

Klaus Witt

**Bestimmung optischer
Kennwerte lumineszierender
und reflektierender
Materialien**

258

Forschungsbericht



Die Aufgaben
der Bundesanstalt
stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- ▶ Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- ▶ Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z. B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- ▶ Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- ▶ Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- ▶ Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfasst die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- ▶ Forschung und Entwicklung
- ▶ Prüfung, Analyse und Zulassung
- ▶ Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstitutionen eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Messwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MN PQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1600 Mitarbeiter, darunter mehr als 700 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dr. rer. nat. Klaus Witt

**Bestimmung optischer Kenn-
werte lumineszierender und
reflektierender Materialien**

Forschungsbericht 258

Berlin 2003

Impressum

Forschungsbericht 258: **Bestimmung optischer Kennwerte
lumineszierender und reflektierender Materialien**
2003

Herausgegeben von der Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Tel: +49 30 8104-0
Fax: +49 30 8112029
E-mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2003 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
D-27568 Bremerhaven
Telefon +49 471 94544-0
Telefax +49 471 945 44-77/-88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM-Referat G.1

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89701-977-9

Zusammenfassung

Die UV/VIS-Spektrometrie an lumineszierenden und reflektierenden Materialien zur Bestimmung optischer Kennwerte wird nach der 2-Monochromator-Methode (2MM) (monochromatische Anregung) und der 1-Monochromator-Methode (1MM) (poly-chromatische Anregung) praktiziert. Wie weit die verschiedenen Methoden zu vergleichbaren Ergebnissen kommen, sollte in einem Rundversuch mit insgesamt drei 2MM- und sieben 1MM-Spektrometern anhand eines umfangreichen Probensatzes aus verschiedenen Materialtypen bestimmt werden. Während die 2MM-Spektrometer eine von der Strahlungsquelle unabhängige Bestimmung der spektralen Strahldichtefaktoren von Lumineszenz und regulärer Reflexion für vorgegebene Lichtart zulassen, aus denen die Gesamtstrahldichtefaktoren zu bilden sind, benötigen die 1MM-Spektrometer im Idealfall eine präzise D65-Strahlungsquelle, wenn auf Normlichtart D65 bezogene spektrale Gesamtstrahldichtefaktoren bestimmt werden sollen. Diese Voraussetzung war nur in einem Fall erfüllt, die übrigen 1MM-Spektrometer verwendeten eine Xenonlampe in Verbindung mit einer UV-Partialfilterung justiert für optisch aufgehellte weiße Proben, die nur den UV-Spektralbereich der Xenon-Quelle auf ähnliche Wirkung wie die der Normlichtart D65 bringt.

Die 2MM-Spektrometer erwiesen sich als gut übereinstimmende Referenzgeräte bei kaum bis schwach strukturierten Proben. Bei starker Probenstruktur verändern sich bei unterschiedlicher Messgeometrie vor allem die spektralen Strahldichtefaktoren der regulären Reflexion erheblich, während die der Lumineszenz nahezu unabhängig bestimmbar bleiben. Bei den 1MM-Spektrometern mit UV gefilterter Xenonlampe werden wegen der speziellen Justierung die spektralen Gesamtstrahldichtefaktoren von optisch aufgehellten weißen Proben mit relativ geringer Streuung wiedergegeben. Bei bunt lumineszierenden Proben versagt die UV-Anpassung, da auch Teile des nicht angepassten VIS-Spektrums die Lumineszenz erzeugen. In diesen Fällen wird bei gerichteter Messgeometrie die Lumineszenz mit Bezug zur Normlichtart D65 überhöht dargestellt, bei Kugelgeometrie wegen des bekannten Kugelfehlers zu niedrig.

Die farbmetrischen Auswertungen bilden die spektralen Differenzen analog ab. Die Frage, ob trotz fehlender Übereinstimmung in den absoluten Kennzahlen wenigstens relative Farbunterschiede von den verschiedenen Spektrometern vergleichbar ermittelt werden, ließ sich ansatzweise aus einigen zusammengestellten Probenpaaren beantworten: die 1MM-Spektrometer unterscheiden sich deutlich stärker als die 2MM-Spektrometer.

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangslage	5
2	Ziel	5
3	Partner	5
4	Programm	5
5	Materialien	6
6	Geräte	7
6.1	2-Monochromator-Spektrometer (2MM) (monochromatische Einstrahlung)	7
6.2	1-Monochromator-Spektrometer (1MM) (polychromatische Einstrahlung)	7
7	Ablauf der Messungen	9
8	Auswertungen	10
9	Ergebnisse	11
9.1	Spektrale Vergleiche	11
9.1.1	Lumineszenz- und Reflexions-Strahldichtefaktoren (2-MM-Spektrometer)	11
9.1.2	Gesamt-Strahldichtefaktoren (1MM- & 2MM-Spektrometer)	12
9.2	Farbmetrische Vergleiche	12
10	Schlussfolgerung	13
11	Literatur	14

1 Ausgangslage

Lumineszierende Materialien, wie spezielle Farbpigmente oder Farbmittel, reflektierende Folien und Kunststoffteile werden verstärkt in sicherheitsrelevanten Anwendungen eingesetzt. Diese Materialien unterscheiden sich von herkömmlichen Materialien durch einen zusätzlichen Anteil emittierter sichtbarer Strahlung (Energie), die bei der Einstrahlung im kürzerwelligen Spektralbereich (vielfach UV) absorbiert worden ist. Dadurch erfahren diese Materialien eine zusätzliche Steigerung der Helligkeit (und z. T. Buntheit), die sie dazu prädestinieren, in Gefahrenbereichen die Aufmerksamkeit von Personen besonders anzuregen. Die messtechnische Erfassung ihrer optischen Kennwerte ist eine komplexe Aufgabe, die in unterschiedlicher Weise gerätetechnisch gelöst wurde und daher zu Ergebnissen führte, die schlecht miteinander vergleichbar waren. In früheren Jahren sind lumineszierende Materialien oftmals genauso gemessen worden wie nicht lumineszierende, ohne auf eine Trennung der Komponenten der regulären Reflexion und der Lumineszenz zu achten. Hierbei sind verschiedene Fehler entstanden, die einerseits zu einer Überanregung der Lumineszenz führten (Anregungsquelle hatte mehr UV-Anteil als der Standard-Lichtart entsprach), andererseits zu einer Dämpfung der Lumineszenz führten (Fehl-messung bei Anwendung der Kugelgeometrie).

