

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2107674

# 单组分染料浓度光量子隧穿软测量模型研究\*

宋江婷<sup>1,2</sup>, 金福江<sup>1</sup>, 周丽春<sup>1</sup>, 陈三长<sup>1</sup>

(1. 华侨大学机电及自动化学院 厦门 361021; 2. 泉州轻工职业学院恒安智能工学院 晋江 362200)

**摘要:**针对基于 Lambert-Beer 定律的分光光度计测量深颜色,高浓度染液存在的精度低,结果不稳定等问题,提出一种软测量模型,将单色光看作光量子,将染料分子视为一维谐振子势垒,应用薛定谔方程求解出光量子隧穿染液的透射率,得到吸光度与染液浓度,测试光波长的数学模型.在测试光波长 400~700 nm 范围内对模型进行简化,并由最大吸光度及对应的波长得到染液浓度与最大吸光度的软测量模型,用最小二乘法确定具体染料的模型系数,实现由最大吸光度测量染料浓度.本文的单组分染料浓度光量子隧穿软测量模型从光量子与染料分子的微观作用解释了 Lambert-Beer 定律的选择吸收性,对于深颜色,高浓度染液的浓度预测有更好的效果,扩大了分光光度计对染液浓度的测量范围,提高了测量精度.

**关键词:**单组分染料;光量子;量子隧穿;染料浓度;软测量模型

中图分类号: TH744 TH701 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 430.25

## A study of soft sensor model of single-component dye concentration based on optical quantum tunneling penetration

Song Jiangting<sup>1,2</sup>, Jin Fujiang<sup>1</sup>, Zhou Lichun<sup>1</sup>, Chen Sanchang<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Hengan Intelligent Engineering, Quanzhou College of Technology, Jinjiang 362200, China)

**Abstract:** Aiming at the problems of low accuracy and unstable results of the spectrophotometer based on Lambert-Beer law in measuring dye concentration in high concentration and dark color dye solution, a soft sensor model is presented. The monochromatic light is regarded as light quantum, the dye molecule is regarded as a one-dimensional harmonic oscillator barrier, Schrödinger equation is used to solve the transmission of light quantum in tunneling penetrating through dye solution, and a mathematical model of the relationship among absorbance, dye concentration and the wavelength of the tested light is obtained. Furthermore, the model is simplified in the range of 400~700 nm of testing wavelength and a soft sensor model of dye solution concentration versus absorbance is obtained from the maximum absorbance and corresponding wavelength. The least square method is used to determine the model coefficients of a certain dye, at last, measuring dye concentration from maximum absorbance is achieved. In this paper, the soft sensor model of single-component dye concentration based on optical quantum tunneling penetration explains the selective absorption of Lambert-Beer law from the microscopic interaction between optical quantum and dye molecules. The model has a good effect on the concentration prediction of deep color and high concentration dye solution, expands the dye solution concentration measurement range of spectrophotometer, and improves the measurement accuracy.

**Keywords:** single-component dye; optical quantum; quantum tunneling; dye concentration; soft sensor model

## 0 引言

染液染料组分的浓度测量对分析染料上染特性,提高针织物染色工艺设计准确性具有重要作用,最常采用

是分光光度计测定法<sup>[1]</sup>,它是实现间歇染色生产色泽在线测量、准确控制染色过程、确保染色产品质量的关键技术<sup>[2]</sup>,测试依据是 Lambert-Beer 定律<sup>[3-5]</sup>和吸光度的加和性原理<sup>[6-9]</sup>.在测定染液组分浓度时,由于单一组分、低浓度染液对可见光有明显的选择吸收性<sup>[10-11]</sup>,可以得到

收稿日期:2021-03-28 Received Date: 2021-03-28

\* 基金项目:福建省科技厅产学研重大项目(2016H6015)、福建省科技计划引导性项目(2017H0022)资助。

很好的测量结果<sup>[12]</sup>。但 Lambert-Beer 定律用于测量染液染料浓度时没有考虑染料的颜色特性对测量结果的影响,对染料浓度较高颜色较深(黑色、褐色等)及染液颜色很浅(接近透明)的染液,得到透射光的光谱曲线为多峰、单调上升(减少),染液的选择吸收性不明显,均出现测量精度低、结果不稳定等问题。

针对以上问题,国内外学者在 Lambert-Beer 定律的基础上提出了很多改进方法。

对主要测量设备分光光度计进行改进。包括拓宽检测光波长范围、提高分辨率<sup>[13-14]</sup>,提高吸光度检测灵敏度和精度等等<sup>[14-15]</sup>;用分光光度计完成透过已知浓度染料染液的光谱实验,以染液浓度和最大光谱数据作为样本,应用代理参数法<sup>[16]</sup>、神经网络<sup>[17-19]</sup>、支持向量机<sup>[19-21]</sup>等方法建立染料浓度与最大吸收光谱的模型,提高测量模型准确性;采用最小二乘法<sup>[22-25]</sup>、卡尔曼滤波法<sup>[25-27]</sup>、小波分析<sup>[27-29]</sup>、粒子滤波<sup>[29-30]</sup>、边带差分<sup>[31-33]</sup>等方法减少测量噪声,提高测量精度。

这些改进方法仍然依据 Lambert-Beer 定律,并没有解释测量的物理化学机理,也没有测量的机理模型,没有从根本上解决颜色较深染料浓度测量精度低、结果不稳定问题。

本文将分光光度计 400~700 nm 可见光源经光栅分解成波宽为 5 nm 的单色光视为光量子,染液看成由  $M$  个水分子和  $N$  个结构相同染料分子组成一维方势垒,将单色光透过染液的测量过程看成光量子隧穿染液一维方势垒过程,求解薛定谔方程得到了光波透射染液势垒后的波函数,进一步得到了透射光波的光强度与被测染液浓度的模型,揭示染液对可见光具有选择吸收性的机理,最终得到染液浓度与吸光度、入射光波长的量子机理模型。

