ترکیب مواد رنگزا، نوع نخ پشمی و مقادیر سازگاری در غلظت‌های متفاوت ترکیب مواد رنگزا

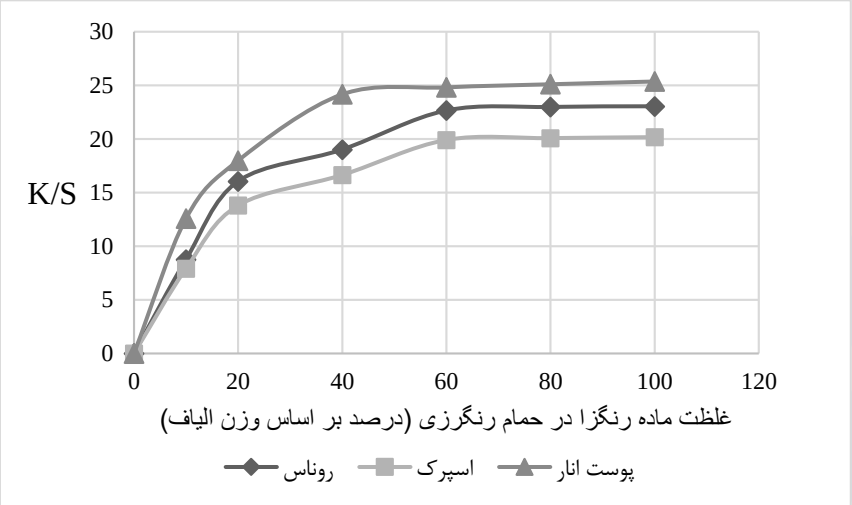
ترکیب مواد رنگزا	مقادیر سازگاری	درجه سازگاری
روناس: اسپرک	۰/۹۴۰	عالی
پوست انار: روناس	۰/۵۹۸	ضعیف
پوست انار: اسپرک	۰/۵۳۹	ضعیف

به طور کلی نتایج محاسبات فوق نشان می‌دهد دو ماده رنگزا روناس و اسپرک به دلیل وجود سازگاری مناسب، قابلیت ترکیب در یک حمام رنگرزی را دارند. زیرا که درجه سازگاری در محدوده عالی بوده و مقادیر سازگاری نزدیک به ۱ می‌باشد. در حالی که امکان ترکیب رنگزای پوست انار با روناس و اسپرک وجود ندارد که این عامل به اختلاف در ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ مواد رنگزا ارتباط دارد. بدین دلیل می‌توان نتیجه گرفت برای تولید یک فام رنگی، می‌توان مواد رنگزای روناس و اسپرک را با یکدیگر مخلوط کرده و رنگرزی به شیوه یک حمامه انجام شود. در صورتی که برای انجام رنگرزی با مخلوطی که در آن پوست انار استفاده می‌شود، باید از شیوه رنگرزی دو حمامه استفاده شود تا خللی در استحصال فام رنگی و رنگ‌همانندی ایجاد نشود.

۴-۲- بررسی قابلیت رنگرزی

پس از تعیین درجه سازگاری مواد رنگزا و ارزیابی استفاده از قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری در تخمین سازگاری مواد رنگزا، رنگرزی نخ پشمی با هر یک از مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار در حمام رنگرزی منفرد انجام و نتایج حاصل از محاسبه قابلیت رنگرزی مواد رنگزای در شکل ۵ نشان داده شد. براساس نتایج این شکل با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی، مقادیر قدرت رنگی نیز افزایش یافته است. اما با افزایش تدریجی غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی به مرور از شدت جذب ماده رنگزا کاسته و به صورت بسیار جزیی ادامه یافته است که نشان از ایجاد حالت اشباع نخ پشمی دارد. بروز این حالت در رنگرزی به سبب اشغال مکان‌ها و نقاط جاذب الیاف پشم است که در اثر آن پس از گذشت غلظت مشخصی از ماده رنگزا، جذب کاملاً

متوقف و یا به صورت جزیی ادامه می‌یابد (Bishop, ۱۹۹۵: ۱۱۲). حال این رفتار در نمودار قابلیت رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای روناس صادق است. همان‌طور که در شکل ۵ قابل مشاهده است مقادیر جذب روناس بر روی نخ پشمی تا محدوده ۶۰٪ وزن ماده رنگزا نسبت به وزن نخ پشمی افزایش یافته است. پس از این محدوده، افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی بی‌فایده بوده و تأثیری بر میزان جذب بر روی نخ پشمی نداشته و به صورت ثابتی ادامه یافته است. این پدیده در اثر اشغال گروه‌های فعال الیاف پشم و در نتیجه توقف جذب ماده رنگزا توسط الیاف رخ می‌دهد (Kuffner & Popesco, ۲۰۱۲: ۷۶). لذا با توجه به این شکل می‌توان اظهار داشت نقطه اشباع ماده رنگزای روناس در رنگرزی نخ پشمی ۶۰٪ است.



