

В. Г. БОЧАРОВ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ОТРАЖЕННОГО И ПРОХОДЯЩЕГО СВЕТА В ОКРАШЕННОМ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОМ СЛОЕ

Получены соотношения, описывающие изменения интенсивности отраженного и проходящего сквозь окрашенную среду света в зависимости от толщины слоя и концентрации красителя. Рассмотрены два частных решения и проведена их экспериментальная проверка на трех классах красителей (проценовых, прямых и кислотных) в широком диапазоне концентраций.

Введение

Исследование распределения интенсивности света при прохождении через окрашенную среду представляет теоретический и практический интерес, поскольку знание зависимости интенсивности проходящего и отраженного света от толщины слоя и концентрации красителя позволило бы определять последние с достаточной точностью оптическими методами. С этой задачей приходится сталкиваться в разнообразных работах при анализе окрашенных сред (растворов, пленок, тканей, бумаги и т. д.)

Ламбертом и Бером было получено соотношение, хорошо описывающее зависимость интенсивности проходящего света от концентрации красителя и от толщины слоя раствора. Однако многочисленные попытки получить зависимость коэффициента отражения от концентрации красителя в среде не привели к успеху. Канлиф и Ламберт искали линейную зависимость коэффициента отражения R от $\log C$ [1]; Стирнс и Ношель, смешивая в разных соотношениях волокна черной и белой шерсти, эмпирически получили функцию $F(R) = \frac{100 - R}{b(1 - R) + 1}$, линейно зависящую от концентрации [2]; Горшковым предлагается другая эмпирическая зависимость: $\lg C = m \left(\lg \frac{100}{R} - b \right)$, где m, b — константы [3].

Имеется целый ряд работ с теоретическим рассмотрением проблемы [4—7]. Из них наиболее интересный подход сделан в работе Кубелки и Мунка. Однако результаты их теории применимы лишь для белых или светло-серых сред, причем, подобно всем упомянутым выше экспериментальным и теоретическим работам, предлагаемые ими соотношения применимы лишь для слабых концентраций. Детальное рассмотрение вопросов прохождения света через плоскопараллельный слой имеется в

работах Б. И. Степанова и А. П. Хапалюк [8, 9], однако ими не затрагиваются вопросы влияния на интенсивности световых потоков концентрации красителя в окрашенных средах.

Таким образом, в настоящее время нет ни теоретического, ни экспериментального решения проблемы. В данной работе мы и предполагаем восполнить этот пробел. Ниже приводятся соотношения, удовлетворительно подтверждаемые экспериментальными результатами.

Поглощение и отражение света окрашенными средами

Рассмотрим изменение интенсивности проходящего и отраженного светового потока в зависимости от толщины слоя окрашенной среды. Обозначим коэффициент поглощения красителя в некоторой длине волны — α , коэффициент поглощения неокрашенной среды — β , коэффициент рассеяния r . Направление оси X совпадает с направлением падающего света и перпендикулярно поверхности плоскопараллельного слоя. Обозначим интенсивность монохроматического светового потока, направленного вдоль оси X , $I^+(x)$, противоположно направленного — $I^-(x)$. Разобьем мысленно слой l на достаточно тонкие элементарные слои и рассмотрим приращение светового потока $I^+(x)$ на участке $x, x+dx$. Интенсивность монохроматического потока $I^+(x)$ на данном участке будет ослаблена за счет поглощения света красителем на величину $\alpha c I^+(x) dx$ и на $\beta I^+(x) dx$ из-за поглощения света самой средой; кроме того, следует учесть ослабление потока $I^+(x)$ на $r I^+(x) dx$ за счет рассеяния каждым элементарным слоем, и усиления потока $I^+(x)$ за счет рассеяния на рассматриваемом участке каждым элементарным слоем потока $I^-(x)$ на величину $r I^-(x) dx$. Итак, приращение интенсивности $I^+(x)$ на участке $x, x+dx$ запишется

$$dI^+(x) = r I^-(x) dx - [\alpha c + \beta + r] I^+(x) dx, \quad (1)$$

где C — концентрация красителя.