## 1 单组分染料浓度测量的量子隧穿机理

### 1.1 测量方法及过程

#### 1) 测量方法

本模型所使用测量方法为参比测量法<sup>[34]</sup>。单色光透射装满蒸馏水的比色皿(参比池)和以蒸馏水为基液配置的一定浓度染液的比色皿(试样池),蒸馏水、染液和比色皿对光源都会有相应的吸收,将透射蒸馏水的吸光度调为零,即可得到仅是染料分子对光的吸收光谱曲线,此种过程为参比测量过程。

#### 2) 测量过程

单色光由分光光度计标准光源 D60 经单色器分解而成,波长范围 400~700 nm、带宽 5 nm。分光光度计功率不是固定的,但  $P(\lambda_i)$  为常数,  $i \in (400, 700)$ 。探测器紧贴比色皿固定,与入射光垂直,接收透射光强度。

染液是以蒸馏水为基液配置的一定浓度的单组分染料染液。单组分染料取活性染料,活性染料分子结构由

苯环和官能团组成。不同染料分子结构不同,分子的谐振频率也不同,能够与之共振而被吸收的光的频率也就不同,因而能够选择吸收光波。图 1 给出活性红 B-3BF 染料分子结构式。

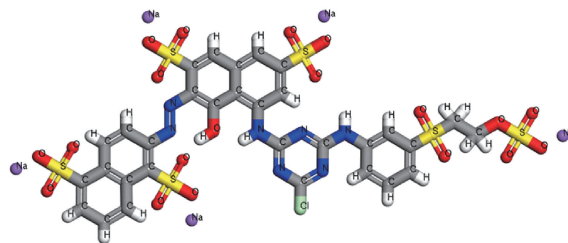


图 1 活性红 B-3BF 染料分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of reactive red dye B-3BF

染液中的水分子相对染料分子小很多,所以在参比测量后对光的影响可忽略不计。另外,本文建模过程中浓度使用的是 mol/L,实验验证时使用的是 g/L,要根据相对分子质量进行转换。

### 1.2 单色光透射染液的量子隧穿过程模型

本文视单色光为光子,具有一维光子波函数;染液视为一维方势垒,具有染液势函数,如图 2(a)所示。光波从 I 区垂直射入,II、IV 区为透明比色皿,III 区为一维方势垒,V 区为透射光波检测区。光波在 II、III、IV 区均会产生反射与透射现象,透射光波进入 V 区,反射光波则又返回 II 区。所以,II 区中包含入射光波与反射光波,V 区仅存在透射光波。

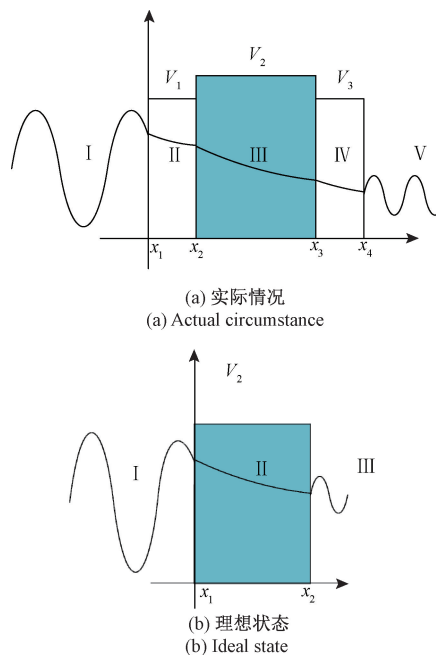


图 2 单色光透射染液的量子隧穿模型

Fig. 2 Quantum tunneling penetration model of monochromatic light transmitting dye solution

被测染液盛于方形玻璃比色皿中,因器皿均匀、壁薄,本文为便于问题的讨论,建模初期暂时假设比色皿壁厚度为0,则测量过程简化为图2(b)所示,分成I、II、III区域。I区中有入射波的反射波;光波从II区中穿过势垒到III区,II区中同样有入射波和反射波;在III区中只有透射波。

### 1) 入射光的一维光子波函数模型

文献[35-36]已经论证了光具有量子特性,单色光可用完备地光子状态的一维光子波函数表示:

$$\psi(x, t) = He^{\frac{i}{\hbar}(P_x x - Et)} \quad (1)$$

$H$ 为光波振幅。分光光度计可以将光源经单色器分解成光谱带宽仅为5 nm的光波或是更窄,因此本文将分光光度计的测试光波近似为单色光。在本文中, $E$ 为分光光度计标准光源的功率 $P(\lambda_i)$ ,即光量子能量。

### 2) 染料在水中溶解的分子动力学机理

用Accelrys Materials Studio 8.0对活性红B-3BF染料溶解于水过程进行模拟,以便更清楚地了解单组分染料从溶解到平衡的过程。活性红B-3BF分子式为 $C_{31}H_{19}CLN_7NA_5O_{19}S_6$ ,结构式如图1所示。

模拟系统的条件设定为恒温恒容恒压,盒子长度为80,3个染料分子、1700个水分子,温度设定为300 K,1个标准大气压,积分步长设定为1 fs,总时长4000 fs。模拟在PC服务器上进行,结果分析在客户端编程实现,编程语言采用FORTRAN90,模拟选用的力场为pcff。结果如下:

由图3可知,因为染液中水分子间的很强的氢键作用<sup>[37]</sup>,活性红B-3BF染料分子最终形成了单分子游离态,染料在水中快速溶解至平衡状态,染料分子之间相互作用近似为0,之后染料分子在平衡位置做微小振动。用参比测量消除水分子对光量子的作用后,染液中染料分子对光量子的作用可以看成每个结构相同染料分子对光量子的作用。

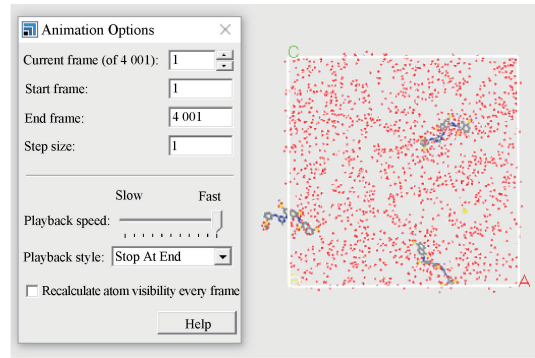
### 3) 单组分染料分子的一维谐振子势垒模型

单组分分子染料在溶于水前呈聚集态,分子间的相互作用比较强<sup>[38]</sup>。当染料分子在水中溶解时水分子强烈的氢键破坏染料分子间的作用力<sup>[39-40]</sup>,染料分子最终以游离态独立均匀地分布于水中,染料分子总势能下降为单个分子势能的总和。

