

Podmienky zvýšenia citlivosti fotografickej registrácie spektrálnych čiar



E. PLŠKO

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Zistilo sa, že chyba mikrofotometrického stanovenia sčernania fotografického materiálu nezávisí od absolútnej hodnoty meraného sčernania. Z uvedeného vyplýva, že maximálna absolútna presnosť stanovenia intenzity žiarenia pomocou fotografickej fotometrie sa dosiahne pri hodnote sčernania, ktorému zodpovedá inflexný bod na krivke vyjadrujúcej závislosť sčernania od intenzity, ktorá ho vyvolala (obr. 1). Tento inflexný bod leží pre fotografické materiály Orwo-Spektral-Blau pri sčernaní $S = 0,1$.

Odvodené predpoklady sa overili experimentálne zlepšením medze dôkazu spektrálnych čiar sniatých na materiál predexponovaný žiarením vytvárajúcim pod spektrom pozadie o tejto hodnote sčernania (obr. 3C).

Zvýšenie citlivosti fotografickej registrácie intenzity spektrálnych čiar, dôležité z hľadiska zlepšenia medze dôkazu pri spektrochemickom stanovení stopových množstiev prvkov, možno pri danom fotografickom materiáli za určitých podmienok dosiahnuť umelým zvýšením sčernania pozadia spektra pomocou predexpozície homogénnym osvetlením [1]. V predloženej práci sa budeme zaoberať zistením podmienok, pri ktorých sa po predexpozícii dosiahne optimálna citlivosť fotografického materiálu.

Otázkam transformácie sčernania fotografického materiálu na hodnoty intenzity bolo v literatúre venovaných veľa prác, ktorých hodnotenie podáva K. Zimmer [2]. Na základe rozboru presnosti týchto postupov [3] sa zistilo, že chyba stanovenia intenzity pomocou fotografickej fotometrie je funkciou presnosti mikrofotometrického merania sčernania, strmosti fotografického materiálu, určitej transformačnej konštanty a absolútnej hodnoty meraného sčernania.

Transformačná konštant a hodnota strmosti fotografického materiálu sú pre daný materiál a daný spôsob jeho spracovania charakteristickými veličinami. Preto sa budeme zaoberať najmä presnosťou mikrofotometrického merania sčernania spektrálnych čiar a zistením hodnoty sčernania, pri ktorom sa vzhľadom na intenzitu žiarenia (t. j. pri danej expozičnej dobe) dosiahne maximálna citlivosť. Najnižšia absolútna chyba stanovenia intenzity je osobitne dôležitá z hľadiska použitia fotografickej fotometrie na registráciu intenzít spektrálnych čiar v blízkosti medze dôkazu. Za tejto podmienky je potrebné registrovať minimálne absolútne rozdiely medzi intenzitou spojitého pozadia (resp. jeho kolísania) a intenzitou spektrálnej čiary.

Teoretická časť

Sčernanie fotografického materiálu stanovujeme mikrofotometricky nepriamo ako logaritmus pomeru fotoprúdu zodpovedajúceho intenzite žiarenia, ktoré prešlo nesčernanou časťou fotografického materiálu (a_0), ku hodnote fotoprúdu zodpovedajúceho intenzite žiarenia, ktoré prešlo meraným miestom (a). Pritom predpokladáme, že fotoprúd je presne úmerný intenzite žiarenia dopadajúceho na použitý detektor. Za tejto podmienky rovnaké konštanty úmernosti medzi intenzitou a fotoprúdom vykrátíme a dostaneme správny vzťah

$$S = \log \frac{a_0}{a}. \quad (1)$$

Podľa zákona o spočítavaní chýb bude štandardná odchýlka stanovenia extinkcie (sčernania) s experimentálne stanovenými štandardnými odchýlkami stanovenia fotoprúduv určená výrazom

$$\sigma_s = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial a_0}\right)^2 \sigma_{a_0}^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2} \quad (2)$$