Аналогичное соотношение с измененными знаками (поскольку направление $I^-(x)$ и оси x противоположны) справедливо для светового потока $I^-(x)$:

$$dI^-(x) = -r I^+(x) dx + [\alpha c + \beta + r] I^-(x) dx. \quad (2)$$

Таким образом, нужно решить линейную систему дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\frac{dI^+}{dx} = r I^- - b I^+, \quad (3)$$

$$\frac{dI^-}{dx} = -r I^+ + b I^-, \quad (4)$$

где $b = [\alpha c + \beta + r]$.

Продифференцировав уравнение (4), получим

$$\frac{d^2 I^-}{dx^2} = -r \frac{dI^+}{dx} + b \frac{dI^-}{dx}. \quad (5)$$

Заменив в уравнении (3) $I^+(x)$ выражением, полученным из уравнения (4), найдем

$$\frac{dI^+}{dx} = r I^- - \frac{b}{r} \left[b I^- - \frac{dI^-}{dx} \right]. \quad (6)$$

Подставив это уравнение в (5), получим линейное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2 I^-}{dx^2} + (r^2 - b^2) I^- = 0.$$

Общее решение этого уравнения

$$I^-(x) = A_1 e^{v_1 x} + A_2 e^{v_2 x}, \quad (7)$$

где $v_{1,2} = \pm \sqrt{b^2 - r^2}$.

Подставляя $I^-(x)$ и $\frac{dI^-}{dx}$ в уравнение (4), найдем вторую неизвестную функцию

$$I^+(x) = \frac{1}{r} [A_1 (b - v_1) e^{v_1 x} + A_2 (b - v_2) e^{v_2 x}]. \quad (8)$$

Итак, решение получено в общем виде. В каждом конкретном случае из граничных условий легко найти значения коэффициентов A_1 и A_2 и, подставив последние в уравнения (7) и (8), получить закон распределения интенсивности проходящего и отраженного света через окрашенную среду. Рассмотрим два частных случая.

Поглощение падающего света раствором красителя. Обычно при измерении поглощения света растворами коэффициент поглощения растворителя компенсируется в процессе измерений кюветой сравнения, наполненной растворителем. Следовательно, в этом случае $\beta = 0$. С другой стороны, в растворах $r = 0$. Отсюда $b = \alpha C$. Из граничных условий найдем коэффициенты A_1 и A_2

$$I^+(0) = I_0, \quad (9) \quad I^+(\infty) = 0. \quad (10)$$

Из условия (10) получаем $A_1 = 0$. Воспользовавшись уравнением (9), получим $A_2 = \frac{r I_0}{b + \sqrt{b^2 - r^2}}$. Подстановка в (8) постоянных A_1 и A_2 дает

$$I^+(x) = I_0 e^{-\alpha C x}. \quad (11)$$

Это закон Ламберта—Бера, из которого следует, что поглощательная способность растворов красителей не зависит от интенсивности падающего света (закон Бугера) и что между оптической плотностью раствора $D = \lg \frac{I_0}{I}$ окрашенного вещества и концентрацией последнего существует линейная зависимость (закон Бера).

Отражение света рассеивающей окрашенной средой. Рассмотрим слой окрашенного вещества толщины l . Пусть падающий свет, интенсивность которого I_0 , полностью поглощается окрашенной средой данной толщины (отсутствует компонент пропущенного света). Тогда граничные условия запишутся следующим образом:

$$I^+(0) = I_0, \quad (12) \quad I^-(l) = 0. \quad (13)$$

Подставляя граничные условия в (7) и (8), находим

$$A_1 = -A_2 e^{-2\sqrt{b^2 - r^2} l},$$

$$A_2 = \frac{r I_0}{b + \sqrt{b^2 - r^2} - (b - \sqrt{b^2 - r^2}) e^{-2\sqrt{b^2 - r^2} l}}.$$