In der Gerätetechnik haben sich neuere Entwicklungen gezeigt, die zu einer besseren Übereinstimmung der optischen Kennwerte zwischen verschiedenen Geräten führen sollte. Zur Klärung der Frage, wie groß die verbliebenen Unsicherheiten tatsächlich sind, fehlte bisher ein systematisch angelegter Messvergleich zwischen Geräten mit Hilfe eines repräsentativen Probensatzes.

2 Ziel

Die BAM regte nach Abstimmung mit dem Normenausschuss DIN FNF/FNL 25 sowie einer Gruppe von Geräteherstellern und Anwendern ein neues Forschungs-Projekt an, dessen Ziel es war, systematische und statistische Einflussgrößen auf die optischen Kennwerte lumineszierender Materialien festzustellen.

3 Partner

Ab Sommer 1999 wurden Gespräche mit möglichen Partnern geführt, um die Bereitschaft zur Mitarbeit auszuloten. Daraus entwickelte sich bis Herbst 2000 eine konkrete Programmstruktur. Die BAM übernahm die Federführung und Durchführung des Projektes und brachte zwei Messgeräte ein. Folgende Gerätehersteller stellten Geräte für die Spektrometrie lumineszierender Materialien zusätzlich zur Verfügung:

- Datacolor GmbH, Marl,
- GretagMacbeth GmbH, Martinsried,
- HunterLab, Farbmess-Service Jansen, Murnau,
- Labsphere, Uhlidingen
- Minolta Europe GmbH Deutschland, Langenhagen & Regnitz Losau,.

Lumineszierende Materialien wurden von der BAM und folgenden Partnern zur Verfügung gestellt:

- Ciba Speciality Chemicals, Grenzach-Wyhlen,
- Clariant GmbH, Frankfurt am Main,
- 3M Laboratories Europe, Neuss,
- Labsphere, Uhlidingen,
- Nippon Carbide Industries Europe, Heerlen, NL,
- Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V. (TITK), Rudolstadt-Schwarza,
- Textilforschungs-Institut Thüringen-Vogtland e. V. (TITV), Greiz.

4 Programm

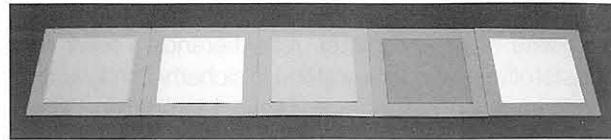
Folgender Ablaufplan wurde mit den Partnern erarbeitet.

- Materialien werden bis Januar 2001 der BAM, Laboratorium S.13, zur Verfügung gestellt.
- Die BAM, Laboratorium S.13, beginnt im Januar 2001 mit Messungen am 2-Monochromator-Messplatz (2MM).
- Gerätehersteller stellen ihre Geräte ab Januar 2001 zu vereinbarten Zeiten dem BAM.
- Laboratorium S.13, zur Verfügung - die Messungen erfolgen durch BAM-Personal nach Einweisung - oder führen mit eigenem Personal in der BAM die Messungen durch.
- Die BAM, Laboratorium S.13, übernimmt die Auswertung und Zusammenstellung der Ergebnisse bis Herbst 2001.
- Nach Abschluss der Auswertungen werden in einer Sitzung aller Beteiligten die Ergebnisse diskutiert, wird die Art eines Abschlussberichtes und von Publikationen besprochen.

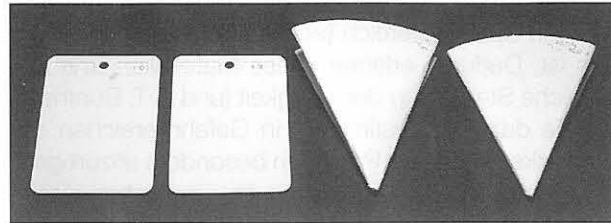
5 Materialien

Materialien wurden wie folgt zur Verfügung gestellt.

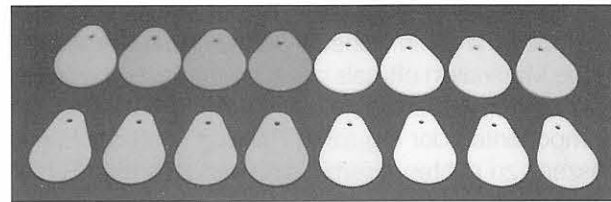
- BAM: 5 Lackproben: Grün, Gelb, Orange, Rot, Weiß (Abb. 1).
- ex Ciba: 2 weiße Kunststoffproben: Nr. 10 und 12, 2 weiße Filterpapiere: No. 4 Tin ABP-X 0,8% und No. 4 TIN SK 0,8% (Abb. 2),
- Clariant: Hostasol Rot GG in Akulon M 223 D (PA) in 0,005%, 0,02%, 0,05%, 0,1% (Abb. 3), Hostasol Gelb 3G in Akulon M 223 D (PA) in gleichen Konzentrationen, Hostasol Rot GG in Shell PS N 4001 (PS) in gleichen Konzentrationen, Hostasol Gelb 3G in Shell PS N 4001 (PS) in gleichen Konzentrationen,
- Labsphere: 5 Spectralon-Proben, USFS Kennnummer: 200, 205, 210, 336, 461 (Abb. 4),
- 3M: 3 Scotchlite DG: Gelb-Grün, Gelb und Orange (Abb. 5),
- Nippon Carbide: 3 Nikkalite Crystal FI: Yellow Green, Yellow, Orange; Hi-Scal Red 7F – 200 (Abb. 6).
- TITK: 3 auf Blech gewickelte Garne fluoreszierend: Gelb, Orange, Weiß (siehe KAUFMANN & FEUSTEL 2000) (Abb. 7),
- TITV: 5 auf Träger montierte weiße Textilien mit steigendem Anteil optischer Aufheller, Kennzeichen P1 bis P5 (Abb. 8).