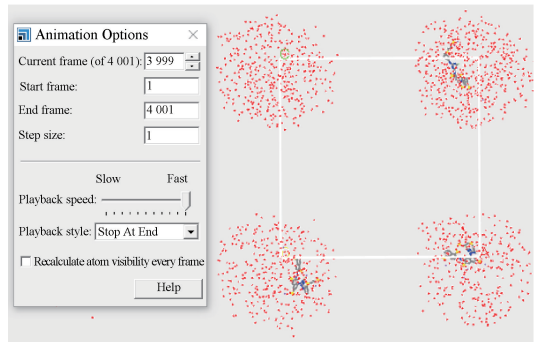
根据Born-Oppenheimer近似<sup>[41]</sup>,分子总势能为:

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^n \sum_{p=1}^D \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q=1}^D \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (2)$$

式中:第一项是电子与原子核之间的吸引能,设体系中有 $D$ 个核;第二项是电子之间的排斥能;第三项是核之间的排斥能。由于组成染料分子体系的原子核的质量要比电



(a) 模拟时间-1 fs  
(a) Simulation time-1 fs



(b) 模拟时间-3 999 fs  
(b) Simulation time-3 999 fs

图3 活性红B-3BF染料溶于蒸馏水的分子动力学模拟  
Fig. 3 Molecular dynamics simulation of reactive red dye B-3BF dissolved in distilled water

子大 $10^3 \sim 10^5$ 倍,因此在染料分子体系中电子的运动速度要比原子核快得多,这就使当核进行任一微小运动时,迅速运动的电子的都能立刻调整其位置,建立起与变化后的核力场相适应的运动状态。因此,染料分子独立均匀地分布于基液中后认为其势能为动态整体,此时每个染料分子可近似成一个弹簧谐振子<sup>[42]</sup>,染液总势能进一步简化为:

$$V = Kc\omega_0^2 \quad (3)$$

式中: $\omega_0$ 为染料分子的谐振频率,决定了染料的色泽; $c$ 为染料物质的量浓度,取决于染料分子的数目和分子量; $K$ 为染料势函数模型参数,包含染料分子内部、染料分子间相互作用的信息。

### 1.3 光子隧穿势垒透射系数求解

单色光波函数用一维薛定谔方程求解:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) = i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (4)$$

因染料分子的势垒与时间无关, $V(x, t)$ 可写为 $V(x)$ ,所以薛定谔方程式(4)化为一维定态薛定谔方程:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi \quad (5)$$

方程的解可以分离变量:

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad (6)$$

已知染料分子的一维势垒为:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < x_1, x > x_2 \\ Kc\omega_0^2, & x_1 < x < x_2 \end{cases} \quad (7)$$

本文假设  $E > V$ , 即入射光能量大于染料分子组成势垒的能量。

根据光子波函数在 3 个区域的薛定谔方程求得光子波函数:

$$\begin{cases} \psi_{\text{I}}(x) = H_1 e^{i(k_1 x - \omega_0 t)} + B_1 e^{-i(k_1 x + \omega_0 t)} & x < x_1; \\ \psi_{\text{II}}(x) = H_2 e^{i(k_2 x - \omega_0 t)} + B_2 e^{-i(k_2 x + \omega_0 t)} & x_1 < x < x_2; \\ \psi_{\text{III}}(x) = H_3 e^{i(k_1 x - \omega_0 t)} & x > x_2 \end{cases} \quad (8)$$

其中,

$$k_j = \begin{cases} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, & j = 1, 3 \\ \sqrt{\frac{2m(E - Kc\omega_0^2)}{\hbar^2}}, & j = 2 \end{cases} \quad (9)$$

式中:  $m$  为各区内光子的有效质量。光子遇到的染液势垒的高度是由染料分子结构与数量决定的。在不同染料染液或不同浓度染液中, 光子的有效质量不尽相同, 因此一般来说有效质量的坐标的函数, 有必要考虑其变化。但在本模型中为简单起见, 假设各势垒中的光子有效质量相等, 均为  $m$ 。

由  $E > V$  可知,  $k_j$  均为实数。

根据边界条件<sup>[43]</sup>进一步求解单色光透射单组分染料染液的透射率为:

$$T = \left| \frac{H_3}{H_1} \right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a} \quad (10)$$

#### 1.4 吸光度与染液浓度、测试光波长的数学模型

将相关参数代入式(10), 又根据吸光度公式  $A = \lg(1/T)$  求出染液吸光度与染液浓度、单色入射光波长的关系,

$$A = \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda Kc\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda Kc\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda} - Kc\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} \quad (11)$$

式中:  $a$  是公式中的简化系数。当所需染料溶于水后,  $K\omega_0^2$  即为待求的定值, 与染料分子结构有关, 与染料浓度无关。实验中分别测出单色光入射蒸馏水与单组分染料染液的透射率, 两次透射率之比近似为光子入射单组分染料染液  $T$ , 进而求出吸光度  $A$ 。

用待求染料的浓度—波长数据库中的已知数据求出该染料的  $K\omega_0^2, a$  值, 从而得到该种染料吸光度的一般方

程式  $A = f(c, \lambda)$ 。

## 2 单组分染液浓度软测量模型

### 2.1 模型简化

分光光度计测量染液吸光度时, 最大吸光度  $A_m$  处的测量精度最高, 同时也可知道最大吸光度<sup>[44-45]</sup>所对应的测试光波波长  $\lambda_{\max}$ 。所以模型进一步简化, 取最大吸光度  $A_m$  及对应的波长  $\lambda_{\max}$ 。

$$A_m = \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_{\max} Kc\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda_{\max} Kc\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_{\max}} - Kc\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} \quad (12)$$

但在实际测量中, 分光光度计测量的是未知浓度染液的吸光度  $A_m$ 。如果模型以  $c = f^{-1}(A_m)$  的形式, 染液浓度更容易求出。原则上将式(12)求反函数即可得到, 但该式过于复杂, 为更方便得出结果, 本文用割线法对式(12)再进行改进。

