

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРАСИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ж.В. ЧЕСНОКОВА, В.Л. МОЛОКОВ, А.А. ШТЕРН

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

Для решения задач промышленной колористики, связанных с необходимостью определения состава сложных красильных ванн, в том числе и отработанных ванн после крашения, разработана оригинальная методика спектрофотометрического анализа [1] и соответствующее программное обеспечение.

Возможность применения такой программы на промышленных предприятиях позволяет, помимо помощи в решении экологических проблем, получить существенный экономический эффект за счет повторного использования красильных ванн. До сих пор для решения обозначенной задачи применялись чисто математические методы сближения экспериментального и моделируемого спектров пропускания. В частности, применяли метод наименьших квадратов и линейное программирование [2].

Нами разработан, алгоритмизирован и программно реализован метод, основанный на колориметрии – воспроизведение координат цвета проверяемого раствора. Далее представлены описание этапов разработки и конечного программного продукта, а также инструкция по эксплуатации.

Рассмотрим моделирование спектра пропускания раствора смесей красителей.

Исходными данными для моделирования являются: калибровочные данные растворов красителей; концентрации красителей в растворе их смеси.

Калибровочные данные базируются на нескольких (обычно 4...7) растворах с различной концентрацией красителя в них. Такие растворы подготавливаются по каждому красителю. После этого измеряются спектры пропускания каждого раствора, и эта совокупность данных используется как базовая для моделирования. Данные такого рода для всех использованных в работе красителей и составляют базу информации по оптическим характеристикам растворов индивидуальных красителей.

Моделирование спектра пропускания по заданным концентрациям осуществляется при допущении аддитивности оптических плотностей. На предварительном этапе по каждому из красителей осуществляется вычисление векторов оптических плотностей (Q), по формуле:

$$Q_i = \lg (1/X_i) / T, \quad (1)$$

где Q – вектор оптической плотности; X – спектр пропускания раствора; T – толщина кюветы, использованной для измерения раствора; $i = 1 \dots NC$, NC – длина калибровочной серии красителя; длина векторов Q и X определяется величиной λ – число спектральных точек измеренных растворов.

Если мы имеем N красителей и вектор искомым концентраций $C(N)$, то для вычисления вектора аддитивной оптической плотности Q_s применяется формула:

$$Q_s = \Sigma (f(Q_i) C_i / N), \quad (2)$$

где $i = 1..N$, $f(Q_i)$ – специфическая векторная функция, которая вычисляется интерполяционным методом из совокупности Q_i , определенной по формуле (1) и нормированной по базовым концентрациям.

После определения вектора оптической плотности смоделированного раствора производится перевод данных в спектр пропускания по формуле, обратной (1):

$$X_s = 10^{Q_s * T}. \quad (3)$$

Далее осуществляется воспроизведение цвета заданного раствора.

Процедура расчета рецептуры остаточной ванны красильного раствора опирается на следующие исходные данные: базовые калибровочные данные для 1, 2 или 3 красителей; спектр пропускания раствора остаточной ванны.

Алгоритм расчета в общем случае сводится к минимизации невязок нелинейной системы:

$$K(C) - K_p = 0, \quad (4)$$

где C – вектор концентраций; $K(C)$ – координаты цвета, определенные по смоделированному спектру пропускания; K_p – координаты цвета, соответствующие заданному раствору остаточной ванны.

В разработанной программе решение системы (4) применяется только для варианта с тремя красителями. При этом воспроизводятся координаты цвета XYZ.

Для двух красителей используется следующий алгоритм. На каждой итерации воспроизводится яркость раствора путем решения уравнения:

$$Y(C_1, C_2) = Y_p \quad (5)$$

с условием $C_1 / C_2 = R = \text{const}$ для данной итерации.

На каждой итерации моделируется спектр пропускания и определяются искомые концентрации красителей, связанные между собой соотношением R . Эта переменная, в свою очередь, варьируется при переходе к следующей итерации для минимизации цветового различия (ΔE) между смоделированным и искомым спектрами пропускания.

Другим вариантом решения задачи для двух красителей является решение системы (4) и воспроизведение координат цветности. При отладке программы проверялись оба этих метода, но предпочтение было отдано первому (уравнение 5).

Что касается варианта с одним красителем, то в этом случае система (4) сводится к нелинейному уравнению с одним неизвестным. При этом наиболее целесообразным представляется воспроизведение яркости искомого раствора, то есть координаты Y .

Разработка программы велась в среде Windows с использованием компилятора Delphi. Результатом разработки является программа "Павлин-растворы", с помощью которой можно решать следующие задачи:

- измерение растворов на спектрофотометре; реализован доступ к приборам Колор Граф (ф. Милтон Рой, США) и модели 8200 ф. Экс-Райт;
- ввод и корректирование базовых калибровочных данных красителей;
- ведение базы данных по отдельным растворам;
- расчет и вывод на экран и печать координат цвета растворов;
- сравнение растворов с определением цветового различия между ними, выраженного в единицах ΔE (CIE L*a*b*-1976);
- графическое представление спектральных данных по пропусканию раство-

ров с возможностью вывода этих данных на печать;

– расчет рецептур остаточной ванны; проверка совместимости красителей.

Алгоритмы решения задачи расчета рецептур описаны выше. Некоторых пояснений требует режим проверки совместимости.