(Abb. 1)



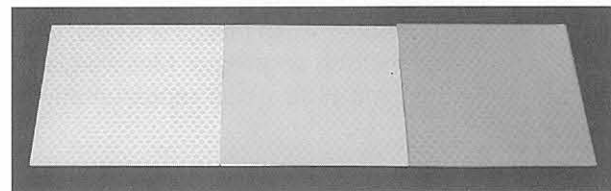
(Abb. 2)



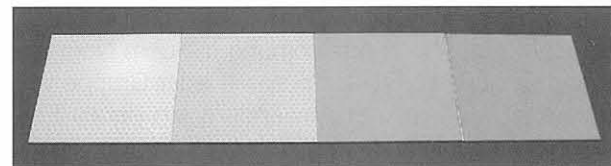
(Abb. 3)



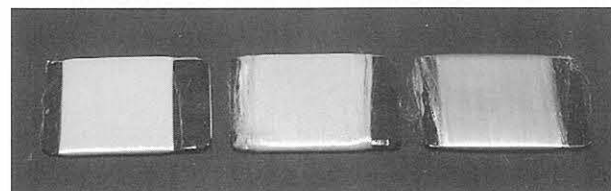
(Abb. 4)



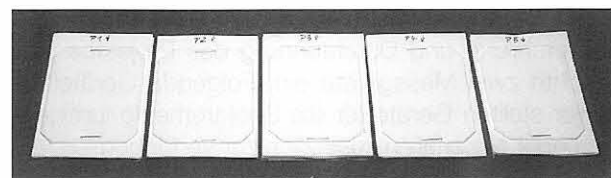
(Abb. 5)



(Abb. 6)



(Abb. 7)



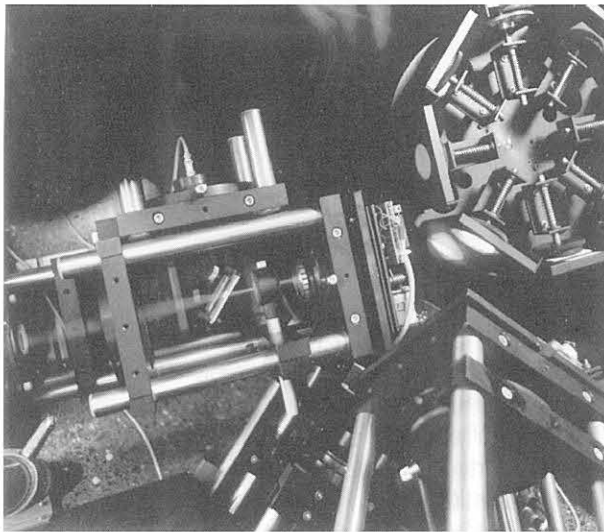
(Abb. 8)

6 Geräte

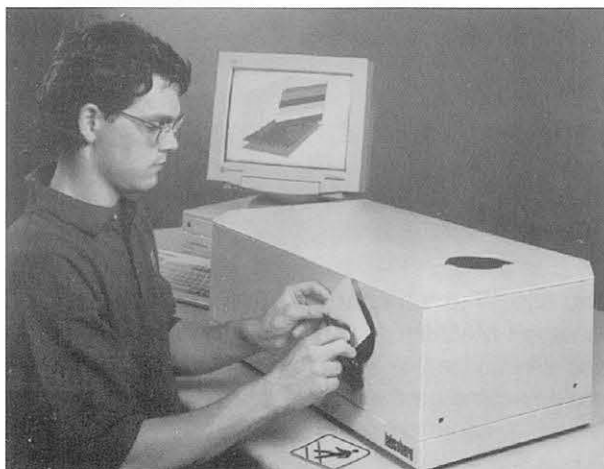
Folgende Spektrometer standen zur Verfügung (Nomenklatur der Messgeometrie folgt dem Entwurf von CIE Publ. 15.3, vermutliches Erscheinungsdatum 2002. Sie wird hier nach Erfordernis erläutert).

6.1 2-Monochromator-Spektrometer (2MM) (monochromatische Einstrahlung)

- **BAM-2MM**, Eigenbau mit Messgeometrie $45^\circ \times 0^\circ$, $x =$ gerichtet, optische Bandbreite 10 nm, Unsicherheiten ($k=2$, d.h. erweiterte Unsicherheit entsprechend zweifacher Standardabweichung) für den spektralen Reflexions-Strahldichtefaktor werden auf $\pm 1\%$, für den Lumineszenz-Strahldichtefaktor auf $\pm 3\%$ abgeschätzt,



- **Labsphere BFC-450**, Messgeometrie $45^\circ a:0^\circ$, $a =$ annular, optische Bandbreite 10 nm, als Inter-Instrument Übereinstimmung werden $0,15 \Delta E^*_{ab}$ für 10 BCRA Kacheln und $0,30 \Delta E^*_{ab}$ für 7 lumineszierende Proben angegeben.



- **Minolta CM-3800d**, Messgeometrie $d:8^\circ$, hier verwendet $de:8^\circ$, $e =$ excluded, d. h. bei geöffneter Glanzfalle, um bei gut glänzenden Proben Ergebnisse besser mit denen bei gerichteten Messgeometrien vergleichen zu können, optische Bandbreite 14 nm, Wiederholbarkeit ($k=1$) im Bereich 360 – 390 nm innerhalb 0,8%, im Bereich oberhalb 390 nm 0,6%.



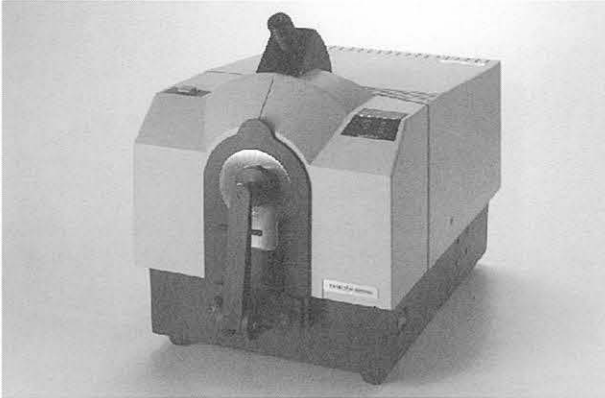
6.2 1-Monochromator-Spektrometer (1MM) (polychromatische Einstrahlung)

- **BAM-D65**, Eigenbau mit Messgeometrie $45^\circ \times 0^\circ$, Strahlung einer Xenonlampe wird durch Partialfilterungen (siehe Bild) auf spektrale Strahlungsverteilung von NL D65 angepasst, Unsicherheit ($k=2$, d.h. erweiterte Unsicherheit entsprechend zweifacher Standardabweichung) für den Gesamt-