求解如下非线性方程:

$$\lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_{\max} Kc\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda_{\max} Kc\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_{\max}} - Kc\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} - A_m = 0 \quad (13)$$

代入割线公式:

$$c = c_k - \frac{f(c_k)}{f(c_k) - f(c_{k-1})} (c_k - c_{k-1}), \quad k = 1, 2, \dots \quad (14)$$

$c = c_k -$

$$\begin{aligned} & \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_{\max} Kc_k\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda_{\max} Kc_k\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_{\max}} - Kc_k\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} - A_m / \\ & \left( \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_{\max} Kc_k\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda_{\max} Kc_k\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_{\max}} - Kc_k\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} - \right. \\ & \left. \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_{\max} Kc_{k-1}\omega_0^2)^2}{616 - 50\lambda_{\max} Kc_{k-1}\omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_{\max}} - Kc_{k-1}\omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} \right) \times \\ & (c_k - c_{k-1}) \end{aligned} \quad (15)$$

选定合适  $c_0, c_1$  初始猜测值。

式(15)即为最终测量单组分染料染液浓度的公式。

### 2.2 模型分析

由式(12)知, 当不同种类的单组分染料染液浓度  $c$  相同时, 最大吸光度所对应的测试波长  $\lambda_{\max}$  由染料分子谐振频率  $K\omega_0^2$  决定, 这是因为染料分子的谐振频率决定了分子外层电子的跃迁频率, 进而决定了吸收光的频率, 即前文提到的染料的选择吸收性的根本原因。

另外, Lambert-Beer 定律指出在液层厚度等其它条件



一致的情况下,溶液最大吸光度  $A_m$  与吸光物质的浓度  $c$  成正比,即  $A_m = kc$ ,这是传统分光光度计测量染液染料浓度的依据。将此公式与本文模型(12)比较发现,本文模型要复杂得多,而不是像 Lambert-Beer 定律这样简单的一个经验性的线性的关系式。实验表明,在染液颜色极浅或颜色极深、或浓度较高时,基于 Lambert-Beer 定律的分光光度计测量的染液吸光度与浓度已经不再是良好的线性关系,如图 4 为活性染料红 B-3BF 浓度-最大吸光度关系曲线。

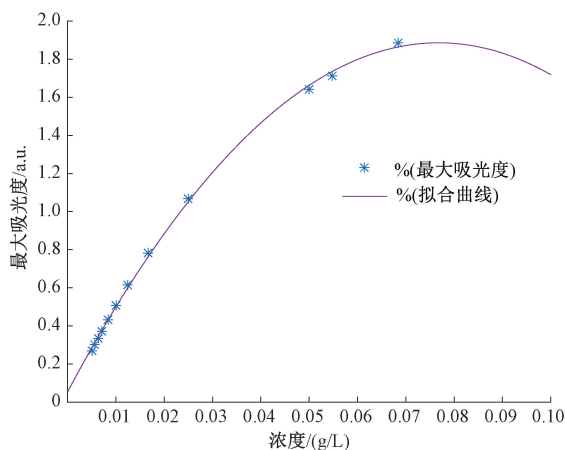


图 4 B-3BF 染液浓度-最大吸光度关系曲线

Fig. 4 B-3BF dye solution concentration-maximum absorbance relationship curve

由图 4 可知,活性红 B-3BF 染液的浓度与最大吸光度曲线线性度随着染液浓度的升高而下降,在染液浓度小于 0.02 g/L 时有较好的测量线性度,但在高浓度下将不再显现良好的线性关系。

### 3 实验验证

#### 3.1 模型辨识

式(15)较复杂,对式(12)进行模型辨识效果是一样的。设模型存在误差  $\varepsilon$ ,服从正态分布  $(0, \sigma^2)$ ,则对式(12)进行修正,有:

$$A_m = \lg \left\{ 1 + \frac{(\lambda_0 K c \omega_0^2)^2}{616 - 50 \lambda_0 K c \omega_0^2} \sin^2 \left[ \left( \frac{13}{\lambda_0} - K c \omega_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} a \right] \right\} + \varepsilon \quad (16)$$

令:

$$J = \sum_{i=1}^n \varepsilon^2 = \sum_{i=1}^n (A_{mi} - f(A_{mi}))^2, \quad i = 1, \dots, n \quad (17)$$

$J$  为某浓度下单组分染料染液吸光度测量值  $A_m$  与

本模型理论值的最小残差平方和,函数的驻点即为  $J$  的解。

$$\begin{cases} \frac{\partial J}{\partial (K\omega_0^2)} = 0 \\ \frac{\partial J}{\partial a} = 0 \end{cases} \quad (18)$$

利用样本库实验数据求解  $J$  的驻点,即可求得  $K\omega_0^2$  与  $a$  的值,代入式(12),此时仅为最大吸光度  $A_m$  与浓度  $c$  的函数关系式。

#### 3.2 实验制备

实验仪器:UV2550 型紫外—可见分光光度计(日本岛津公司),测量波长范围 400~700 nm,光谱带宽 5 nm,可认为是单色光;2~10 ml 定量移液器(大龙),10 ml 吸管,1024 型精密电子天平(上海卓精),250 ml 量筒,250 ml 玻璃瓶,1×1 cm 比色皿。

实验材料:单色活性染料红 B-3BF,分子式  $C_9H_{13}O_6NS_2$ ,分子相对质量 295;染料活性深蓝 B-2GLN,分子式  $C_{33}H_9ClN_{10}Na_5O_{19}S_6$ ,分子相对质量 1192。(不存在染液间的相互作用)

实验过程:分别配制一系列活性染料红 B-3BF、染料活性深蓝 B-2GLN 的不同浓度的染料标准溶液,30 个作为校正集样品,10 个作为预测集样品。校正集样品用来建立预测染液浓度的校正模型,预测集样品用来检验所建模型的准确度。利用 UV2550 型紫外—可见分光光度计采集染液样品的吸收光谱。每个样品扫描 3 次,取平均值作为该样品的吸收光谱。图 5、6 为部分样品吸光度曲线,求得不同浓度的最大吸光度值如表 1 所示。

