

绝对光谱反射比的测量和反射色标准

胡维生 滕秀金 尹演子

(中国计量科学研究院)

一、概念和方法

反射色的测量就是在指定的照明和探测条件下进行光谱漫反射比的测量。它要求测量物体表面反射的通量和入射在该表面上的通量；两者之比即为反射比^[1]。这种测量通常是很困难的。在实际应用中，大多数只按相对于一个已知绝对反射比值的工作标准来进行。在色度学的推荐中，国际照明委员会(CIE)以前采用规约的方法(将烟熏 MgO 的反射比值取为 1)来校准工作标准的。从 1970 年起，CIE 规定反射色三刺激值的计算必须用绝对光谱反射比值^[1]。同时反射比的测量又扩大到非可见波段，广泛应用到遥感技术、化学分析、测温控温及资源考查等方面，因而更加突出了它的重要性。经标定的绝对光谱漫反射比标准板，用以校准光谱光度计^[2]和地面辐射计等，以便在实际应用中方便的测量光谱反射比的绝对值^[2]。

绝对漫反射比的测量方法主要是变角光度测量法和使用积分球的几种方法^[3]。变角光度法是测得样品在 2π 空间总的反射通量以及入射到样品上的通量，则计算可得绝对反射比。因要在许多角度下测量，故需使光源探测器在较长的时间内保持稳定。由于入射通量和反射进入测光球所限定的小立体角的通量相差约 2—4 个数量级，所以采用在入射光束中加入滤光片减光的办法。尽管这种方法以前许多国家采用，但由于实验很费时间，装置较复杂，困难也较多，所以不少国家标准化实验室逐渐采用积分球法。变角光度法实际上多作为比对用，不少人报道了用变角光度法和积分球法得到的比对结果。

二、积分球法的原理和方案

测量绝对光谱漫反射比的积分球法，原理较为严密，方法简单易行。尤其是在带有积分球的双光束光谱光度计上，用双球法测量绝对光谱漫反射比，能减少测量误差，得到较高的精度。使用积分球的各种方法，包括在积分球中作反射比的相对测量都是基于积分球理论^[4]。

1. 积分球理论

图 1 为积分球原理示意图。空腔球体内表面为高漫反射比的均匀涂层^[2]，如烟熏 MgO 或喷涂的 MgO, BaSO₄。设积分球内球面半径为 R ，有一个球面面积为 S_2 的开孔。球的内表面积 $S_1 = 4\pi R^2$ ，设开孔系数 $f = \frac{S_2}{S_1}$ ，则除开口外的实际内表面积 $S = (1 - f)S_1$ 。

设一束通量 Φ 由开口进入，投射在球内壁 S_3 上，其入射角度，发散或会聚状况，均匀程度

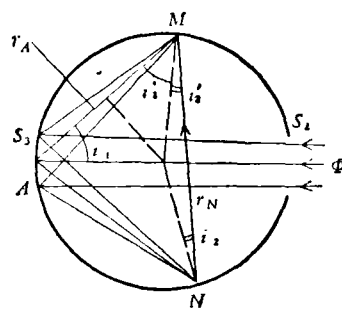


图 1 积分球原理图

都是任意的。经涂层的一次和多次漫反射后，在内表面形成均匀的照度 E ，它是由 S_3 处出射光的直射照度 E_0 和多次漫反射照度 E_2 相加

1) 根据科学出版社 1977 年版《英汉计量技术词汇》。

组成的: $E = E_0 + E_x$. 根据漫反射余弦定律和球体内表面的几何关系可导出, 球壁任意点 M 处的照度

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_x \\ &= \frac{\rho\Phi}{4\pi R^2} + \frac{\rho^2\Phi(1-f)}{4\pi R^2[1-\rho(1-f)]} \\ &= \frac{\rho\Phi}{4\pi R^2[1-\rho(1-f)]} \end{aligned} \quad (1)$$

这里 ρ 为涂层的绝对反射比. 由(1)式得出结论: 除光束投射处 S_3 外, 所有内表面上的照度仅仅取决于涂层的绝对反射比 ρ 、球的几何尺寸 R 和开孔系数 f 的大小及入射的通量 Φ .

2. 使用积分球的三种方法

使用积分球可用不同的方案和设备进行光学材料涂层的绝对漫反射比的测量, 最常见的是双球法和两种单球法^[5].