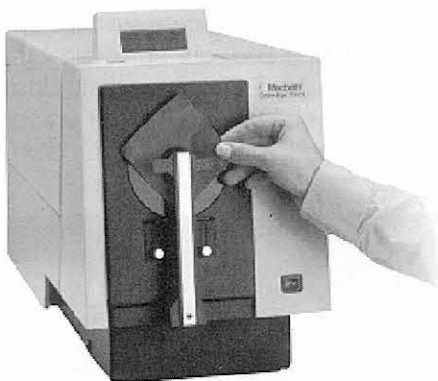


strahllichtefaktor wird auf $\pm 3\%$ abgeschätzt,

- **Datacolor SF600 PLUS** mit Messgeometrie $d_e:8^\circ$, Strahlung einer Xenon-Blitzlampe wird durch ein justierbares UV-Filter im UV-Teil so abgeschwächt, dass der für ein weiß aufgehelltes Referenzmaterial zertifizierte Weißgrad am Gerät angezeigt wird, fotometrischer Bereich 0 – 200 % Reflexion, Inter-Instrument Übereinstimmung $\geq 0,15 \Delta E^*_{ab}$ maximal, $\geq 0,10 \Delta E^*_{ab}$ durchschnittlich auf BCRA-Kacheln mit Glanzeinschluss,



- **GretagMacbeth COLOR-EYE 7000A** mit Messgeometrie $d_e:8^\circ$, Strahlung einer Xenon-Blitzlampe wird durch ein justierbares UV-Filter im UV-Teil so abgeschwächt, dass der für ein weiß aufgehelltes Referenzmaterial zertifizierte Weißgrad am Gerät angezeigt wird, fotometrischer Bereich 0 – 200 % Reflexion, Inter-Instrument Übereinstimmung durchschnittlich $< 0,08 \Delta E^*_{ab}$,



- **Hunterlab LABScanXE** mit Messgeometrie $0^\circ:45^\circ_c$, c = circumferential bedeutet punktweise Abnahme des reflektierten Lichtes an 15 Stellen auf dem 45° -Kegel, Strahlung einer Xenon-Blitzlampe wird durch ein justierbares UV-Filter im UV-Teil so abgeschwächt, dass der für ein weiß aufgehelltes Referenzmaterial zertifizierte Weißgrad am Gerät angezeigt wird, fotometrische Skala ausgelegt für 0-150% Reflexion, Inter-Instrument Übereinstimmung $\leq 0,15 \Delta E^*_{ab}$ (Durchschnitt), $\leq 0,36 \Delta E^*_{ab}$ (Maximum),



- **Minolta CM-3600d** mit Messgeometrie $d_e:8^\circ$, Strahlung einer Xenonblitzlampe wird im UV-Teil durch einen rechnerischen Prozess so bewertet, dass für ein aufgehelltes Referenzmaterial der zertifizierte Weißgrad erreicht wird, Inter-Instrument Übereinstimmung: $\Delta E^*_{ab} = 0,15$ (Mittelwert bezogen auf 12 BCRA Farbstandards zum Mastergerät). Optische Bandbreiten aller Spektrometer 10 nm.



Tab. 1 Übersicht über wesentliche technische Spezifikationen

Gerät	Mess-Geometrie	Messfeldgröße (mm)	Anregung	Mess- λ von bis (nm)
BAM-2MM	45°x:0°	d = 30	monochrom.	300 - 800
BFC-450	45°a:0°	d = 25	monochrom.	380 - 780
CM-3800d	de:8°	8x18	monochrom.	360 - 730
BAM-D65	45°x:0°	21x26	Polychr., D65	380 - 780
SF600 PLUS	de:8°	d = 30	Polychr., UV-Filter	360 - 700
COLOR-EYE	de:8°	d = 25,4	Polychr., UV-Filter	360 - 750
LabScan XE	0°:45°c	30,5 - 50,8	Polychr., UV-Filter	400 - 700
CM-3600d	de:8°	d = 25	Polychr., UV-Filter	360 - 740

Alle vier Spektrometer mit UV-Justierung korrigieren vor allem den UV-Teil der Xenon-Strahlung, den VIS Teil gelegentlich bis 460 nm, im Unterschied zur BAM D65-Anpassung, die den gesamten relevanten Spektralbereich an den der NL D65 anpasst.

7 Ablauf der Messungen

Die vorgesehenen Proben trafen in der BAM bis Mitte Januar 2001 ein. Festgelegt wurden drei Wiederholungsmessungen an jeder Probe, wobei die Proben um ihre Normale so gedreht wurden, dass ein azimuthale Orientierung von etwa 0°, 45° und 90° erreicht wurde. Die 0° Orientierung war bei gerichteter Messgeometrie mit der Orientierung der optischen Einfallsebene gleich gesetzt, sonst beliebig, meist vertikal zur Anlage an der Messöffnung.

Labsphere lieferte **BFC-450** Ende 2000 bei der BAM an, die Messungen wurden nach Einweisung und Kalibrierung des Detektorsystems durch Labsphere von BAM-Personal ab 2. Woche 2001 begonnen. Die täglichen Kalibrierkontrollen verliefen alle positiv, so dass eine Nachkalibrierung nicht erforderlich war.

Gleichzeitig begannen Messungen am **BAM-2MM**. Wegen des erhöhten Zeitaufwandes wurden an diesem Gerät die Proben ohne gerichtete Vorzugsstruktur insgesamt nur zweimal (0°, 90°) gemessen. Der Gesamtzeitaufwand für die Messungen erstreckte sich wegen Unterbrechungen zur Messung an den Fremdgeräten bis in den Juni 2001.

Minolta lieferte **CM-3800d** in der 3. KW 2001 an und wies das BAM-Personal in die Durchführung der Messungen ein. Diese begannen in der 4. KW 2001. Die Kalibrierungen wurden mit werksseitigen Normalen nach Betriebsanleitung durchgeführt.

Datacolor lieferte **SF600 PLUS** in der 8. Woche und führte die Messungen zusammen mit BAM-Personal durch. Die Kalibrierschritte und Justierschritte für das UV-Filter wurden der Betriebsanleitung entsprechend mit werksseitigen Normalen vorgenommen.

In der 9. KW 2001 erfolgten Messungen am **BAM-**

D65 Messplatz ohne Wiederholungen. Die Orientierung der Proben in Bezug zur optischen Einfallsebene betrug 0°.

Hunterlab lieferte **LABScan XE** in der 10. KW 2001 und führte die Messungen zusammen mit BAM-Personal durch. Die Kalibrierungen und Justierschritte für das UV-Filter erfolgten nach Betriebsanleitung mit werksseitigen Normalen. Proben, bei denen die Reflexionsskala von 150% überschritten wurde, wurden versuchsweise gemessen, als ob diese Einschränkung nicht existierte.