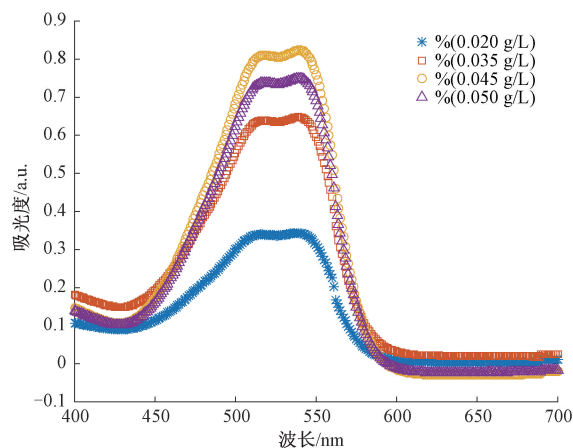


图 5 活性染料红 B-3BF 各浓度下吸光度曲线  
Fig. 5 Absorbance curves of reactive red dye B-3BF at different concentrations

在 540 nm 下测量得活性染料红 B-3BF 不同浓度下最大吸光度值  $A_1$ ,在波长为 600 nm 下测得染料活性深蓝

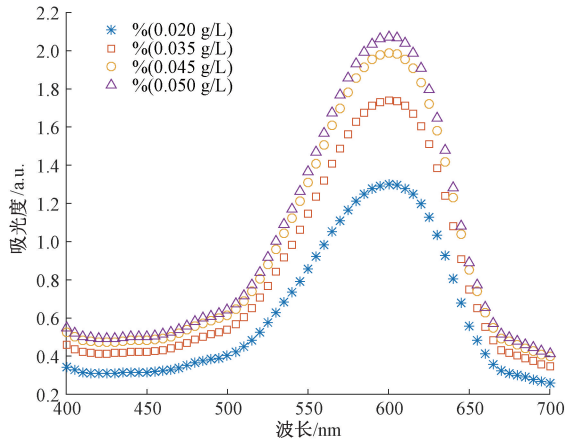


图 6 染料活性深蓝 B-2GLN 各浓度下吸光度曲线

Fig. 6 Absorbance curves of reactive dark blue dye B-2GLN at different concentrations

B-2GLN 不同浓度下最大吸光度值  $A_2$ 。

以校正集样品数据为依据,利用最小二乘法求出两种染料的模型参数  $K\omega_0^2$ 、 $a$  的值。这里需要解释一下,模型中的浓度是物质的量浓度 mol/L,实验时浓度为质量浓度 g/L,求模型参数时需将质量浓度除以染料的相对分子质量。观察式(12)发现,浓度  $c$  与  $K\omega_0^2$  总在一起,所以可以把相对分子质量直接并入  $K$  值求解,实验用质量浓度即可直接用于本文模型。

利用表 1 中  $A_1$  的实验数据求解活性染料红 B-3BF 公式  $J$  的驻点,得到模型参数:

$$\begin{cases} K\omega_0^2 = 7.489 \times 10^7 \\ a = 4.589 \times 10^{-6} \end{cases} \quad (19)$$

代入式(12),最终得到活性染料红 B-3BF 吸光度—浓度公式:

$$A_{m1} = \lg\left(1 + \frac{9.89 \times 10^{16} c^2}{616 - 1.572 \times 10^{10} c} \sin^2 \sqrt{6.518 \times 10^{-11} - 1.577 \times 10^{-3} c}\right) \quad (20)$$

利用割线式(15)得到活性染料红 B-3BF 浓度公式  $c=f^{-1}(A_{m1})$ ,测出被测染液的最大吸光度即可求出相应的浓度值。

同样方法得到的染液活性深蓝 B-2GLN 模型常数

$$\begin{cases} K\omega_0^2 = 1.379 \times 10^8 \\ a = 4.4587 \times 10^{-6} \end{cases} \quad (21)$$

将此值代入式(12),得到染料活性深蓝 B-2GLN 吸光度—浓度公式:

$$A_{m2} = \lg\left(1 + \frac{6.842 \times 10^{17} c^2}{616 - 4.136 \times 10^{10} c} \sin^2 \sqrt{4.307 \times 10^{-11} - 2.741 \times 10^{-3} c}\right) \quad (22)$$

利用割线公式(15)可得到染料活性深蓝 B-2GLN 浓度公式  $c=f^{-1}(A_{m2})$ 。

表 1 校正集样本实验数据

Table 1 The experiment data of calibration set samples

$c \times 10^{-2} / (\text{g/L})$	$A_1$	$A_2$
6.85	1.887	2.246
5.48	1.714	2.098
5.00	1.641	2.025
4.80	1.610	1.996
4.50	1.560	1.949
4.00	1.470	1.846
3.50	1.370	1.716
3.00	1.240	1.573
2.50	1.090	1.414
2.10	0.960	1.271
1.67	0.783	1.075
1.45	0.698	0.972
1.25	0.615	0.850
1.00	0.508	0.709
0.83	0.43	0.604
0.71	0.373	0.526
0.63	0.332	0.473
0.56	0.301	0.425
0.50	0.270	0.383
0.45	0.245	0.349
0.42	0.231	0.326
0.38	0.207	0.295
0.36	0.197	0.283
0.33	0.182	0.260
0.31	0.171	0.244
0.29	0.160	0.232
0.28	0.155	0.221
0.26	0.1445	0.205
0.25	0.141	0.195
0.24	0.132	0.192

### 3.3 模型预测

表2为10组预测集样本,在540 nm下测得活性染料红 B-3BF 不同浓度下吸光度值  $A_1$ ,在波长为 600 nm 下测得染料活性深蓝 B-2GLN 不同浓度下吸光度值  $A_2$ 。利用割线公式(15)求得预测浓度  $c'$ (g/L),并与预测集样本  $c$ (g/L)进行比较,结果见表3、4。