Подразумевается следующая процедура: на спектрофотометре последовательно измеряются растворы отдельных красителей в каких-либо концентрациях; затем измеряется смесевой раствор, формируемый из исходных растворов красителей смешиванием их в один в равных долях.

Этот раствор измеряется на спектрофотометре, после чего на экран выводятся графики отдельных растворов: график смеси и смоделированный график смесевого раствора. По цветовым различиям можно судить о совместимости красителей, поскольку модельный спектр формируется складыванием оптических плотностей, и эксперимент с красителями, не влияющими друг на друга в растворе, должен давать минимальные показатели различий как спектральных, так и по ΔE в системе CIEL^{*}a*b^{*}-76.

Работа программы представлена на рис. 1.

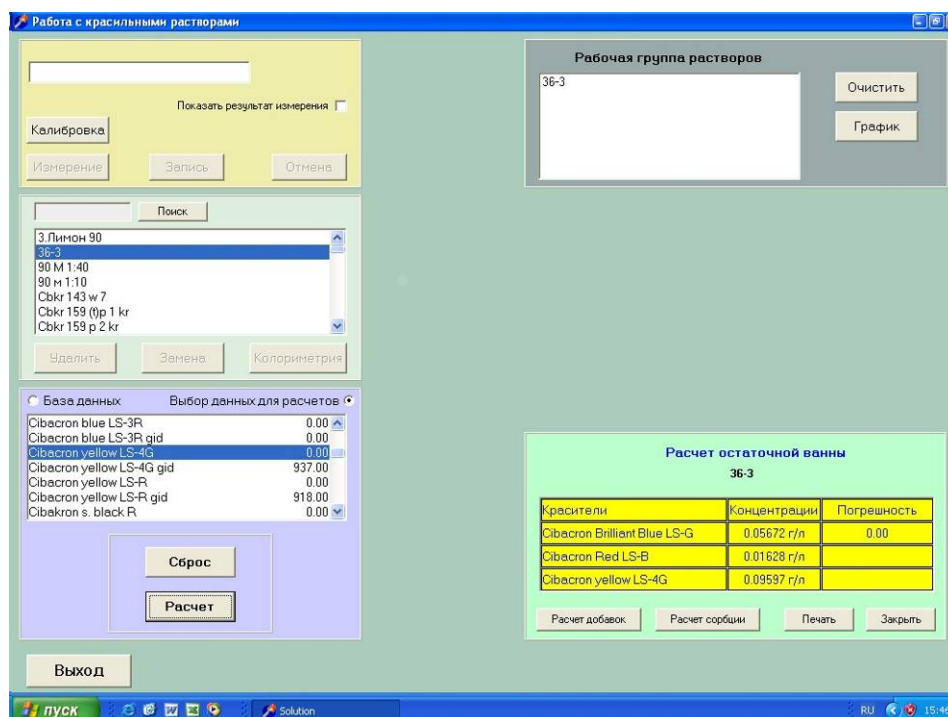


Рис. 1

Составлено руководство по эксплуатации программы "Павлин-растворы" и проведена ее апробация в лабораторных и производственных условиях на ЗАО "Московский ткацко-отделочный комбинат" ("МТОК").

При тестировании разработанной программы были выполнены следующие работы:

- формирование базовой информации по красителям;
- проверка расчетов рецептур остаточных ванн, оценка погрешности результатов;
- практические расчеты рецептур остаточных ванн;
- использование остаточных ванн для крашения текстильных материалов;
- анализ результатов.

№ п/п	Номер цвета	Наименование красителей и ТВВ									ΔЕ
		цибакроны LS, % от массы пряжи						соль г/л	кальцин. сода, г/л	NaOH 30%-ная, мл/л	
		желтый R	оранжевый BR	красный 6G	ярко-синий G	синий 3R	Navy G				
1	<u>14 красный</u>										
	крашение: эталонное	-	0,143	0,844	-	-	0,0058	17,5	5	1,25	-
	повторное	-	0,117	0,793	-	-	0,004	-	-	-	1,74
2	<u>59 т. синий</u>										
	крашение: эталонное	-	-	0,327	0,646	-	1,23	17,5	5	1,25	-
	повторное	-	-	0,292	0,589	-	1,044	-	-	-	1,5
3	<u>235 олива</u>										
	крашение: эталонное	0,481	0,260	-	-	0,614	-	17,5	5	1,25	-
	повторное	0,440	0,234	-	-	0,549	-	-	-	-	1,71

Поскольку работа ориентирована на ее последующее внедрение в условиях красильной фабрики ЗАО "МТОК", для формирования базовых данных использовались применяемые на этом предприятии красители фирмы Циба. Практическое применение этого метода представлено в табл. 1 (рецептура эталонного и повторного крашения хлопчатобумажной пряжи в цвета модной гаммы «Семеновская пряжа»).

ВЫВОДЫ

1. Разработан колориметрический метод определения концентраций красителей в многокомпонентных красильных растворах. Данный метод алгоритмизирован и программно реализован.

2. Показана возможность применения разработанной методики для расчета добавок красителей при рекуперации отработанных красильных ванн с целью их повторного использования.

3. Проведена производственная проверка предлагаемого метода при крашении хлопчатобумажной пряжи активными красителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М.И., Булатов И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1968.

2. Романовский Ю.М. Вычислительная техника в управлении // Сб. статей. – М., 1966. С.326.

Рекомендована кафедрой химических технологий. Поступила 27.02.07.