Durch eine weitere Absprache wurde von GretagMacbeth das **COLOR-EYE 7000A** mit in das Programm aufgenommen. GretagMacbeth lieferte in der 29. KW 2001 und führte zusammen mit BAM-Personal die Messungen durch. Kalibrierung und Justierschritte wurden nach Betriebsanleitung mit werksseitigen Normalen durchgeführt.

Ebenso wurde von Minolta die Messung mit **CM-3600d** zusätzlich angeboten vor allem vor dem Hintergrund einer neuen technischen Lösung für die Ermittlung UV-gefilterter spektraler Strahldichtefaktoren. Die Anlieferung des Gerätes und die Messungen zusammen mit BAM-Personal erfolgten in der 39. KW 2001, wobei wie in den anderen Fällen auch die Kalibrierung nach Betriebsanleitung mit werksseitigem Normal durchgeführt wurde. Die UV-Justierung geschieht in diesem Fall rechnerisch: mit einer ungefilterten Blitzlampe mit vollem UV-Anteil und einer gefilterten Blitzlampe mit reduziertem UV-Anteil werden mittels eines optisch aufgehellten Referenzmaterials Faktoren berechnet, die zur Kontrolle bei der Messung der Proben verwendet werden.

8 Auswertungen

Bei den 2MM-Spektrometern lagen als Messwerte bispektrale Transitionsfaktoren in Form einer zweidimensionalen Matrix vor, aus denen für eine Bezugslichtart die spektralen Lumineszenz-, Reflexions- und Gesamtstrahllichteffektoren zu berechnen sind (GUNDLACH 1985/86). Als Bezugslichtart wurde NL D65 gewählt. Für diese Bedingung wurden die drei Arten von spektralen Strahllichteffektoren entweder durch die Geräte-Software berechnet oder im Fall des BAM-2MM Spektrometers durch ein Software-Programm („Reflexion 1.57“) an einem getrennten PC, dem die Rohdaten über Disketten zugeführt wurden.

Tabellen der spektralen Strahllichteffektoren wurden für die 2MM-Spektrometer nach Lumineszenz- (L), regulären Reflexions- (R) und den Gesamt-Strahllichteffektor (T) in Excel-Tabellen zusammengestellt (**Dateien und Grafiken auf beigefügter CD**). Bei den 1MM-Spektrometern lagen entsprechend nur die Daten der Gesamt-Strahllichteffektoren vor. Zu Vergleichszwecken wurden bei den 2MM-Daten L- und R-Spektren jeder Probe zusammengefasst und für den gemeinsamen Wellenlängenbereich aller drei Spektrometer grafisch aufbereitet. Für die meisten weiteren Auswertungen wurde das BAM-2MM-Spektrometer als Referenzgerät verwendet und in einem zweiten Schritt die Differenzen der Strahllichteffektoren gegenüber den Werten des BAM-2MM-Spektrometers im gleichen Tabellenblatt berechnet und ebenfalls grafisch dargestellt. In den Grafiken werden die L- und R-Spektren entsprechend gekennzeichnet. In die Differenz-Grafiken wurde zusätzlich zur besseren Orientierung das Maximum des L-Spektrums hinsichtlich Wellenlänge und Strahllichteffektor laut BAM-2MM eingetragen (**siehe Ordner 2mmlr auf beigefügter CD**).

Für BAM-Proben und strukturierte Proben wurde die Auswirkung der Drehung der Proben auf die Messergebnisse dargestellt (**siehe Ordner 2MMRotLR auf beigefügter CD**).

Die vergleichende Darstellung der Ergebnisse aller Spektrometer nutzte die T-Spektren aus. In diesem Fall wurden alle acht Datenreihen einer Probe zusammengestellt und für die Grafiken auf den gemeinsamen Wellenlängenbereich zugeschnitten. Auch hier wurden die Differenzen der Strahllichteffektoren gegenüber den T-Daten des BAM-2MM berechnet und grafisch aufbereitet. In die Differenz-Grafik wurde zusätzlich Wellenlänge und Strahllichteffektor des T-Maximums laut BAM-2MM eingetragen (**siehe Ordner Total auf beigefügter CD**).

Die farbmetrischen Auswertungen für alle Arten von spektralen Strahllichteffektoren erfolgten für die Bedingungen NL D65 und 2°-Normalbeobachter, wie sie für die Zulassung von Verkehrszeichen normiert sind (vgl. DIN 6171). In den meisten Fällen wurden die Normfarbwerte X, Y, Z und CIELAB-Koordinaten L*, a*, b* mit Hilfe der jeweiligen Geräte-Software berechnet und im Protokoll ausgedruckt. In einzelnen Fällen

mussten fehlende Werte neu berechnet werden:

- bei COLOR-EYE 7000A hatte der 10°-Normalbeobachter zugrunde gelegen,
- bei CM-3800d waren die Auswertungen nur für den Gesamtstrahllichteffektor vorgenommen worden,
- bei CM-3600d waren die Auswertungen in CIELAB-Koordinaten übertragen worden.

In diesen Fällen wurde eine neue farbmetrische Auswertung auf der Grundlage der spektralen Strahllichteffektoren vorgenommen. Da unklar war, ob die Softwares der Gerätehersteller die farbmetrische Auswertung direkt von 10 nm Intervallen durchführten oder eventuell von 5 nm Intervallen nach kubischer Untertafelung von 10 nm Werten, wurde der erstere Fall als der wahrscheinliche angenommen und eine BAM-Software verwendet, die sich auf 10 nm Intervalle ohne Untertafelung stützt (WIFDPRV10nm.for). Kleine, aber vernachlässigbare Unterschiede zwischen BAM-Auswertung und Auswertung nach Geräte-Software könnten hierin ihre Ursache haben.

9 Ergebnisse

9.1 Spektrale Vergleiche

9.1.1 Lumineszenz- und Reflexions-Strahldichtefaktoren (2-MM-Spektrometer)

Allgemeine Ergebnisse über die spektralen Unterschiede der Lumineszenz- und Reflexions-Strahldichtefaktoren (überwiegend Mittelwerte bei Mehrfachmessungen oder ausgewählte Einzelmessungen) sind im **Anhang 1 Tab. 1 bis 3 (Datei Anhang 1_Tab_Spec.xls)** niedergelegt. **Tab. 1 (Blatt LR_Vergl)** enthält Angaben zu den spektralen Unterschieden der 2MM-Spektrometer in Bezug auf das BAM-2MM-Spektrometer. Spannen der Differenzen der L-Werte werden für die Haupt-Lumineszenz-Bande abgeschätzt sowie ebenso entsprechende Spannen der regulären Reflexion im benachbart liegenden Spektralbereich.