شکل ۵: قابلیت رنگرزی نخ پشمی رنگرزی شده با مواد رنگزای طبیعی روناس، اسپرک و پوست انار

قابلیت رنگرزی ماده رنگزای اسپرک اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۵ درج شد. براساس شکل ۵ افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی تا میزان ۶۰٪ نسبت به وزن نخ پشمی با افزایش مقادیر قدرت رنگی همراه است. اما پس از آن، منحنی قابلیت رنگرزی روندی یکنواخت داشته است. از این‌رو غلظت ۶۰٪ ماده رنگزای اسپرک در حمام رنگرزی را می‌توان نقطه اشباع رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای اسپرک به شمار آورد. همان‌طور که در شکل ۵ قابل مشاهده است، نقاط اشباع دو ماده رنگزای اسپرک و روناس مشابه و مشترک است. دلیل این تشابه را می‌توان وزن مولکولی مشابه دو ماده رنگزا به شمار آورد. زیرا تشابه وزن مولکولی باعث اشغال نقاط جاذب الیاف پشم شده و در نتیجه اشباع الیاف در یک نقطه مشترک اتفاق افتاده است (خسروی و همکاران، ۱۳۸۹: ۱۱۲). بدین دلیل اشباع دو ماده رنگزای روناس و اسپرک مشابه بوده و نقطه ۶۰٪ است.

علاوه بر دو رنگزای فوق، نخ پشمی با ماده رنگزای پوست انار در غلظت‌های متفاوت رنگرزی و در شکل ۵ درج شد. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی تا میزان ۴۰٪ ماد ه رنگزا نسبت به وزن الیاف موجب افزایش جذب و غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف پشمی شده است. اما پس از این میزان جذب ماده رنگزا بر روی الیاف به تدریج و به صورت بسیار

جزیی ادامه یافته است. از این‌رو می‌توان اذعان داشت محدوده ۴۰٪، نقطه اشباع رنگرزی ماده رنگزای پوست انار در رنگرزی نخ پشمی می‌باشد.

مقایسه نتایج نموداری قابلیت رنگرزی پوست انار با دو ماده روناس و اسپرک نشان می‌دهد، پوست انار در رنگرزی نخ پشمی از با نقطه اشباع پایین‌تری برخوردار است و رنگرزی با حجم کم‌تری از این ماده رنگزا باید انجام شود. این نتیجه را می‌توان به وزن مولکولی بالای ناشی از وجود مواد گلوکزیدی و تاننی متصل به عامل رنگزا موجود در پوست انار نسبت داد که باعث شکل‌گیری یک درشت مولکول شده و در نتیجه اشغال مکان‌های جاذب الیاف با سرعت بیش‌تر و حجم کم‌تری از پوست انار اتفاق می‌افتد. در نتیجه نقطه اشباع پوست انار در مقایسه با دو ماده رنگزای روناس و اسپرک پایین‌تر می‌باشد (Julkunen-tutto & Haggman, ۲۰۰۹: ۲۱۱).

افزون بر نقاط اشباع و رفتار رنگرزی هر یک از مواد رنگزای مذکور، مقایسه مقادیر جذب روناس، اسپرک و پوست انار بر روی نخ پشمی نشان می‌دهد، ماده رنگزای پوست انار با مقدار بیش‌تری در مقایسه با سایر مواد رنگزا جذب شده و در نتیجه قدرت رنگی نخ پشمی حاصل از رنگرزی با پوست انار (قدرت رنگی= ۲۵) بیش‌تر از روناس (قدرت رنگی= ۲۳) و اسپرک (قدرت رنگی= ۲۰) است. افزایش مقدار جذب ماده رنگزای پوست انار بر روی نخ پشمی به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در تانن‌ها است. این عامل باعث افزایش تمایل ذاتی ماده رنگزا برای نفوذ در نخ پشمی شده و در نتیجه جذب با مقدار بیش‌تر در مقایسه با روناس و اسپرک اتفاق افتاده است. در میان سه ماده رنگزای مورد بررسی، اسپرک، کم‌ترین میزان جذب ماده رنگزا را داشته است. دلیل این نتیجه تمایل ذاتی پایین ماده رنگزای اسپرک در مقایسه با پوست انار و روناس است که ناشی از وجود گروه‌های پایین کربوکسیل این ماده رنگزا است (Farizadeh et al., ۲۰۰۹: ٤١٠).