表2 预测集样本实验数据

Table 2 The experiment data of prediction set samples

$c \times 10^{-2} / (\text{g/L})$	$A_1$	$A_2$
5.85	1.776	2.194
5.2	1.686	2.094
4.8	1.624	2.030
4.2	1.510	1.895
3.8	1.429	1.799
3.3	1.322	1.654
2.8	1.186	1.512
1.83	0.850	1.156
1.35	0.653	0.917
1.07	0.545	0.754

表3 活性染料红 B-3BF 预测值校验

Table 3 Verification of the predicted value of reactive red dye B-3BF

$A_m$	$c \times 10^{-2}$	$c' \times 10^{-2}$	$\delta / \%$
1.776	5.85	5.36	8.376
1.686	5.20	4.82	7.308
1.624	4.80	4.48	6.667
1.510	4.20	3.92	6.667
1.429	3.80	3.56	6.316
1.322	3.30	3.13	5.152
1.186	2.80	2.65	5.357
0.850	1.83	1.73	5.464
0.653	1.35	1.31	2.963
0.545	1.07	1.17	-9.346

由表3可知,相对误差的总体标准偏差(%):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\delta_i - \bar{\delta})^2} = 5.07$$

相对误差的总体标准偏差(%)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\delta_i - \bar{\delta})^2} = 2.79$$

### 3.4 结果分析

1) 染料活性深蓝 B-2GLN 的预测浓度相对误差的总体标准偏差 2.79%, 活性染料红 B-3BF 的 5.07%, 达到

表4 染料活性深蓝 B-2GLN 预测值校验

Table 4 Verification of the predicted value of reactive dark blue dye B-2GLN

$A_m$	$c \times 10^{-2}$	$c' \times 10^{-2}$	$\delta / \%$
2.194	5.85	5.852	-0.03
2.094	5.20	5.212	-0.23
2.030	4.80	4.799	0.02
1.895	4.20	4.135	1.55
1.799	3.80	3.696	2.74
1.654	3.30	3.118	5.52
1.512	2.80	2.636	5.86
1.156	1.83	1.714	6.34
0.917	1.35	1.265	6.30
0.754	1.07	1.016	5.05

测试要求,模型准确可靠。

2) 可以代替基于 Lambert-Beer 定律的分光光度计测量浓度的方法,提高测量精度。

3) 本模型计算的结果与实际值存在误差的原因在于:

(1) 本模型只是处于理论探索阶段,将染液分子势函数简单的认为是一维谐振子的运动,还没有具体研究到不同染液分子的实际运动情况及染液分子受光照射后分子的运动情况;忽略了染液分子间的相互作用情况。

(2) 理论中使用的是单色光测试,本实验验证中将分光光度计的光源等同于单色光,测试波长存在一定误差。

## 4 结 论

随着科技的不断发展,染液浓度的测试必然需要更高精度,高精度测量必然涉及物理基本单位的基准。与传统的分光光度计法相比,本文根据染料分子结构和染料溶解在水中的分子动力学实验建立了染液染料分子一维势垒势函数,得到了光量子遂穿单一组分染料染液的吸光度与入射光波长、染料浓度的测量模型,并得出相关结论:

1) 用分子动力学软件模拟了染液分子的溶解过程,发现单组分染料溶解后相互间无影响,建立了单组分染料分子的一维谐振子势垒模型;用薛定谔方程求解了测试光透射染料染液透射率进一步得到任意波长下吸光度与染液浓度的数学模型  $A=f(c)$ 。

2) 对任意波长下吸光度与染液浓度数学模型进行改进,利用最小二乘法求得模型系数,割线法得到关于最大吸光度的单组分染液浓度的表达式  $c=f^{-1}(A_m)$ 。

3)理论分析了模型的选择吸收性,从最大吸光度与染液浓度的线性关系对 Lambert-Beer 定律进行了验证,说明了本文假设的合理性及 Lambert-Beer 定律是本模型的一部分特殊情况。

4)本模型对于深颜色、高浓度染液预测结果准确可靠,扩大了分光光度计测量浓度的范围与精度。

本文关于单色光隧穿染液的测量模型的研究在许多方面有待深入:

1)建立单一染料的光量子隧穿染液的测量模型的关键是得到准确的染液势函数,本文将单一染料染液的势函数近似为一维谐振子,实际在量子化学及核物理研究中势能一般为环状分子势属于非中心势,它们由球谐振子势和其他形式的附加势构成。所以要继续改进染液势函数,使之能够用来描述环状分子(如苯分子)的模型及变形核子之间的相互作用。

2)实际染色绝大部分采用 3 种染料混合配色,染液中包含 3 种不同色泽的染料。单色光透射 3 种混合染料染液的模型要远远比单一染料的量子隧穿的模型复杂,模型求解和计算复杂性是面临的技术问题。