Die größere optische Bandbreite des CM-3800d macht sich durchgängig bei steilen Flanken vor allem im Spektrum der regulären Reflexion bemerkbar. Die Anstiege verlaufen flacher als aus den Daten der beiden anderen Spektrometer abzulesen ist. In den Differenzspektren ist in diesen Fällen ein Durchschwingen von positiven zu negativen Differenzen zu erkennen. Das BFC-450 zeigt ausschließlich für die L-Spektren nahezu sinusförmige Überlagerungen der spektralen Kurven, die als Artefakte zu werten sind. Sie werden in den Differenzspektren besonders gut erkennbar mit konstanten Minima bei 410, 430, 460, 480, 500, 520, 540, 560(570), 610, 630, 650, 670 nm. Hinzu kommt am langwelligen Ende des Spektralbereichs oftmals ein erneutes Ansteigen der L-Kurven, das ebenfalls als Artefakt zu werten ist.

Die unterschiedlichen Messgeometrien können sich auf die Messergebnisse auf zweierlei Weise auswirken:

- a) Seidenglänzende Oberflächen werfen einen Teil der Oberflächenreflexion außerhalb des Spiegelwinkels zurück, der trotz geöffneter Glanzfalle in die Kugel eintritt und mit gemessen wird; bei $45^\circ:0^\circ$ Geometrien ist dieses Risiko minimiert.
- b) Die Reflexions-Indikatrix des innerhalb der Probe gestreuten Lichtes ist möglicherweise nicht räumlich völlig gleichförmig und sorgt dann für unterschiedliche „Einfangquerschnitte“ der Probenstreuung durch den Detektor je nach Ausbildung der Messgeometrie.

In Fall a) ist zu erwarten, dass vor allem im Absorptionsbereich einer pigmentierten Schicht bei der $de:8^\circ$ -Messgeometrie erhöhte Messwerte gefunden werden. Dieser Fall tritt unter den unstrukturierten Proben nur bei Nippon Carbide Hi-Scal Red mit seidenglänzender Oberfläche auf.

Im Fall b) können sich Verschiebungen im Plateaubereich der regulären Reflexion ergeben. Nach Anhang 1 Tab. 1 liegen bei den meisten der nicht bis schwach strukturierten Proben die spektralen Strahl-

dichtefaktoren der regulären Reflexion bei CM-3800d und BFC-450 niedriger als beim BAM-2MM allgemein über die geschätzte Unsicherheit hinaus. Diese Effekte werden als Zeichen einer Unsymmetrie der Proben-Indikatrices gewertet.

Bei stark strukturierten Proben (gewickelte Garne von TITK, retroreflektierende Folien von 3M und Nippon Carbide) steigen diese Unsymmetrien z. T. gewaltig an. In diesen Fällen ist zusätzlich eine Abhängigkeit der gesamten Reflexions-Indikatrix von der Probenorientierung zu finden, die mit einer $45^\circ:0^\circ$ Messgeometrie bei passender Orientierung der Probe hinreichend genau aufgezeigt werden kann. Diese Verhältnisse werden in **Anhang 1 Tab. 2 (Datei Anhang 1_Tab_Spec.xls, Blatt LR_Orient)** veranschaulicht, wo die maximalen Differenzen der Strahldichtefaktoren bei drei Orientierungen der Proben (0° , 45° , 90°) in Bezug auf die 0° -Orientierung berechnet sind. Am deutlichsten lässt sich der Effekt anhand der gewickelten Garne (TITK) nachvollziehen. Wenn bei der $45^\circ:0^\circ$ Messgeometrie die Garnrichtung mit der optischen Einfallsebene übereinstimmt, empfängt der Detektor nur Streulicht aus dem Inneren der Probe. Wenn die Probe um 90° gedreht wird, empfängt der Detektor unvermeidlich spiegelreflektierte Anteile, die z. T. von der Oberfläche der Garne direkt als „weißes“ Licht, z. T. nach Durchgang durch die transparenten Garnfasern als gefärbtes Licht auftreten. Im Einzelfall können auf diese Weise Überhöhungen um mehrere 100% entstehen, da der Detektor für diffuse Reflexion und nicht für gerichtete Reflexion kalibriert ist. Eine anteilige Einspiegelung gerichteten Lichtes in den Detektor lässt sich bei allen zirkularen Messgeometrien (CM-3800d, BFC-450) nicht vermeiden und führt zu einer Überhöhung der Reflexions-Strahldichtefaktoren, wie sowohl aus den Ergebnissen mit CM-3800d als auch mit BFC-450 im Vergleich zu BAM-2MM unter 0° -Orientierung abzulesen ist. Trotz der zirkularen Messgeometrien werden darüber hinaus zusätzliche azimuthale Wirkungen im Reflexions-Strahldichtefaktor erkennbar, die auf gewisse Unsymmetrien in den Messgeometrien selbst zurückzuführen sind. Als Sonderfall treten beim BFC-450 Sprünge in der spektralen Reflexions-Kurve bei 570 nm auf, wo ein Ordnungssperfilter eingeschwenkt wird. Offensichtlich treten am Filter bei diesen Proben weitere unerwünschte optische Effekte auf. Im Gegensatz zu den sehr starken Erhöhungen der Reflexions-Strahldichtefaktoren, verhalten sich die Lumineszenz-Strahldichtefaktoren sehr „freundlich“. Sie variieren um geringe Werte, die problemlos einer gewissen Inhomogenität der Proben anzulasten sind. Offensichtlich verhalten sich die lumineszierenden Moleküle als angenähert ideale Emittoren ohne Vorzugsrichtung im Raum.