(1) 双球法(辅助积分球法)

在带有仪器积分球的双光束光谱光度计上, 利用辅助积分球进行绝对光谱漫反射比的测量, 其原理和装置的示意图如图 2. 图中大球 A 为仪器积分球; B 为辅助积分球, 其内表面为待测的烟熏 MgO , 或者是喷涂的 $MgO, BaSO_4$ 涂层. 辅助球内球面半径为 R , 总内表面面积 $S_1 = 4\pi R^2$, 开孔的球面面积为 S_2 , $f = \frac{S_2}{S_1}$.

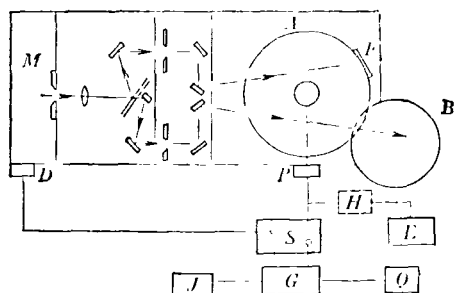


图 2 双球法原理和装置示意图

设辅助积分球内表面涂层的绝对光谱反射比为 ρ_F , 光谱辐射通量 Φ 由开口射进辅助积分球内, 那么其内表面球壁上任意点处(包括开口处的假想球面上)的照度为

$$E = \frac{\rho_F\Phi}{4\pi R^2[1-\rho_F(1-f)]} \quad (2)$$

所以由开口出射的通量则为 S_2E , 辅助积分球开口孔的有效反射比则为

$$\rho_s = \frac{S_2E}{\Phi} = \frac{f\rho_F}{1-\rho_F(1-f)} \quad (3)$$

很明显, 当 $\rho_F = 1$ 时, $\rho_s = 1$; 当 $f = 1$ 时, $\rho_s = \rho_F$. 更通用的一般式子为

$$\rho_s = \frac{f_i\rho_F}{1-\rho_F(1-\sum f_i)}$$

其中 f_i 为第 i 个孔的球面面积和整个球内表面面积之比. 显然, 当另外还有开孔时, 即使 $\rho_F = 1$, ρ_s 也小于 1.

我们知道, 在光谱光度计上能够测量一个样品相对于参比样品的反射比. 设参比样品 F 的绝对光谱反射比为 ρ_C , 一个与辅助球内表面涂层相同的平面样品; 其绝对光谱反射比为 ρ_F , 设在光谱光度计上测得的: 辅助球开孔相对于参比样品的反射比为 Q_s ; 涂层平面样品相对于参比样品的反射比为 Q_F , 即

$$\begin{aligned} Q_s &= \frac{\rho_s}{\rho_C} = \frac{f\rho_F}{\rho_C[1-\rho_F(1-f)]}, \\ Q_F &= \frac{\rho_F}{\rho_C}, \\ \therefore \rho_F &= \frac{1-f\frac{Q_F}{Q_s}}{1-f} = A - B \frac{Q_F}{Q_s}. \end{aligned} \quad (4)$$

这样, 当辅助积分球的几何参数 f 确定之后, $A = \frac{1}{1-f}$ 和 $B = \frac{f}{1-f}$ 为已知的两个常数. 由几何关系知道: $f = \frac{S_2}{S_1} = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2} \right]$, 其中 R 为辅助球内圆半径, r 为辅助球开口截面圆的半径. 在光谱光度计上测得各个波长点上的 Q_F 和 Q_s , 通过数据处理, 就能计算出待测涂层的绝对光谱反射比 ρ_F .

我们是在如图 2 示意的装置上利用双球法测量绝对光谱反射比的. 光谱光度计的单色器部分 M 为棱镜光栅双单色器, 自动扫描由波长信号发生器 D 每 5nm 给出一波脉冲采样信

号,输入仪器的 A/D 转换器 H 和计算机 E , 采样信号也可通过转换器 S 放大后控制机外数字电压表 G . 探测器光电倍增管 P 位于积分球 A 的上方, 探测的样品和参比信号的比值交流放大并解调比较后, 输入 A/D 转换器或经过 S 输入数字电压表 G , 由 Q 打印或穿孔, 或者由数字计算机 J 联机计算.

要特别指出的是, Q_s 值随 ρ_F 值的减小而急剧下降, 要得到较大的 Q_s 值, 涂层的绝对反射比 ρ_F 就必须较大, 才能以较高的准确度测得 ρ_F 值. 因此这种方法适用于高漫射比的测量.