نتایج فوق نشان می‌دهد دو ماده رنگزای روناس و اسپرک دارای رفتار مشابهی در میزان جذب و قابلیت رنگرزی نخ پشمی می‌باشد. این عامل را می‌توان به وزن مولکولی و ساختار شیمیایی مشابه دو ماده رنگزا نسبت داد که باعث می‌شود تا دارای نقاط اشباع برابری بر روی الیاف پشمی باشند. حال با توجه به آن که وجود تشابه در نقطه ایجاد حالت اشباع و قابلیت رنگرزی مواد رنگزا از شیوه‌های تخمین و اصول اولیه سازگاری دو ماده رنگزا در مقایسه با یکدیگر به شمار می‌آید، انتظار می‌رود ترکیب دوتایی هر یک از مواد رنگزای روناس و اسپرک به سبب برخورداری از وزن مولکولی و قابلیت رنگرزی مشابه از سازگاری نسبی با یکدیگر برخوردار باشند. این در حالی است که نمودار قابلیت رنگرزی و نقطه اشباع رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای پوست انار به سبب وزن مولکولی بالا، بزرگی ساختارهای مولکولی مواد تاننی و اشباع سریع مکان‌های جاذب نخ پشمی، در مقایسه با نمودار مواد رنگزای روناس و اسپرک متفاوت است.

تطبیق نتایج حاصل از محاسبه سازگاری مواد رنگزا از طریق رنگرزی نخ پشمی با مواد رنگزا (جدول ۲) با تعیین نمودار قابلیت رنگرزی نخ پشمی رنگرزی شده با مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار (شکل ۵) نشان می‌دهد نتایج با یکدیگر

همپوشانی کامل دارد. همان طور که نتایج مندرج در جدول ۲ نشان می‌دهد ترکیب روناس و اسپرک با یکدیگر سازگار بوده و از درجه سازگاری عالی برخوردار می‌باشد. این در حالی است که براساس شکل ۵ نمودار قابلیت رنگرزی نخ پشمی با دو ماده رنگزای روناس و اسپرک مشابه بوده و دارای نقطه اشباع یکسانی می‌باشد. چنین نتیجه‌ای در زمینه رنگرزی نخ پشمی با ترکیب مواد رنگزای روناس و اسپرک با پوست انار صادق است. بدین ترتیب که دو ترکیب روناس و پوست انار و اسپرک و پوست انار به ترتیب منجر به استحصال مقادیر سازگاری ۰/۵۳۹ و ۰/۵۹۸ می‌شود که هر دو در محدوده درجه سازگاری ضعیف قرار دارد و نشان از عدم امکان ترکیب این مواد رنگزا با یکدیگر دارد. حال نمودار قابلیت رنگرزی سه ماده رنگزا نشان می‌دهد که روناس، اسپرک و پوست انار هر یک از قابلیت رنگرزی و اشباع متفاوتی برخوردار بوده و اشباع هر یک به ترتیب در نقطه ۶۰٪، ۶۰٪ و ۴۰٪ بروز می‌کند؛ لذا این عامل نشان می‌دهد قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزای روناس و اسپرک با پوست انار متفاوت بوده و از اختلاف برخوردار می‌باشد. این نتیجه با نتایج ناشی از محاسبه درجه سازگاری (مندرج در جدل ۲) صادق است. بدین ترتیب، همان طور که ترکیب روناس و اسپرک با ماده رنگزای پوست انار از اختلاف در مقادیر قابلیت رنگرزی و نقطه اشباع برخوردار می‌باشند، دارای درجه سازگاری ضعیفی بوده و امکان ترکیب این مواد رنگزا با یکدیگر وجود ندارد.

