

ИДЕАЛНИЯТ ОТРАЗЯВАЩ РАЗСЕЙВАТЕЛ В КОЛОРИМЕТРИЯТА И ФОТОМЕТРИЯТА – ПРЕДИЗВИКАТЕЛСТВО И РЕАЛИЗАЦИЯ

Божана Ханджиева-Флориан, Гергана Блъскова

Български институт по метрология (БИМ), 1125 София
E-mail: b.florian@bim.government.bg; g.blaskova@bim.government.bg

РЕЗЮМЕ: Представени са актуалните препоръки на CIE относно еталон за коефициент на отражение, приет като идеален отразяващ разсейвател. Показана е историческата перспектива на практическата му реализация, както и използването му за покритие на фотометрични интегриращи сфери. Представени и анализирани са резултати от изследване и измерване в БИМ на налични бели еталони и високоотразяващи материали. Предложени са материали за еталони и покрития в колориметрията и фотометрията съгласно съвременното ниво на технологиите.

Ключови думи: коефициент на отражение, идеален отразяващ разсейвател, фотометрична интегрирана сфера, бял еталон

THE PERFECT REFLECTING DIFFUSER IN THE COLORIMETRY AND PHOTOMETRY – CHALLENGE AND REALIZATION

Bojana Handjieva-Florian, Gergana Blaskova

Bulgarian Institute of Metrology (BIM), 1125 Sofia,
E-mail: b.florian@bim.government.bg; g.blaskova@bim.government.bg

ABSTRACT: The current CIE recommendations on standard of reflectance factor adopted as the perfect reflecting diffuser are presented. A historical perspective of its practical implementation and use to the photometric integrating sphere coating is made. The results of the study and measurement of available white standards and highly reflective materials in BIM are presented and analyzed. Materials and coatings standards in photometry and colorimetry, according to the current level of technology are proposed.

Key words: reflectance factor, perfect reflecting diffuser, photometric integrating sphere, white standard

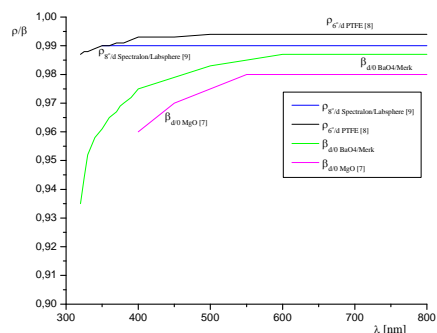
Въведение

Стандартът за бяла повърхнина или еталон за коефициент на отражение (БДС 8.822-81; CIE Publ. 15:2004; IEC 60050; ISO 80000-7:2008), за който се препоръчва идеален отразяващ разсейвател (CIE, 1986) е основен елемент в колориметрията и фотометрията. Той се дефинира като разсейвател с коефициент на отражение единица (CIE Publ. 15:2004).

Идеалният разсейвател е материал, който равномерно отразява целия паднал върху него светлинен поток. Трудността на практика, с която се сблъскват в спектрофотометрията, е, че такива материали в природата не съществуват. Затова идеалният разсейвател в спектрофотометричните измервания се заменя с материал, приближаващ се до него по своите физични свойства. В качеството на така наречени *бели еталони* се използват пресован прах от магнезиев оксид MgO или от бариев сулфат BaSO₄, чийто коефициент на отражение е почти равен на единица и лежи в границите на 0,970 – 0,985, а също и образци за бяла повърхност, за които се използват изготвени по специален начин млечни стъкла.

Опушеният /smoked/ магнезиев оксид е отменен от януари 1969г. (CIE 15.2-1986).

За практически цели еталоните (вторични) за коефициент на отражение, такива като пресован бариев сулфат или PTFE/polytetrafluoroetylen/политетрафлуоро-етилен (известен също с търговските имена Algoflon, Halon, Spectralon) (синтерован политетрафлуороетилен с ниска плътност), трябва да се калибрират като идеален отразяващ разсейвател (CIE, 1979a; CIE, 1979b) за съответната геометрия (CIE Publ. 15:2004).



Фиг. 1. Спектрален коефициент на дифузно отражение /якост/ на високоотразяващи материали.