(2) 光窗开闭单球法

利用待测涂层喷涂一个直径较大的积分球, 它有一个可开闭的光窗(见图 3 中 S_2), 开窗系数为 f . 由单色仪或单色源出射的单色辐射 Φ , 经入射孔 S_1 射入积分球, 测得各个波长上光窗打开和关闭两种情况下(不用挡板 P)测光孔 S_3 处的照度比值 $Q(\lambda)$, 即得出待测涂层的绝对光谱反射比值^[4]为

$$\rho_F(\lambda) = \frac{1 - Q(\lambda)}{1 - (1 - f)Q(\lambda)}. \quad (5)$$

(3) 挡板单球法

设积分球内壁是待测涂层喷涂或烟熏的. 辐射束通量 Φ 由开口 S_1 进入积分球, 在直射照度被椭圆形挡板 P (图 3) 遮挡和未被遮挡两种情况下, 测得它们在各个波长上的测光孔 S_3 处

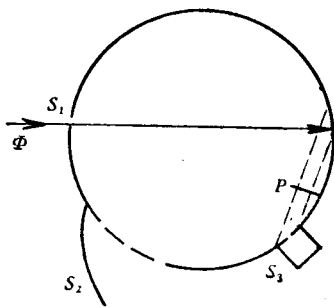


图 3 单球法示意图

的照度比值 $Q(\lambda)$, 即得出待测涂层的绝对光谱反射比值^[4]为

$$\rho_F(\lambda) = \frac{Q(\lambda)}{1 - f}. \quad (6)$$

三、反射色工作标准

测量漫反射性能好、反射比高的烟熏、压粉或喷涂氧化镁的绝对光谱反射比, 能够得到较高的准确度, 然而材料稳定耐久性差, 不能保持其绝对光谱反射比量值的稳定、准确可靠. 为了多次标定以提高准确度, 并且为了保持其量值稳定准确, 便于保存、传递和日常使用, 所测得 MgO 涂层的绝对光谱反射比之后, 在特定的装置上, 随即将其反射比单位传递到光谱反射比量值稳定、经久耐用的乳白玻璃、陶瓷白板或特定材料和压制工艺的硫酸钡白板上, 作为测色工作标准^[4].

1. 实验方法和结果

我们是在如图 2 示意的装置上标定反射色工作标准的. 设测色工作标准板的绝对光谱反射比为 ρ_V , 其相对于参比样品在光谱光度计上的测得值 $Q_V = \frac{\rho_V}{\rho_C}$, 故 $\rho_V = \rho_C \cdot Q_V$.

$\therefore MgO$ 涂层相对于参比样品的测得值

$$Q_F = \frac{\rho_F}{\rho_C}, \quad \therefore \rho_C = \frac{\rho_F}{Q_F},$$

$$\therefore \rho_V = \frac{\rho_F}{Q_F} \cdot Q_V. \quad (7)$$

这样由上面辅助积分球法测得的 MgO 涂层的绝对光谱反射比 ρ_F 和两个相对于参比样品的测得值 Q_F 及 Q_V , 就得出工作标准板的绝对光谱反射比.

我们使用过三个辅助积分球, 其几何参数为: $R = 75mm$ 的球, 开口为 $r = 15mm$ 和 $24.5mm$ 的各一个; $R = 50mm$ 的球, 开口为 $r = 15mm$ 的一个. 参数 $f = 0.010 - 0.028$.

辅助积分球的涂层, 烟熏时用的为洛阳黄河冶炼厂制造的, 纯度 99% 以上, 宽 3.2mm、厚 0.2mm 的镁带, 利用镁带输送烟熏装置在通风橱内燃烧镁带烟熏; 喷涂用的是分析纯氧化镁, 拌以无水乙醇, 在玛瑙球振动器内球磨成浆糊状, 利用 2B 型喷枪逐渐分次喷涂.

我们几次测量标定的一组测色工作标准板

共 10 个: 乳白玻璃两个(仪器附件), MS12 型乳白玻璃三个、高铝瓷板三个(醴陵陶瓷所)、陶瓷白板两个(沈阳陶瓷厂、景德镇陶瓷厂各一个)。测色工作标准板的绝对光谱反射比多次测量的重复性和各标准板间反射比单位的一致性为 0.002—0.004 (标准误差)。具体数据从略。另外, 利用测色工作标准板校准测色标准装置(照明和观测条件为 o/d), 先后标定数套白板和色板, 已用于量值传递。