Пусть $bl \rightarrow \infty$, тогда

$$A_1 = 0, A_2 = \frac{rI_0}{2b}, \text{ так как } r \ll b.$$

Искомое частное решение есть

$$I^-(x) = \frac{rI_0}{2b} e^{-bx}.$$

Коэффициент отражения равен

$$R = \frac{I^-(0)}{I_0} = \frac{r}{2b}. \quad (14)$$

Подставив в (14) значение b , получим соотношение между концентрацией красителя и коэффициентом отражения окрашенной среды:

$$c = k_1 \left(\frac{1-R}{R} - k_2 \right), \quad (15)$$

где постоянные коэффициенты $k_1 = \frac{r}{2a}$ и $k_2 = \frac{2\beta + r}{r}$ зависят от коэффициента поглощения красителя и неокрашенной среды соответственно. Из уравнения (15) видно, что между концентрацией красителя и функцией $f(R) = \frac{1-R}{R}$ существует линейная зависимость, причем коэффициенты k_1 и k_2 зависят от длины волны, поскольку от таковой зависят коэффициенты поглощения красителя и материала.

Экспериментальная проверка полученных соотношений

Соотношение (11), полученное как частное решение уравнений (7) и (8), представляет собой обобщенный закон Ламберта—Бера. Закон Ламберта—Бугера о независимости поглощательной способности вещества от интенсивности падающего света нашел экспериментально подтверждение в многочисленных работах. Применимость закона Бера часто ставилась под сомнение. В работе Ван-Хальбана показано, что закон Бера применим во всех случаях при условии, что используется монохроматический свет и изменение концентрации не приводит к изменениям химической и физической природы окрашенного вещества [10]. В настоящее время закон Ламберта—Бера успешно применяется в разнообразных работах по исследованию окрашенных растворов.

Нами была проведена экспериментальная проверка соотношения (15). Исследованы четырнадцать прямых, пятнадцать кислотных и семь проционовых красителей. В качестве окрашиваемых сред были использованы шерстяная ткань и миткаль. Для каждого красителя по ГОСТу № 7925—56 готовились выкраски с концентрацией красителя 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 2, 2,5, 3% к весу ткани. В этом диапазоне концентрация красителя достигает предела, лимитируемого адсорбирующей способностью ткани; дальнейшее увеличение концентрации красящего раствора не увеличивает концентрации красителя в окрашиваемой среде. Концентрация красителя на образцах определялась по разности концентраций исходного и остаточного красильного раствора по методикам, разработанным в колористической лаборатории научно-исследовательского института органических красителей и полупродуктов.

На спектрофотометре СФ-2М снималась кривая отражения каждого окрашенного образца в видимой области спектра (400—700 мкм).

В качестве эталона белизны использовалась пластинка с напыленным слоем окиси магния. При измерениях спектров отражения каждый образец складывался в четыре слоя, так что падающий свет полностью поглощался и были выполнены граничные условия (12) и (13). Чтобы избежать ошибок из-за неровности крашения, измерения проводились в нескольких участках поверхности и полученные результаты усреднялись. В качестве примера на рис. 1, 2, 3 приведены результаты опытов с три-

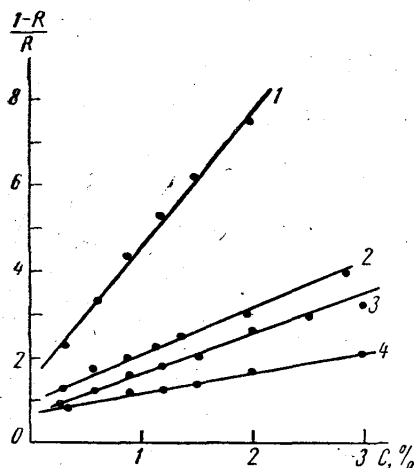


Рис. 1. Зависимость величины $f(R) = \frac{1-R}{R}$ от концентрации прямых красителей в среде. 1 — ярко-оранжевый $\lambda_{\text{набл}} = 430$ мкм, 2 — синий светлопрочный $\lambda_{\text{набл}} = 420$ мкм, 3 — фиолетовый $\lambda_{\text{набл}} = 430$ мкм, 4 — сириус светлопрочный рубиновый $\lambda_{\text{набл}} = 728$ мкм