На фиг. 1 са представени спектралните коефициенти на отражение на известни високоотразяващи материали, като традиционалните - магнезиев оксид MgO и бариев сулфат BaSO₄, така и актуалните от PTFE (CIE Publ. 15:2004; CIE 15.2-1986; Knowles et al., 1951; Weidner et al., 1981; DRA-900/1800/2500, 2009) във видимата част на спектъра.

Определението за идеалния отразяващ разсейвател (CIE Publ.15:2004) почти съвпада с изискванията към "идеалното" покритие на интегриращата сфера или фотометрично кълбо на Улбрихт, широко използвани във фотометрията, които са дефинирани като:

- висока дифузност (ламбертов, т.е. проявява свойства близки до повърхнина на Ламберт (IEC 60050) - създаваща изотропно разсейване, което е еднакво във всички посоки);
- високо отразяващ за всички дължини на вълната;
- с голяма стабилност;
- лесно се нанася;
- лесно се отстранява.

Съгласно Hardy Perrin, Principles of Optics 1934г. важно е боята, с която вътрешността на сфера е покрита, да бъде не само идеално разсейваща, но също така и неселективна, така че многократните отражения вътре в сферата да не променят значително "цвета" на светлината. Боята, която се използва в Bureau of Standards USA /Бюро по стандартизация САЩ/, съдържа цинков оксид за пигмента (Springsteen, 2009).

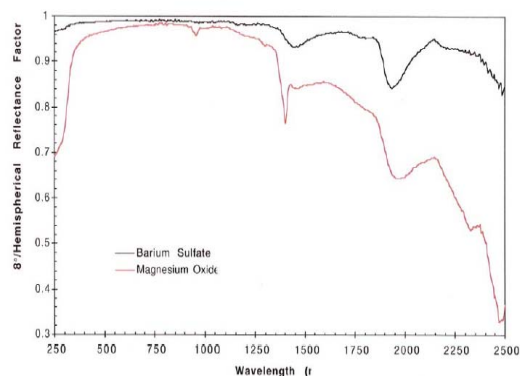
Препоръчва се процедура стената да се боядиса бяла и след това да се "опуши" с магнезиев оксид. Опушването се извършва чрез поставяне на малка купчина от магнезиеви стружки върху огнеупорна подложка, които се възпламеняват с горелка. Повърхността ще бъде покрита, ако се държи на няколко сантиметра над купчината. Тази операция се повтаря, докато повърхността се покрие добре. Купчината стърготини не трябва да бъде голяма заради опасността от формиране на магнезиев нитрид, който е жълт.

Първото търговско покритие с бариев сулфат BaSO₄ е от Grum и Luckey на Eastman Kodak в средата на 1970-те години. Известно е като "Eastman 6080 бяло отражателно покритие". То е в основата на повечето търговски покрития от BaSO₄ на пазара и е композиция: BaSO₄ прах, PVA свързващо вещество, вода, алкохол.

Предимствата на покритието с BaSO₄ са: висока отражателност, силно ламбертов (при правилно нанасяне), нанася се и се отстранява лесно, нетоксичен. Недостатъците му са: водоразтворимост, лесно се поврежда, ограничен спектрален диапазон до UV-Vis-NIR. Това е доскоро общоприетото покритие за интегриращи фотометрични сфери.

На фиг. 2 са представени спектралните коефициенти на отражение на известните отразяващи материали за покритие на фотометрични сфери - MgO и BaSO₄ (Springsteen, 2009; Андрейчин и др., 1977). Отражателната способност на тези материали намалява при дължини на вълната, по-малки от 500nm, което ги прави неизползваеми при фотометриране на новите LED/светодиодни

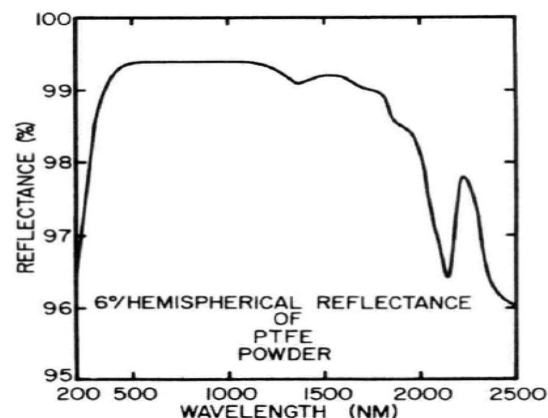
източници (масовите са базирани на "blue" LED/InGaN и пик на излъчване между 450 и 500nm).