#### 参考文献

- [ 1 ] DHAHIR S A, MOHAMMED N J. Cloud point extraction of cefixime drug by direct (UV-Vis) spectrophotometer and indirect (flame atomic absorption) technique [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1234: 012093.
- [ 2 ] HASRI, DIANA E P, SURIATI E P, et al. Adsorption study for removal of acid orange dye using modified nano chitosan [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1244(1):12034.
- [ 3 ] 黄彩虹, 张志彬, 金福江. 改进的同时测定法测定混合染液各组分浓度 [J]. *化工学报*, 2012, 63(9): 2953-2957.
- HUANG C H, ZHANG ZH B, JIN F J. Determination of individual dye concentrations in mixed dye liquors by improved simultaneous determination method [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(9):2953-2957.
- [ 4 ] XIONG J, ZHUANG P, ZHANG Y. An efficient underwater image enhancement model with extensive Beer-Lambert law [C]. 2020 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), 2020, DOI: 10.1109/ICIP40778.2020.9191131.
- [ 5 ] HUANG G, HE J X, ZHANG X, et al. Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2020(273):121582.
- [ 6 ] THOMAS G, M P J. Beer's law-why absorbance depends (almost) linearly on concentration [J]. *ChemPhysChem*, 2019, 20(4): 511-515.
- [ 7 ] 李骥,冯雷,姜柳,等. 分光光度法在白酒黄酒等未知复杂组分研究中的应用 [J]. *酿酒*, 2019, 46(2): 54-56.
- LI J, FENG L, JIANG L, et al. The application of spectrophotometry method study in unknown components of Huangshui fluid from Baijiu [J]. *Liquor Making*, 2019, 46(2): 54-56.
- [ 8 ] 薛庆生, 卢继涛, 孙茜, 等. 海水吸光度特性高精度检测研究 [J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(2): 92-97.
- XUE Q SH, LU J T, SUN Q, et al. Research on high precision detection of seawater absorbance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(2): 92-97.
- [ 9 ] 赵玉敏. 盐酸浓度对水中总氮测定影响的研究 [J]. *污染防治技术*, 2020, 33(2): 63-66.
- ZHAO Y M. Study on the influence of Hydrochloric Acid concentration on the determination of total nitrogen in water [J]. *Pollution Control Technology*, 2020, 33(2): 63-66.
- [ 10 ] 丁明珍, 彭璟, 马少玲. 基于吸光度加和性的仪器分析实验设计 [J]. *实验技术与管理*, 2018, 35(8): 199-201.
- DING M ZH, PENG J, MA SH L. Design on experiment of instrumental analysis based on absorbance additivity [J]. *Experimental Technology and Management*, 2018, 35(8):199-201.
- [ 11 ] 秦寒, 范艳林, 张亚茹, 等. 多组分染液浓度分析方法的建立与应用 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(3):11-18.
- QIN H, FAN Y L, ZHANG Y R, et al. Establishment and application of concentration analysis method for multi component acid dye solution [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2019, 41(3):11-18.
- [ 12 ] LANGHALS H, ABBTBRAUN G, FRIMMEL F H. Association of humic substances; Verification of Lambert-Beer law [J]. *Acta Hydrochimicaet Hydrobiologica*, 2000, 28(6):329-332.
- [ 13 ] 董先俊. UV2360 型紫外可见分光光度计设计 [J]. *现代信息科技*, 2019, 3(11): 37-39.
- DONG X J. Design of UV2360 ultraviolet-visible spectrophotometer [J]. *Modern Information Technology*, 2019, 3(11): 37-39.



- [14] 姚鹏辉, 庞增栓, 贾英新, 等. 二次傅里叶变换去噪在差分吸收光谱技术中的应用研究[J]. 光学技术, 2018, 44(3): 376-380.
- YAO P H, PANG Z SH, JIA Y X, et al. Study on the application of double fourier transform denoising in differential absorption spectroscopy [J]. Optical Technique, 2018, 44(3): 376-380.
- [15] 陈红霞. TU-1950 双光束紫外可见分光光度计及相应软件[J]. 科技创新导报, 2020, 17(12): 48-50.
- CHEN H X. TU-1950 double-beam UV-spectrophotometer and corresponding software [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 17(12): 48-50.
- [16] 陈颖, 邸远见, 崔行宁, 等. 代理参数法检测有机干扰中硝酸盐氮的研究[J]. 仪器仪表学报, 2019, 40(3): 99-105.
- CHEN Y, DI Y J, CUI X N, et al. Study on detection of nitrate nitrogen in organic interference by agent parameter method [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2019, 40(3): 99-105.
- [17] VEYSEL G B, KAXIM Y. Hand-held spectrophotometer design for textile fabrics [C]. 2017 the 2ND International Conference on Energy Engineering and Smart Materials (ICEESM), 2017, DOI:10.1063/1.5002519.
- [18] 谭光韬, 张文文, 王磊. 气体传感器阵列混合气体检测算法研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2020, 34(7): 95-102.
- TAN G T, ZHANG W W, WANG L. Research on mixed gas detection algorithm of gas sensor array [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2020, 34(7): 95-102.
- [19] 庞成生, 黄玥嫒, 李晓瑜, 等. 基于光纤和平面反射镜改变光路的吸光度测定装置设计及应用[J]. 分析仪器, 2018(3): 41-45.
- PANG CH SH, HUANG Y Y, LI X Y, et al. Design of absorbance measurement device for solution using the optical fiber and flat mirror to change light path and its application [J]. Analytical Instrumentation, 2018(3): 41-45.
- [20] HEDDAM S, KISI O. Modelling daily dissolved oxygen concentration using least square support vector machine, multivariate adaptive regression splines and M5 model tree [J]. Journal of Hydrology, 2018: 499-509.
- [21] 张强, 魏儒义, 严强强, 等. 深度神经网络在红外光谱定量分析 VOCs 中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(4): 109-116.
- ZHANG Q, WEI R Y, YAN Q Q, et al. Application of deep neural network in quantitative analysis of VOCs by infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(4): 109-116.
- [22] XCA B, GY A, NZA C, et al. Simultaneous determination of nitrate, chemical oxygen demand and turbidity in water based on UV-Vis absorption spectrometry combined with interval analysis [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020(244): 118827.
- [23] 范昌胜, 刘泽照, 郭强, 等. 最小二乘支持向量机的浓度读数模型及实现[J]. 太原科技大学学报, 2019, 4(2): 159-164.
- FAN CH SH, LIU Z ZH, GUO Q, et al. Concentration reading model and its implementation based on least squares support vector machine [J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2019, 4(2): 159-164.
- [24] 汤仪平, 金福江. 低浓度混合染料间歇式染色过程色泽软测量[J]. 仪器仪表学报, 2011, 32(3): 690-694.
- TANG Y P, JIN F J. Soft-sensing technology of fabric color in batch dyeing process with low concentration multi-dyes [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2011, 32(3): 690-694.
- [25] 王菁, 黄云彪, 甄长飞, 等. 短光程下差分吸收光谱法测量烟气浓度的研究[J]. 光学技术, 2020, 263(3): 83-88.
- WANG J, HUANG Y B, ZHEN CH F, et al. Study on measurement of flue gas concentration based on DOAS in short light path [J]. Optical Technique, 2020, 263(3): 83-88.
- [26] 汤仪平, 金福江, 张志彬, 等. 粒子滤波算法测定混合染液各染料浓度[J]. 化工学报, 2011, 62(8): 2265-2269.
- TANG Y P, JIN F J, ZHANG ZH B, et al. Determination of individual dye concentrations in mixed reactive dye liquors by particle filter [J]. CIESC Journal, 2011, 62(8): 2265-2269.
- [27] WANG C, SHI X, LI W, et al. Oil species identification technique developed by Gabor wavelet analysis and support vector machine based on concentration-