Parciálne derivácie rovnice (1) sa rovnajú:

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = \frac{0,434}{a_0}; \quad \frac{\partial S}{\partial a} = -\frac{0,434}{a} \quad (3)$$

Dosadením týchto hodnôt do rovnice (2) dostaneme:

$$\sigma_s = \pm 0,434 \sqrt{\frac{1}{a_0^2} \cdot \sigma_{a_0}^2 + \frac{1}{a^2} \cdot \sigma_a^2} \quad (4)$$

V neregistračnom mikrofotometri sa na meranie intenzity fotoprúdu používa zrkadlový galvanometer, pri ktorom štandardná odchýlka odčítania spôsobená kolísaním svetelného zdroja, nekludom detektora, ako aj nekludom vlákna galvanometra je, ako ďalej experimentálne dokážeme, s dostatočnou presnosťou priamo úmerná hodnote výchylky galvanometra, t. j. meranému fotoprúdu:

$$\sigma_a = k \cdot a. \quad (5)$$

Na základe (5) možno napísať:

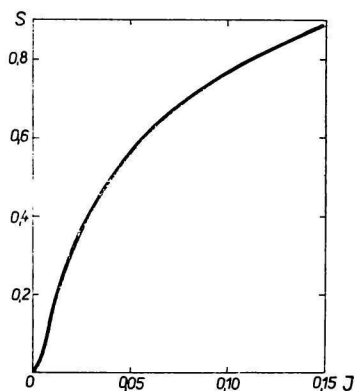
$$\sigma_a = \frac{a}{a_0} \cdot \sigma_{a_0} \quad (6)$$

Dosadením hodnoty σ_a z rovnice (6) do rovnice (4) sa po úprave dostane:

$$\sigma_s = \pm 0,434 \sqrt{2} \frac{\sigma_{a_0}}{a_0} \quad (7)$$

Z rovnice (7) vyplýva, že pri konštantnom a_0 , čo sa pri mikrofotometrickom meraní sčernania prakticky vždy dodržiava, chyba stanovenia sčernania závisí jedine od chyby stanovenia hodnoty a_0 . Presnosť stanovenia tejto veličiny je daná použitým prístrojom a nezávisí od hodnoty stanovovaného sčernania. Výnimku tvoria jedine extrémne nízke sčernania, keď na malý počet zŕn vylúčeného striebra nie je možné použiť štatistické zákony opisujúce normálne rozloženie.

Ak vynesieme charakteristickú krivku sčernania ako funkciu sčernania od intenzity (obr. 1), a nie ako sa to bežne robí od logaritmu hodnoty intenzity,

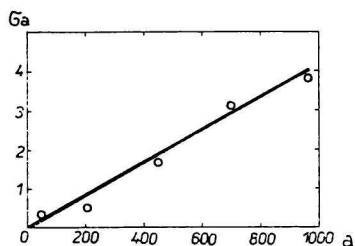


Obr. 1. Závislosť sčernania od intenzity.