Фиг. 2. Спектрален коефициент на отражение на отразяващи материали за покритие на фотометрични сфери.

Пресованият политетрафлуороетилен (PTFE) е въведен, предложен за стандарт за отражение през 1976г. (Grum et al., 1976). Поради изключителните си отражателни свойства PTFE материалът се използва масово в оптична индустрия, известен като Halon /Халон/ PTFE, тип G-80, наричан по-нататък Halon. Когато е пресован според съответното предписание (ситно раздробен тефлон (PTFE) до прах върху "основа" от високо-вакуумна силиконова смазка до постоянна плътност около 1,0g.cm⁻³ с дебелина от 1 до 10mm), неговият полусферичен коефициент на отражение, измерен в геометрия 6°/d (за ъгли между 5° и 75°) е по-добър от 0,960 за дължини на вълната в диапазона от 200 до 2500nm и е 0,993-0,994 за 400-1250nm. Освен това неговият коефициент на отражение се доближава до този на повърхнина на Ламберт (Weidner et al., 1981).

На фиг. 3 е представен спектралния коефициент на отражение на пресован (с плътност 1,0g.cm⁻³ и дебелина 10mm) PTFE прах, измерен в геометрия 6°/d (Weidner et al., 1981).



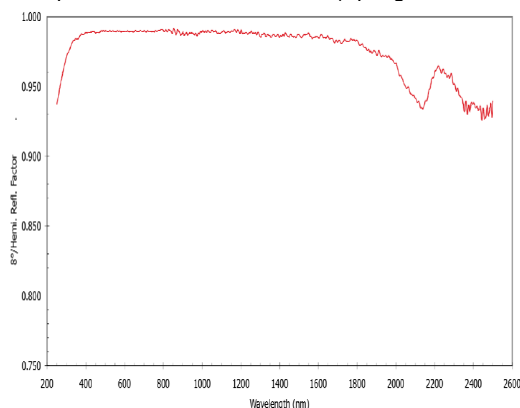
Фиг. 3. Спектрален 6°/d коефициент на отражение на PTFE.

Предимствата на PTFE покритията са: висок коефициент на отражение, силно ламбертови. Недостатъците им са: деликатни, крехки, трошливи, трудно производство, термично нестабилни (за големи системи), лесно замърсяващи се.

Синтированите PTFE материали са известни с търговски наименования: Spectralon (Labsphere), Fluorilon (Avian

Technologies)), Op-Di-Ma (Giga Hertz), Зенит (SphereOptics) по реда на създаване и развитие .

На фиг. 4 са представени спектралния $8^\circ/d$ коефициент на отражение на Fluorilon FW99 (Springsteen, 2009).

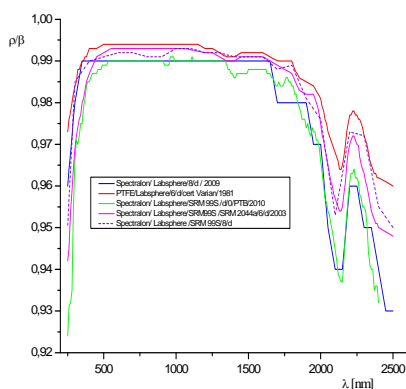


Фиг. 4. Спектрален $8^\circ/d$ коефициент на отражение на Fluorilon FW99.

Spectralon е разработен и регистриран като търговска марка на Labsphere, Inc. от 1986г. (DRA-900/1800/2500, 2009). Това е флуорополимер, който има най-висок коефициент на дифузно отражение от всички познати материали или покрития в UV, Vis и NIR област на спектъра. Той показва силно ламбертово поведение и може да бъде изработен в голямо разнообразие от форми за изграждане на оптични компоненти, такива като стандарти за калибриране, интегриращи сфери и отразителни камери за оптично възбуждане на лазери.

Spectralon е термопластичен материал от пресован Polytetrafluoroethylene (PTFE) – дълготраен, надежден, изпитан, дифузно отразяващ. Неговият коефициент на отражение е над 99% за спектралния диапазон (400 ÷ 1500)nm и по-голям от 95% за обхвата (250 ÷ 2500)nm. Spectralon е “високо ламбертов”, т.е. идеален разсейвател - за спектралния обхват от 257nm до 10,6 μ m (Labsphere, techn.guide).