Die Ergebnisse an den Garnen lassen sich mit Abschwächung auf die retroreflektierenden Folien (3M, Nippon Carbide) übertragen. In diesen Fällen sorgen die in der Schicht eingebetteten optisch aktiven Bau-

teile für azimuthale Abhängigkeiten. Zum Vergleich ist in **Anhang 1 Tab. 2** eine unstrukturierte Probe mit aufgenommen: Nippon Carbide Hi-Scal Red. Ein Azimuth-Effekt ist nur für die Lumineszenz am BAM-2MM festzustellen, der möglicherweise mit ungleichförmiger Dicke der lumineszierenden Schicht zusammenhängt und u. a. auch bei den BAM-Proben zu beobachten ist. Die Variationen der Lumineszenz-Strahldichtefaktoren sind beim BAM-2MM in der Regel deutlich kleiner als die der Reflexions-Strahldichtefaktoren. Die bei CM-3800d zu beobachtenden erhöhten Differenzwerte der Lumineszenz-Strahldichtefaktoren könnten mit der kleinen Messfläche zusammenhängen, die Inhomogenitäten der betreffenden Proben stärker wirksam werden lässt.

9.1.2 Gesamt-Strahldichtefaktoren (1MM- & 2MM-Spektrometer)

In **Anhang 1 Tab. 3 (Datei Anhang_1_Tab_Spec.xls, Blatt Tot_Vergl)** sind aus den Messungen der Gesamt-Strahldichtefaktoren (T) an allen Messgeräten typische Differenzen im Vergleich zum BAM-2MM herausgezogen worden. Aufgeführt ist eine Spanne der Differenzen der spektralen Gesamt-Strahldichtefaktoren im Bereich der Lumineszenzbande für die Gruppe der enger zusammenliegenden Messgeräte. Einklammerung hinzugefügt ist der stärker abweichende Wert von LabScanXE. Das Maximum des Gesamt-Strahldichtefaktors (T max.) und dessen zugehörige Wellenlänge laut BAM-2MM werden angezeigt. In den letzten beiden Spalten werden die Messgeräte genannt, die in der Lumineszenzbande die niedrigsten bzw. höchsten Gesamt-Strahldichtefaktoren anzeigen. Einige Proben übersteigen den Grenzwert des Gesamt-Strahldichtefaktors von 1,5, der für LabScanXE zu beachten ist, bzw. von 2,0, der für SF600PLUS und COLOR-EYE 7000A nicht überschritten werden sollte. In diesen Fällen sind Fehlmessungen nicht ausgeschlossen.

Grundsätzlich liegen die Abweichungen bei weißen Proben am niedrigsten, da alle 1MM-Spektrometer die UV-Filterung oder -Korrektur auf weiße, optisch aufgehellte Referenzproben justiert haben. Die maximalen Streuungen zwischen den Geräten übersteigen deutlich die von den Geräteherstellern angegebenen inter-instrumentellen Unsicherheiten für deren Vergleich einer eigenen Bauserie (vgl. Kap. 6.1). Das bedeutet, diese Herstellerangaben dürfen nicht für die Bewertung der Unterschiede zwischen verschiedenen Gerätetypen verwendet werden.

Bei den bunten Proben sind systematische Abweichungen der 1MM-Spektrometer im Vergleich zu den 2MM-Spektrometern vor allem im Gebiet der Lumineszenzbande zu beobachten. LabScanXE misst viel zu hohe Gesamt-Strahldichtefaktoren vermutlich wegen der zu starken Anregung der Lumineszenz im nicht gefilterten blau-grünen Spektralbereich der Xenonlampe und 0°:45°c-Messgeometrie ohne den bei Kugel-Geometrie auftretenden Rückkoppelungseffekt.

Bei den drei Spektrometern mit de:8°-Messgeometrie tritt ein ähnlicher, schwächerer Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen auf. Hier sorgt der Rückkoppelungseffekt für eine Erniedrigung der Messwerte des Gesamt-Strahldichtefaktors im Bereich der Lumineszenzbande (vgl. ALMAN & BILLMEYER 1976, GUNDLACH & TERSTIEGE 1994). Die in der Regel sehr nah beieinander liegenden Messwerte aller drei Spektrometer zeigen, dass die Art der UV-Filterung oder -Korrektur ähnlich wirksam bzw. unwirksam ist.

Das BAM-D65-1MM-Spektrometer ist das einzige mit einer Anpassung der Strahlungsverteilung der Xenonlampe an diejenige der NL D65 für den gesamten relevanten Spektralbereich (vgl. GUNDLACH 1978). Die Messwerte des Gesamt-Strahldichtefaktors passen im allgemeinen gut zu denjenigen der 2MM-Spektrometer, neigen aber im Maximum der Lumineszenzbande zu leicht überhöhten, aber im Rahmen der geschätzten Unsicherheit (vgl. Kap. 6.1) abweichenden Werten.

9.2 Farbmetrische Vergleiche

Die Datei **Anhang_2_Tab_XYZ.xls** enthält auf einzelnen Tabellenblättern **xxx_Pr** die Ergebnisse je einer Probengruppe für die Normfarbwerte X, Y, Z, Normfarbwertanteile x, y, sowie die Werte der CIELAB-Koordinaten nach DIN 6174. Die **Clariant-Proben sind auf insgesamt 4 Blätter aufgeteilt**. Für jede einzelne Probe sind die farbmetrischen Daten für alle Geräte unter "T" (berechnet für Gesamt-Strahldichtefaktoren) aufgeführt. Ihnen folgen bei den drei Zwei-Monochromator-Geräten die getrennten Angaben für "L" (berechnet für Lumineszenz-Strahldichtefaktoren) und "R" (berechnet für Reflexions-Strahldichtefaktoren). Die Farbabstände sind nach DIN 6174 aus den CIELAB-Koordinaten jeweils gegenüber dem BAM-Zwei-Monochromator-Spektrometer berechnet. Im Grundsatz ergeben sich Interpretationen vergleichbar denen am Spektrenvergleich, nur dass die farbmetrische Gewichtung zu einer anderen Skalierung der Unterschiede führt.

Grundsätzlich ist bei den Zwei-Monochromator-Spektrometern an nicht strukturierten Proben zu erkennen, dass die farbmetrischen Unterschiede der regulären Reflexion meist kleiner sind als die der Lumineszenz. Oft ergeben sich sogar noch kleinere Farbunterschiede für die Auswertung der Gesamt-Strahldichtefaktoren. Die guten Übereinstimmungen für reguläre Reflexion und Gesamt-Reflexion bei den Spectralon-Proben von Labsphere im Unterschied zur Lumineszenz-Auswertung hat u. a. mit der nur geringen Lumineszenz-Strahlung dieser Proben zu tun, die sehr niedrige Farbmaßzahlen mit höheren Farbabständen bewirken. Für strukturierte Proben gilt vielfach im Gegenteil meist eine erhebliche Zunahme der Farbabstände für die reguläre Reflexion im Vergleich zur Lumineszenz-Auswertung. In diesen Fällen ist nach der Diskussion der Spektralkurven in Kap. 9.1.1 die farbmetrische Auswertung, wie auch bei dem BAM-Zwei-Monochro-

mator-Spektrometer, auf eine Orientierung mit kleinsten Messwerten begrenzt worden, denen die „richtige“ Materialkennzeichnung unterstellt wird.