حال با توجه به همپوشانی و یکسانی نتایج ناشی از محاسبه درجه سازگاری و قابلیت رنگرزی مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار می‌توان اذعان داشت، قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری نوین قابل کاربرد در تخمین و محاسبه درجه سازگاری مواد رنگزای طبیعی می‌باشد. استفاده از قابلیت رنگرزی جهت تخمین سازگاری مواد رنگزا از مزایایی متعددی برخوردار است که از این جمله می‌توان به انجام رنگرزی با یک ماده رنگزا و به صورت منفرد، قابلیت پیش‌بینی سازگاری مواد رنگزا، عدم نیاز به ترکیب دو و یا چند ماده رنگزا با یکدیگر، صرفه اقتصادی و جلوگیری از اتلاف زمان اشاره داشت.

نتیجه‌گیری

برای افزایش تنوع فام رنگی در فرایند رنگرزی از ترکیب دو و یا چند ماده رنگزا استفاده می‌شود. بنابر مباحث نظری رنگرزی، ترکیب مواد رنگزا باید تنها در صورتی انجام شود که سرعت جذب مواد رنگزا با یکدیگر برابر و یکسان باشد. زیرا در صورت ترکیب مواد رنگزایی که دارای سرعت جذب متفاوت می‌باشند، امکان استحصال فام رنگی ثابت و رنگ‌همانندی به شدت کاهش می‌یابد. بدین دلیل پیش از ترکیب مواد رنگزا باید به ملاکی با عنوان درجه سازگاری مواد رنگزا توجه داشت. تاکنون شیوه‌های متفاوتی برای محاسبه درجه سازگاری ارائه شده که عمدتاً در زمینه مواد رنگزای شیمیایی استفاده شده است. در این مطالعه امکان کاربرد قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری در تخمین درجه سازگاری مواد رنگزای طبیعی مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. بدین دلیل در این مطالعه نخست سازگاری مواد رنگزای روناس، اسپرک و پوست انار از طریق روابط گوناگون محاسبه

شد. نتایج نشان داد دو ماده رنگزای روناس و اسپرک از درجه سازگاری عالی برخوردار می‌باشند. در حالی که ترکیب پوست انار با دو ماده رنگزای روناس و اسپرک موجب استحصال سازگاری ضعیفی می‌شود که نشان از ناسازگاری دارد.

همچنین نتایج حاصل از محاسبه قابلیت رنگرزی نخ پشمی با مواد رنگزای مورد مطالعه نشان داد، نمودار قابلیت روناس و اسپرک مشابه بوده و رنگرزی نخ پشمی در محدوه و نقطه یکسانی به اشباع می‌رسد. این در حالی است که نمودار قابلیت رنگرزی و محدوده اشباع نخ پشمی در رنگرزی با پوست انار، در مقایسه با دو رنگزای روناس و اسپرک متفاوت است. حال مقایسه نتایج مستخرج از محاسبه درجه سازگاری و قابلیت رنگرزی مواد رنگزا نشان می‌دهد، همان طور که دو ماده رنگزای روناس و اسپرک دارای درجه سازگاری عالی می‌باشند، از نمودار قابلیت رنگرزی و نقطه اشباع مشابهی برخوردارند. همچنین نتایج محاسبه درجه سازگاری مواد رنگزا نشان داد ترکیب پوست انار با هر یک از مواد رنگزای روناس و یا اسپرک موجب بروز درجه سازگاری ضعیف می‌شود، این نتیجه با اختلاف موجود در نمودار قابلیت رنگرزی نخ پشمی و نقطه اشباع پوست انار نسبت به اسپرک و روناس صادق است.

به طور کلی نتایج این مطالعه نشان می‌دهد می‌دهد دو ماده رنگزای روناس و اسپرک در مقایسه با یکدیگر سازگار بوده و امکان ترکیب آن‌ها وجود دارد. در حالی که امکان ترکیب هر یک از مواد رنگزای مذکور با پوست انار موجب بروز درجه سازگاری ضعیف شده که نشان از ناسازگاری نسبی دارد. بدین ترتیب نمی‌توان هر یک از مواد رنگزای روناس و اسپرک را با پوست انار ترکیب کرد. از سوی دیگر مقایسه نتایج حاصل از محاسبه قابلیت رنگرزی و درجه سازگاری مواد رنگزا نشان این دو معیار باهم تطابق کامل داشته و از قابلیت رنگرزی به عنوان معیاری نوین در تخمین درجه سازگاری مواد رنگزای طبیعی می‌توان بهره برد.