На фиг. 5 са представени спектралните $8^\circ/d$ коефициенти на отражение на SRM 99S еталони (Labsphere, techn.guide), еталонни Spectralon плочки (DRA-900/1800/2500, 2009, Техн. док. UV/Vis/NIR “Cary 5000”) и еталонен диск от Halon (PTFE) (Weidner et al., 1981; Техн. док. UV/Vis/NIR “Cary 5000”).



Фиг. 5. Спектрален $8^\circ/d$ коефициент на отражение на Halon и Spectralon еталони.

Предимствата на синтированите PTFE материали са: висок коефициент на отражение, силно ламбертови, стабилност. Недостатъците им са: тежки (за големи системи) и скъпи.

Опитна постановка

От 2006г. в БИМ, ГД “НЦМ” функционират три средства за измерване (СИ) на отражение, с включени в състава им интегриращи сфери:

- external DRA 2500;
- internal DRA 2500;
- спектрофотометър “Color-Eye 2180”.

Първата приставка External DRA 2500 е част от референтния еталон на единицата за спектрален коефициент на дифузно отражение $\rho(\lambda)$, а останалите две СИ – от референтния еталон на единицата за спектрален коефициент на яркост $\beta(\lambda)$.

Еталоните са референтни съгласно регистъра на еталоните на ГД “НЦМ” и основните общи термини и определения по метрология на СД (ISO/IEC Ръководство 99:2014). Разработени са на база на налични спектрофотометрични уредби, които включват спектрофотометър UV/Vis/NIR “Cary 5000” на фирмата “VARIAN”, Австралия и external DRA 2500 приставка за дифузно отражение $0/d$ за еталона за $\rho(\lambda)$, и internal DRA 2500 преработена приставка за дифузно отражение $d/0$ за еталона за $\beta(\lambda)$.

“Cary 5000” е високоточен двулъчев спектрофотометър със следните основни технически и метрологични характеристики:

- двоен монохроматор, тип Литров, с обхват от 175nm до 3300nm;
- източници на светлина – деутериева, халогенна и живачна лампи;
- детектори: фотоелектронен умножител (ФЕУ) за ултравиолетовата (UV) и видимата (Vis) области на оптичния спектър и PbS – фото-клетка с охлаждане за близката инфра-червена (NIR) област на оптичния спектър;
- точност на скалата за дължина на вълната: ± 0.1 nm за UV/ Vis; ± 0.4 nm за NIR;
- точност на фотометричната скала 0.0003 Abs.

В състава на еталона за $\beta(\lambda)$ е включен и спектрофотометър “Color-Eye 2180” на фирмата “Gretag Macbeth”, Швейцария - компактен стационарен уред тип спектрофотометър за измерване на отразена светлина в спектралния обхват от 360nm до 750nm със спектрален интервал 10nm и геометрия $d/8^\circ$.

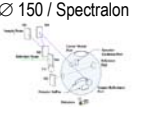


Техническите данни за еталонната апаратура на БИМ за измерване на отражение отговарят на препоръките на CIE за идеалния отразяващ разсейвател и геометриите на измерване и са дадени в таблица 1.

Използваните материали и покрития за отражение в СИ на БИМ показват еволюцията в областта на идеалния отразяващ разсейвател (CIE Publ. 15:2004; Springsteen, 2009).

В комплектовката на приставката external DRA 2500 влизат три бели, еталонни Spectralon плочки, а в тази на internal DRA 2500 - бял еталонен диск от Halon (PTFE) (6mm слой от пресован PTFE на прах с плътност 1 g/cm^3 оптимална дебелина и плътност на PTFE за постигане на максимално отражение и следователно възможно най-голяма точност).

Таблица 1.