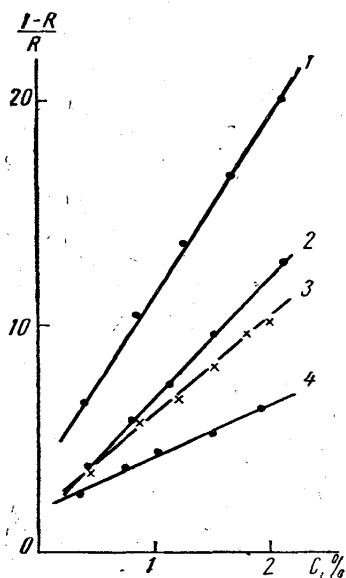


Рис. 2. Зависимость величины $f(R) = \frac{1-R}{R}$ от концентрации кислотных красителей в среде. 1 — кислотный зеленый антрахиноновый Ж $\lambda_{\text{набл}} = 505$ мкм, 2 — кислотный фиолетовый антрахиноновый $\lambda_{\text{набл}} = 440$ мкм, 3 — кислотный коричневый $\lambda_{\text{набл}} = 700$ мкм, 4 — кислотный рубиновый антрахиноновый Ж $\lambda_{\text{набл}} = 620$ мкм

надцатью различными веществами, принадлежащими к трем классам красителей. На рисунках по оси абсцисс отложена концентрация красителя, выраженная в процентах к весу ткани, по оси ординат — функция $f(R) = \frac{1-R}{R}$. Кроме веществ, указанных на рисунках, для проверки соотношения (15) были использованы следующие красители: кислотные — чисто-голубой антрахиноновый К, ярко-красный 4Ж, ярко-синий, неолан зеленый 8Г, серый НСМ, однохромовый синий 3, зеленый Н6ЖМ, зеленый ЖМ, зеленый 3Ж, однохромовый коричневый 3, однохромовый красный 4Ж; прямые — коричневый Х, бордо 4Ж, зеленый ЖХ, фиолетовый светлопрочный 2КМ, чисто-голубой, голубой К, сириус светлопрочный зеленый БТЛ, зеленый, коричневый светлопрочный; проционовые — желтый РС, ярко-голубой РС, голубой ЗГС.

Экспериментальная проверка соотношения (15) показала, что для всех исследованных красителей действительно существует линейная за-

висимость функции $f(R)$ от концентрации красителя в окрашенной среде, причем разброс точек находится в пределах погрешности измерений ($\sim 4\%$ абсолютной величины). Чтобы убедиться в справедливости соотношения (15) по всему спектру отражения, для красителя голубого светопрочного К расчет проведен в трех длинах волн с $\lambda_1 = 450$ мкм, $\lambda_2 = 540$ мкм, $\lambda_3 = 730$ мкм.