پی نوشت

۱- Rubia tinctroum
۲- Alizarin
۳- porpurine
٤- Weld
٥- Luteoline
٦- Punica grantum
۷- N-methyl Granatonine
۸- Rotary Eveporator
۹- Atherton et al
۱۰- Color Strenght

منابع

- خسروی، علیرضا.، قرنجیگ، کمال‌الدین.، حسین نژاد، مژگان (۱۳۸۹) رنگرزی الیاف مصنوعی و استات سلولز، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر.
- شاه‌مرادی، فاطمه (۱۳۸۹) رنگرزی و ضدمیکروب همزمان کالای پشمی با استفاده از مواد رنگزای طبیعی، پایان نامه کارشناسی ارشد؛ دانشکده فنی و مهندسی.

- قرنجیگ، کمال‌الدین (۱۳۹۰) شناسایی و ارائه بهترین شیوه استخراج مواد رنگزای موجود در گیاه روناس به منظور رنگرزی خامه قالی با تاکید بر آلیزارین و پورپورین، طرح پژوهشی؛ مرکز ملی فرش ایران.
- Samanta, A. K., Agarwal, D. Singhe, D., Datta. S (۲۰۰۹) Application of single and mixture of red sandalwood and other natural dyes for dyeing of jute fabric. The Journal of the Textile institute. ۱۰۰.
- Bishop, D. P (۱۹۹۵) Physical and chemical effects of domestic laundering processes, in: Chemistry of the Textiles Industry, Carr, C. M, Blackie Academic & Professional.
- Cerrato, A., De santis, D., Moresi., M (۲۰۰۲) Production of luteolin extracts from Reseda luteola and assessment of their dyeing properties, Journal of the Science of Food and Agriculture, ۸۲. ۱۰.
- De Santis, D., Moresi, M (۲۰۰۷) Production of alizarin extracts from Rubia tinctorum assessment of their dyeing properties, Industrial Crops and Products. ۲٦.
- Farizadeh, K., Yazdanshenas, M. E., Montazer, M., Rashidi, A., Malek, R. M. A (۲۰۰۹) Thermodynamics of Adsorption of Iranian Weld Dye on Wool Fabric, Asian Journal of Chemistry. ۲۱. ۱.
- Julkunen- tutto, R., Haggman, H (۲۰۰۹) Tannins and Tannin agents, In: *Handbook of Natural Colorant*, Bechtold, T., Mussak, R. John Wiley & Sons Ltd.
- Kasiri, M. B., Safapour, S (۲۰۱۳) Natural dyes and antimicrobial for textile. In: *Green Materials for Energy, Products and Depollution*, Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., Springer.
- Khalili, H., Amirshahi, S. H (۲۰۱۰) A Novel Method for Determination of Compatibility of Dyes by Means of Principal Component Analysis, Color Research and Application, ۳۵. ٤.
- KUFFNER, H., POPESCU, C (۲۰۱۲) Wool fibres, in: *Handbook of Natural fibers*, Kozłowski, R. M. Woodhead Publishing.
- Adeel, S., Ali,S., Bhatti, I., Zsila, F (۲۰۰۰) Dyeing of cotton fabric using pomegranate (Punica granatum) aqueous extract. Asian Journal of Chemistry, ۲۱.
- Salimian, S., Khalili, H., Izadan, H., Shahamatjoo, S (۲۰۱۷) Feasibility of using digital color imaging devices for the determination of cationic dyes compatibility. Color Research & Application. ٤۲.
- Sadeghi-Kiakhani, M (۲۰۱۵) Eco-friendly dyeing of wool and nylon using madder as a natural dye: kinetic and adsorption isotherm studies, International Journal of Environmental Science and Technology, ۱۲. ۷.
- Samanta, A. K., Agarwal, P., Datta, S (۲۰۰۹) Studies on Color-Strength-Related Parameters and Compatibility for Dyeing of Cotton Fabric with Binary Mixtures of Jackfruit Wood and Other Natural Dyes, Journal of Natural Fibers. ٦.
- Shahparvari, M. R., Safi, M., Safapour, S., Gharanjig, K (۲۰۱۸) Compatibility of natural dyes on Aluminum Pre-Mprdanted Woolen Yarns by Determination of Diffusion Coefficient. Fibers and Polymers, ۹.
- Zhang, X., Laursen, R (۲۰۰۹) Application of LC–MS to the analysis of dyes in objects of historical interest, International Journal of Mass Spectrometry, ۲۸٤.