Спецификация на използваните СИ

Спектрофотометър (колориметър)	Тип	Спектрален диапазон [nm]	Геометрия на измерване / диаметър на интегриращата сфера [mm]	Измерително поле [mm]
UV/Vis/NIR Cary 5000 VARIAN, Австралия приставка за дифузно отражение 0/d external DRA 2500 Labsphere, САЩ	Cary 5000 external DRA2500	175 ÷ 3300 200 ÷ 2500	технически изпълнена 8/d Ø 150 / Spectralon 	Ø38
UV/Vis/NIR Cary 5000 VARIAN, Австралия приставка за дифузно отражение 0/d internal DRA 2500	Cary 5000 internal DRA 2500	175 ÷ 3300 200 ÷ 2500	преработена и технически изпълнена d/0 Ø 110 / polytetrafluoroethylene (PTFE) (пресован PTFE, 1 g/cm^3 , 4 mm)	19 x 17
Color-Eye 2180 "GretagMacbeth", Швейцария – САЩ 	CE 2180	360 ÷ 750	d/8° Ø 50 / BaSO ₄ 	Ø10

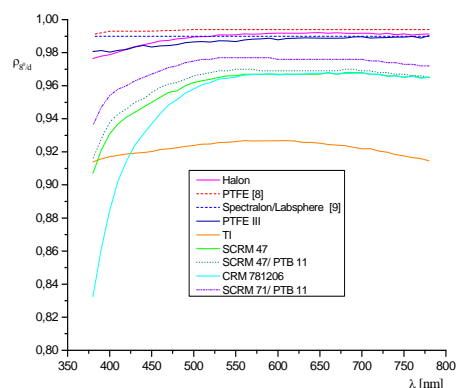
Резултати

Представени са резултатите от проведени изследвания на еталона за $\rho(\lambda)$ с приставката external DRA 2500 от Spectralon. Проведени са измервания на спектралните коефициенти на дифузно отражение на налични еталонни референтни материали (PM), сертифицирани референтни материали (CPM) и комерсиални високо-отразяващи материали, като тефлон (PTFE). На фиг. 6. са представени резултатите от измерванията във видимата част на спектъра (380÷780)nm, а на фиг. 7 за целия спектрален диапазон на еталона от 250nm до 2500nm.

В областта (380÷780)nm за предаване на единицата за $\rho(\lambda)$ и корекция на базовата линия е използван еталонен CPM № 71-10-69 (Изготвен от млечно стъкло с матова повърхност, тип MC-20 (97%) и произведен в Русия. Той се използва при предаване на единицата за $\rho(\lambda)$ от еталона на Националния институт по метрология (PTB) на Германия. Измерени са: еталонен CPM № 47-10-69 (също от млечно стъкло с матова повърхност, тип MC-20 и калибриран в PTB), CPM 781206 (стандарт от млечно стъкло за 95% отражение от окомплектовката на рефлектометър тип LEUKOMETER, произведени в Carl Zeiss – Jena), еталонен Halon диск, еталонна Spectralon плочка (PTFE III) и тефлон (PTFE) плочка (TI) - фиг. 6.

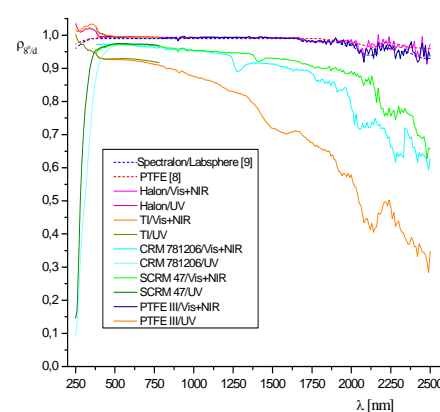
Графиките за CPM № 47-10-69 показват добро, коректно възпроизвеждане и предаване на единицата за спектра-

лен коефициент на дифузно отражение. Наблюдава се постоянство на $\rho(\lambda)$ от 500nm за еталоните от млечно стъкло, докато материалите от PTFE имат равномерна линейност в целия видим диапазон на спектъра. Дори търговският тефлон (PTFE) проявява свойства като еталонния Halon диск – подобна крива при дифузно отражение около 91% до 600-700nm и рязко отличаваща се от спада на $\rho(\lambda)$ на млечните стъкла под 500nm.



Фиг. 6. Спектрален 8°/d коефициент на отражение на изследвани еталони и материали във Vis област на спектъра.

При измерване в спектрален диапазон от 250nm до 2500 nm за предаване на единицата за $\rho(\lambda)$ и корекция на базовата линия е използвана произволно избрана една от трите Spectralon плочки, като стойностите на $\rho(\lambda)$ са взети от документацията на external DRA 2500 (DRA-900/1800/ 2500, 2009; Техн. док. UV/Vis/NIR "Cary 5000), (табл. 1). Измервания са проведени с третата Spectralon плочка (PTFE III), както и с бял еталонен диск от Halon (Техн. док. UV/Vis/NIR "Cary 5000), еталонен CPM № 47-10-69 (SCRM 47), CPM 781206 (CRM 781206) и тефлон плочка (TI) - фиг.7.