- synchronous-matrix-fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1):322-328.
- [28] 陈颖,何磊,崔行宁,等.基于紫外光谱的水体硝酸盐氮浊度补偿研究[J].*光谱学与光谱分析*,2020,40(2):472-477.
- CHEN Y, HE L, CUI X N, et al. Study on turbidity compensation of nitrate nitrogen in water based on ultraviolet spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(2):472-477.
- [29] 汤仪平,金福江.基于粒子滤波的高浓度染料色泽软测量模型辨识方法[J].*化工学报*,2012(9):2721-2725.
- TANG Y P, JIN F J. Identification for soft-sensing color model based on particle filter [J]. *CIESC Journal*, 2012(9):2721-2725.
- [30] 李磊,高嵩,陈超波.粒子滤波综述[J].*国外电子测量技术*,2020,39(6):6-12.
- LI L, GAO S, CHEN CH B, et al. Overview of particle filtering [J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2020, 39(6):6-12.
- [31] LIU C Z, MEI H G, LI X D, et al. Molar range detection based on sideband differential absorption spectroscopy with a concentrated reference [J]. *Analytical Chemistry* 2017,89(24):13429-13433.
- [32] LIU Q, TOKUNAGA T, HE Z. A sideband interrogation method for precise measurement of resonance frequency difference between interferometers [C]. *Optical Fiber Communication Conference*, 2012, DOI:10.1364/OFC.2012.OTu1C.1.
- [33] 姚鹏辉,庞增栓,贾英新,等.二次傅里叶变换去噪在差分吸收光谱技术中的应用研究[J].*光学技术*,2018,44(3):376-380.
- YAO P H, PANG Z SH, JIA Y X, et al. Study on the application of double fourier transform denoising in differential absorption spectroscopy [J]. *Optical Technique*, 2018, 44(3):376-380.
- [34] 王媛,梁晓军,李建,等.比浊法测定游泳池水中氰尿酸的实验研究[J].*中国消毒学杂志* 2021,38(2):81-83,87.
- WANG Y, LIANG X J, LI J, et al. Experimental study on the determination of cyanuric acid in swimming pool water by turbidimetric method [J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 2021, 38(2):81-83,87.
- [35] 姚志欣,潘佰良,陈钢,等.光子的态矢量函数[J].*物理学报*,2006(5):2158-2164.
- YAO ZH X, PAN B L, CHEN G, et al. State-vector function for a photon [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006(5):2158-2164.
- [36] LOUDON R. The quantum theory of light [J]. *American Journal of Physics*, 1973, 42(11), DOI:10.1088/0031-9112/25/3/025.
- [37] NORRMAN A, FRIBERG A T, LEUCHS G. Vector-light quantum complementarity and the degree of polarization [J]. *Optica*, 2020, 7(2):93.
- [38] 孔令苹,崔永珠. TiO<sub>2</sub>/壳聚糖/明胶复合棉织物处理活性红染料废液的研究 [J]. *印染助剂*, 2017(4):16-19.
- KONG L P, CUI Y ZH. Treatment of reactive red dye wastewater with TiO<sub>2</sub>/chito-san/gelatin composite on cotton fabric [J]. *Textile Auxiliaries*, 2017(4):16-19.
- [39] 黎礼丽,朱伯和,黄静文,等.水分子结构及其应用研究综述 [J]. *农业与技术*, 2019, 39(16):50-51.
- LI L L, ZHU B H, HUANG J W, et al. Review of water molecular structure and its application [J]. *Agriculture and Technology*, 2019, 39(16):50-51.
- [40] 钟凯.水分子伸缩振动和弯曲振动模式的理论校正研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学,2020.
- ZHONG K. Theoretical correction of stretching vibration and bending vibration modes of water molecules [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [41] 封继康.量子化学基本原理与应用 [M]. 北京:高等教育出版社,2017.
- FENG J K. Basic principles and applications of quantum chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2017.
- [42] 格里菲斯.量子力学概论 [M]. 贾喻,译.北京:机械工业出版社,2009.
- DAVID J. G. Introduction to quantum mechanics [M]. JIA Y, Translation. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [43] 张红梅,刘德.传递矩阵方法与矩形势垒的量子隧穿 [J]. *河北科技大学学报*, 2006, 27(3):196-199.
- ZHANG H M, LIU D. Transfer matrix method in the study of quantum transmission for rectangular barrier [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2006, 27(3):196-199.

- [44] PRABABARAN K, MANIVANNAN R, OH H, et al. Synthesis and characterization of new acridine dye molecules combined UV absorber and exploring photophysical properties [J]. *Dyes and Pigments*, 2021(192): 109391.
- [45] 徐红纳, 靳立国, 由丽梅, 等. 一阶导数分光光度法同时测定水样中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 156-163.
- XU H N, JIN L G, YOU L M, et al. Simultaneous determination of chromium(Ⅲ) and chromium(Ⅵ) in water by the first derivative spectrophotometric method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 156-163.

### 作者简介



宋江婷, 2002 年于河北师范大学获得学士学位, 2010 年于华侨大学获得硕士学位, 现为华侨大学博士研究生, 主要研究方向为染液组分浓度测定方法与建模。  
E-mail: 21117760@qq.com

**Song Jiangting** received her B. Sc. degree from Hebei Normal University in 2002, received her M. Sc. degree from Huaqiao University in 2010. She is currently a doctoral candidate at Huaqiao University. Her main research interests include determination methods and modeling of dye solution component concentrations.



**金福江** (通信作者), 1988 年于苏州大学获得学士学位, 1998 年于浙江大学获得硕士学位, 2002 年于浙江大学获得博士学位, 现为华侨大学教授、博士生导师, 主要研究方向为复杂系统建模与控制。

E-mail: jinfujiang@163.com

**Jin Fujiang** (Corresponding author) received his B. Sc. degree from Soochow University in 1988, received his M. Sc. degree and Ph. D. degree from Zhejiang University in 1998 and 2002. He is currently a professor and a Ph. D. advisor at Huaqiao University. His main research interest is in complex system modeling and control.