2. 误差分析

氧化镁涂层反射比 ρ_F 的误差包括实验测量误差和涂层均匀性、漫射性缺陷带来的误差。

(1) ρ_F 的测量误差

由(4)式知, ρ_F 的值是由 f , Q_F 和 Q_S 各参数的测量而得的, 所以 ρ_F 的测量误差来源于 f , Q_F 和 Q_S 的测量误差。由一般函数的误差公式

$$(\Delta y)^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2,$$

得

$$\begin{aligned} (\Delta \rho_F)^2 &\doteq \left[\frac{1 - \rho_F(1-f)}{(1-f)} \right]^2 \cdot \left[\left(\frac{\Delta Q_F}{Q_F} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\Delta Q_S}{Q_S} \right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f} \right)^2 \right], \\ \therefore \frac{\Delta \rho_F}{\rho_F} &\doteq \frac{1 - \rho_F(1-f)}{\rho_F(1-f)} \\ &\times \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_F}{Q_F} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_S}{Q_S} \right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f} \right)^2}. \quad (8) \end{aligned}$$

氧化镁涂层的光谱反射比一般为 0.955—0.988, 当 $\rho_F = 0.96$, $f = 0.0103$ ($\phi = 150\text{mm}$ 的辅助球, 涂层厚为 1mm) 时, $(1-f) = 0.9897$, 这时,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho_F}{\rho_F} &= 0.0525 \\ &\times \sqrt{\left(\frac{\Delta Q_F}{Q_F} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_S}{Q_S} \right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f} \right)^2}. \quad (9) \end{aligned}$$

根据实验中测光示值的大小和所用光谱光度计的测光准确度, $\frac{\Delta Q_F}{Q_F} = \pm 0.004$; $\frac{\Delta Q_S}{Q_S} = \pm 0.019$ 。由于 $\frac{\Delta f}{f} = 2 \left[\left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right]^{1/2}$, 根据

结果, 以及涂层不均匀性和测量误差, $\Delta R = \pm 2\text{mm}$, $\therefore \frac{\Delta R}{R} = \pm 0.027$; $\frac{\Delta r}{r} = \pm 0.0013$ 。

代入上式得: $\frac{\Delta f}{f} = \pm 0.054$ 。

因此氧化镁涂层反射比的测量误差 $K_1 = \frac{\Delta \rho_F}{\rho_F} = 0.0525 \times 0.0574 = 0.003$ 。

(2) 涂层均匀性、漫射性缺陷带来的误差

辅助积分球测量涂层反射比的方法, 因涂层均匀性、漫射性缺陷对测量 ρ_F 的影响, 从理论上难以估价, 根据有关资料 and 实际测量的经验, 给此项误差 $K_2 = 0.005$ 。

综合以上两项, 涂层绝对反射比的误差为

$$K_F = \sqrt{K_1^2 + K_2^2} = 0.006. \quad (10)$$

工作标准板反射比 ρ_V 的误差 K_V 来源于 MgO 涂层的 ρ_F 的误差 K_F 和仪器的测量误差 K_Q , $K_V = \sqrt{K_F^2 + 2K_Q^2} = 0.008$ 。以工作标准校准测色标准装置, 检定测色白板和色板, 误差 < 0.01 。根据光谱光度测色的误差传递, 色坐标 x, y 的误差范围为 ± 0.0005 — 0.005 , Y 的误差范围为 ± 0.2 — $0.5(\%)$ 。目前根据辅助球测量绝对光谱漫反射比的方法而建立的反射色标准, 可满足测色量值准确一致的基本要求。

反射比标准的国际比对用的是 BaSO_4 和 MgO 的粉末压制品以及乳白玻璃板。乳白玻璃可用抛光或毛面, 光面抛光到 5—10 个干涉条纹, 毛面的颗粒约为 28— $30\mu\text{m}$, 厚度要足以使反射比与基底无关。

参 考 文 献

- [1] D. B. Judd, G. Wyszecki, Color in Business, Science and Industry, 3rd. ed., (1975), 122.
- [2] F. Grum, G. W. Luckey, *Appl. Opt.*, 7-11(1968): 2289.
- [3] D. G. Goebel, B. P. Caldwell, H. K. Hammond, III, *J. Opt. Soc. Am.*, 56-6(1966): 783.
- [4] 荆其诚、焦书兰、喻柏林、胡维生, 色度学, 科学出版社, (1979), 164.
- [5] William H. Venable, Jr., Jack, J. Hsia Victor R. Weidner, NBS Tech. Note, No. 594-11(1976), 20.