Фиг. 7. Спектрален 8°/d коефициент на отражение на изследвани еталони и материали в UV, Vis и NIR области на спектъра

Графиките на фиг. 7 показват коректно възпроизвеждане и предаване на единицата за спектрален коефициент на дифузно отражение за видимата (Vis) и близката инфрачервена област (NIR) на спектъра и не особено добро за ултравиолетовата област (UV). Основните тенденции от измерванията във видимата част на спектъра се потвърждават:

- млечното стъкло (еталонните CPM № 47-10-69 и CPM № 71-10-69 и CPM 781206) е

- разработено за видимата (Vis) област на спектъра и $\rho(\lambda)$ рязко намалява в UV областта, както и след 1000nm;
- пресованият PTFE (еталонен диск от Halon) и Spectralon (еталонна Spectralon плочка (PTFE III)) показва постоянство на $\rho(\lambda)$ в почти целия изследван спектрален обхват;
 - комерсиалният тефлон (PTFE) се проявява като еталонните PTFE за UV, Vis до около 1000 nm, а след това $\rho(\lambda)$ спада както при млечните стъкла;
 - колебанията на кривите в областта (2000 ÷ 2500)nm са в двете посоки, като средната им линия следва регламентирания от Varian / Labsphere спектър за Spectralon (Weidner et al., 1981; DRA-900/1800/2500, 2009).

Изводи

За коректно измерване с еталонната система в близката инфрачервена област на спектъра (780÷2500)nm са необходими еталонни СРМ със съответните свидетелства за калибриране и проследимост до първичен еталон на единицата на спектрален коефициент на дифузно отражение в посочения спектрален диапазон.

В заключение следва да се подчертае, че съвременното ниво на технологиите и пазара предлага достатъчно много и достъпни високоотразяващи, базирани на PTFE материали, както за бели еталони, така и за покрития на фотометрични сфери, отговарящи на изискванията за отразяващ ламбертов разсейвател.

Литература

Андрейчин Р. Е., К.И. Богатев, Н. И. Василев и др., *Наръчник по осветителна техника, том I*, Държавно издателство "Техника", С, 1977.

- БДС 8.822-81 *Колориметрия. Основни методи за измерване на цвета.*
Colorimetry, CIE Publ. 5:2004 3rd Edition, ISBN 3 901 906 33 9.
Colorimetry, CIE 15.2-1986 2nd Edition 1986 – corrected reprint 1996, ISBN 3 900 734 00 3.
 DRA - 900/1800/2500 *Diffuse Reflectance Accessories, Instruction Manual new series Labsphere DRA, pdf, 2009*
 Grum, F., M. Satzman, "New standard of reflectance", *Cie Publ. 36, 1976.*
 IEC 60050, *International electrotechnical vocabulary; chapter 845: lighting.*
 ISO 80000-7:2008(en) *Quantities and units - Part 7: Light.*
 Knowles, W. E., Middleton and C. L. Sanders, *The Absolute Spectral Diffuse Reflectance of Magnesium Oxide, JOSA, Vol. 41, Issue 6, 419-424, 1951.*
Labsphere, Reflectance materials and coating, Technical guide.
LEUKOMETER Gebrauchsanleitung (инструкция за работа) на фирмата "Carl Zeiss JENA", Германия.
 СД ISO/IEC Ръководство 99:2014 *Международен речник по метрология. Основни и общи понятия и свързани термини (VIM).*
 Springsteen A., *Integrating Sphere Coatings – A Historical Perspective, CORM_2009_SphCoat_Springsteen.pdf, www.aviantechnologies.com*
Техническа документация и инструкция за работа със спектрофотометър UV/Vis/NIR "Cary 5000", external DRA 2500 и internal DRA 2500 приставки на фирмата "VARIAN", Австралия.
Техническа документация и инструкция за работа със спектрофотометър-колориметър тип Color-Eye 2180 на фирмата "GretagMacbeth", Швейцария – САЩ
 Weidner, V. R., J.J. Hsia, "Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder", *Appl. Opt. vol. 71, no. 7, 1981*

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Електрификация на минното производство“.