Die Gruppe der Spektrometer mit gefilterter Xenon-Anregung zeigt bei weißen Proben noch die beste Übereinstimmung, da sie auf weiße, lumineszierende Proben kalibriert sind. Bei bunten Proben versagen sie aber unterschiedlich stark wie schon bei der Diskussion der spektralen Kurven herausgestellt wurde.

Wenn schon die der farbmetrischen Bewertung zugrunde liegende Absolutgenauigkeit der Spektrometer nicht zu einer guten Übereinstimmung führt, könnten die relativen Genauigkeiten für den praktischen Einsatz im Laboratorium als besser übereinstimmend und für die Prozesskontrolle ausreichend angesehen werden. Zwar bieten die Proben keine Varianten einer Nachstellung mit sehr kleinen Farbunterschieden, dennoch können einige Farbproben als Serien zu zusammengestellt werden, an denen die relativen Farbunterschiede untereinander zu vergleichen sind.

In der Datei **Anhang_3_DeltaE_rel.xls** sind Tabellen abgelegt, die solche Serien nutzen. Das erste Tabellenblatt enthält die Weißproben von TITV und exCiba, die in verschiedener Weise zu Probenpaaren zusammengestellt sind. In verschiedener Farbe markiert sind die größten und kleinsten Farbabstände eines betrachteten Probenpaares für alle acht Spektrometer (Vergleich der entsprechenden Zellen innerhalb einer Spalte). Die Farbabstände liegen meist in einem mittelgroßen Bereich, wie er bei Laborkontrollen durchaus vorkommen kann. Die folgenden vier Tabellenblätter enthalten die vier Serien der Clariant-Proben, bei denen z. T. sehr große Farbunterschiede entstehen, die wenig realistisch für Qualitätskontrollen sind. Sie dienen hier der Veranschaulichung, wie groß die Variation bei den großen Farbunterschieden zwischen den Geräten ist.

Auszüge aus diesen Tabellen sind im Anschluss angefügt, um einige der Beziehungen zwischen den Spektrometern grafisch zu veranschaulichen.

10 Schlussfolgerung

Als Ergebnis ist abzuleiten:

Die 2MM-Spektrometer ergeben trotz unterschiedlicher Messgeometrien gut vergleichbare absolute spektrale Strahldichtefaktoren bei nicht gerichtet strukturierten Proben. Bei gerichtet strukturierten Proben hat die Messgeometrie einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis insbesondere für die reguläre Reflexion. Der Anteil der Lumineszenz wird in diesem Fall wesentlich weniger schwankend von den verschiedenen Spektrometern reproduziert.

Bei den 1MM-Spektrometern fallen die Schwankungen für den Gesamt-Strahldichtefaktor erheblich höher aus z. T. bedingt durch die Art der Messgeometrie und auch die Probenstruktur. Die von Geräteherstellern angegebenen Inter-Instrument Unsicherheiten erschienen deutlich kleiner, beziehen sich aber nur auf die eigene Baureihe, sind meist nicht für lumineszierende Materialien ausgelegt und können daher nicht für einen solchen Test übertragen werden, wie er hier durchgeführt wurde.

Die farbmetrische Bewertung der Ergebnisse lässt die spektralen Unterschiede in einem vergleichbaren Licht erscheinen. Die Frage, ob trotz fehlender Übereinstimmung in den absoluten Kennzahlen wenigstens relative Farbunterschiede von den verschiedenen Spektrometern vergleichbar ermittelt werden, ließ sich ansatzweise aus einigen zusammengestellten Probenpaaren

beantworten. Die Farbabstände der 2MM-Spektrometer passen allgemein sehr gut zueinander. Nur bei der Kombination verschiedener weißer Materialien (TITV Textil mit exCiba Kunststoff bzw. Papier) treten etwas größere Schwankungen auf. Bei allen 1MM-Spektrometern fallen die Schwankungen deutlich größer ins Gewicht.

Zusammenfassend zeigt diese Untersuchung, dass die 2MM-Spektrometer geeignet sind, um die optischen Kenndaten lumineszierender Materialien hinreichend genau zu kennzeichnen. Schwierigkeiten ergeben sich nur bei besonders strukturierten Materialien, wenn unterschiedliche Messgeometrien verwendet werden. 1MM-Spektrometer sind dann einsetzbar, wenn sie spezifisch für die zu kontrollierende Farbe kalibriert werden, wie sich aus den Ergebnissen an den optisch aufgehellten Materialien herleiten lässt. In diesem Fall sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Spektrometern am geringsten.

Für die farbmetrische Prozesskontrolle, bei der sehr kleine Farbabstände als Toleranzen vereinbart werden, ist ratsam, immer nur den gleichen Gerätetyp zu verwenden, da nicht sicher gestellt ist, dass ein Gerät vom Typ A und ein Gerät vom Typ B im Rahmen der zulässigen Unsicherheit numerisch die gleichen Farbdifferenzen an einem Probenpaar anzeigen.

11 Literatur

- [1] ALMAN, D. H. & F. W. BILLMEYER, JR. (1976): Integrating-sphere errors in the colorimetry of fluorescent materials, *Color Res. Appl.* 1: 141-145.
- [2] GUNDLACH, D. (1978): Annäherung von Normlichtart D65 für Zwecke der Farbmessung, *Proc. AIC Color* 77: 218-222.
- [3] GUNDLACH, D. (1985/86): Die Zwei-Monochromator-Methode für die Farbmessung an lumineszierenden Proben, *Die Farbe* 32/33: 81-125.
- [4] GUNDLACH, D. & H. TERSTIEGE (1994): Problems in measurement of fluorescent materials, *Color Res. Appl.* 19: 427-436.
- [5] KAUFMANN, S. & M. FEUSTEL (2000): Fluoreszierende synthetische Filamentgarne für die Textilindustrie, *Band- und Flechtindustrie* 37: 16-22.

Normen:

DIN 6171-1: Aufsichtsfarben für Verkehrszeichen. Farben und Farbgrenzen bei Beleuchtung mit Tageslicht

DIN 6174: Farbmetrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel.