Из рис. 4 следует, что значения коэффициентов поглощения красителя и неокрашенной ткани (рис. 15) меняются в зависимости от длины волны падающего света. Вследствие этого меняются значения постоянных k_1 и k_2 в (15), это приво-

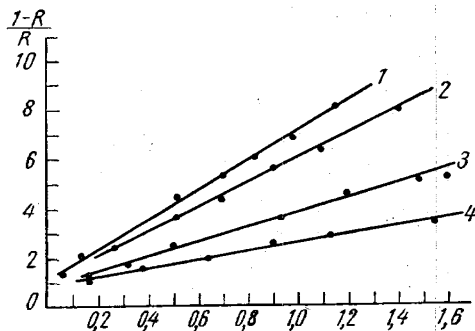


Рис. 3. Зависимость величины $f(R) = \frac{1-R}{R}$ от концентрации проционовых красителей в среде. 1 — ярко-желтый 6ГС $\lambda_{\text{набл}} = 440$ мкм, 2 — ярко-оранжевый $\lambda_{\text{набл}} = 540$ мкм, 3 — ярко-красный 5БС $\lambda_{\text{набл}} = 432$ мкм, 4 — ярко-красный 2БС $\lambda_{\text{набл}} = 430$ мкм

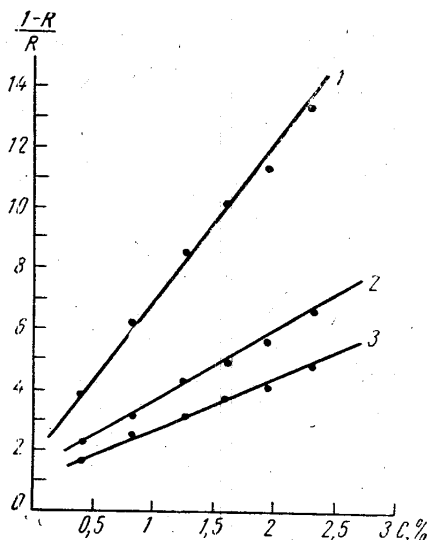


Рис. 4. Зависимость величины $f(R) = \frac{1-R}{R}$ от концентрации прямого голубого светопрочного К в разных длинах волн. 1 — $\lambda_{\text{набл}} = 540$ мкм, 2 — $\lambda_{\text{набл}} = 730$ мкм, 3 — $\lambda_{\text{набл}} = 450$ мкм

дит к изменению наклона прямой и отсекаемого отрезка на оси ординат. Однако линейная зависимость величины $f(R)$ от концентрации сохраняется независимо от длины волны, в которой проводятся наблюдения.

Выводы

Результаты двух рассмотренных частных решений находятся в полном соответствии с экспериментом, следовательно, верны и исходные уравнения (7) и (8), представляющие собой общее решение поставленной задачи. В уравнениях (1) и (2) предполагается, что величины α и r не зависят от концентрации красителя C . Однако известно, что у ряда красителей при больших концентрациях взаимодействие молекул приводит к сильной зависимости коэффициента поглощения α от концентрации раствора красителя [11]. Это условие определяет границы применимости полученных соотношений.

Автор благодарен доц. Л. В. Левшину за интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cunliffe, Lambert. J. Soc. Dyers Col., 45, 313, 1929.
2. Stearus, Noechel. Amer. Dyes Rep., 33, 177, 1944.

3. Горшков П. В., Шурыгина М. А., Яблокова С. Н., Иванова Л. Ф.
«Тр. НИИХлос. пром.», т. XXIV. М., Гостехиздат, 1960, стр. 122.
4. Preston, Tsien. J. Soc. Dyers. Col., **62**, 242, 1946.
5. Kubelka, Munk. Z. tech. Phys., **12**, 293, 1931.
6. Kubelka. J. Opt. Soc. Amer., **38**, 448, 1948.
7. Mersereau E. P., Rainard L. W. Textile Research J., **IV**, 1951.
8. Степанов В. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции.
Минск, Изд-во АН БССР, 1963, стр. 227.
9. Степанов В. И., Хапалюк А. П. «Оптика и спектроскопия», **13**, вып. 5,
714, 1962.
10. Halban, Ebert. Z. phys. Chem., **12**, 321, 1924.
11. Левшин Л. В., Бочаров В. Г. «Оптика и спектроскопия», **10**, 627, 1961.

Поступила в редакцию
23.10 1963 г.

Кафедра
оптики