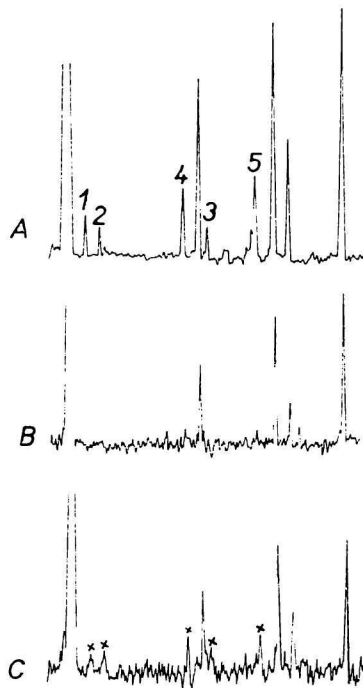
možno na základe nezávislosti chyby stanovenia sčernania od jeho absolútnej hodnoty, vyjadrenej rovnicou (7), konštatovať, že za ostatných konštantných podmienok sa získa absolútne najpresnejšie stanovenie intenzity žiarenia dopadnutého na fotografický materiál pri tej hodnote sčernania, ktorá zodpovedá najvyššej smernici takto získanej krivky. Táto podmienka je splnená pri intenzite, ktorej zodpovedá inflexný bod na krivke S/I . Z uvedeného rozboru vyplýva zdôvodnenie používania predexpozície fotografického materiálu za účelom zlepšenia jeho citlivosti. Predexpozíciu volíme tak, aby zodpovedala približne hodnote o niečo nižšej, než zodpovedá inflexnému bodu na krivke sčernaní. Intenzite veľmi slabej spektrálnej čiary nafotografovanej na takto predbežne predexponovaný fotografický materiál zodpovedá potom maximálny prírastok sčernania nad pozadím. V prípade, že kolísanie hodnôt pozadia je najmä fotografickej povahy (zrnitosť dosky, nehomogenita a pod.), nebude sa jeho hodnota so vzrastom sčernania prakticky meniť, na základe čoho vzrastie pomer signálu prislúchajúceho spektrálnej čiary voči hodnote kolísania pozadia, čím sa zlepší dokázateľnosť sledovanej čiary.

Experimentálna časť

Na neregistračnom mikrofotometri fy Zeiss Jena VEB sme za použitia lineárnej stupnice zmerali vždy po 25 krát hodnotu fotoprúdu zodpovedajúceho žiareniu prejdenuému cez rôzne absorbujúce stupne viacstupňového šedého filt. a. Zo získaných experimentálnych hodnôt sme pri jednotlivých hodnotách fotoprúdu (a) vypočítali štandardné odchýlky merania (σ_a). Závislosť štandardnej odchýlky merania fotoprúdu od jeho hodnoty je graficky znázornená na obr. 2. Zo získaného priebehu je zrejмый lineárny vzťah zodpovedajúci rovnici (5).



Obr. 2. Závislosť štandardnej odchýlky odčítania výchylky galvanometra v neregistračnom mikrofotometri od jej hodnoty.



Obr. 3. Registračný záznam opacity časti spektrogramu.

A. spektrum železa; B. veľmi slabé spektrum železa; C. to isté spektrum železa ako B na predexponovanom materiáli s pozadím $S = 0,1$.

Pri použití svetelného zdroja so spojitým spektrom je pri konštantných podmienkach budenia expozícia na fotografickej doske priamo úmerná šírke štrbiny použitého spektrálneho prístroja [4]. Túto vlastnosť sme využili na získanie intenzitných stupňov. Nasnímkovali sme pomocou kremenného spektrografu Q-24 spektrá stabilizovanej vodíkovej výbojky pri meniacej sa šírke štrbiny, pričom sme zachovávali konštantnú expozičnú dobu. Presnú šírku štrbiny spektrálneho prístroja sme pri jednotlivých polohách mikrometrického bubna štrbiny stanovili vopred pomocou difrakcie [5, 6]. Použili sme tri u nás najbežnejšie typy fotografických materiálov: Orwo-Spektral-Blau-Hart, Extrahart a Ultrahart. Vyvolávali sme 4 minúty vo vývojke Rodinal zriedenej 1 20. Vynesením zmeraných sčernaní pri 3000 Å v závislosti od šírky štrbiny (intenzity) sme zostrojili charakteristické krivky sčernania zodpovedajúce obr. 1. Pre všetky tri druhy použitých fotografických materiálov sme zistili, že inflexný bod zodpovedajúci maximálnej citlivosti závislosti sčernania od intenzity sa nachádza pri sčernaní $S \doteq 0,1$.

Za účelom preverenia vplyvu predexpozičie na zlepšenie dokázateľnosti slabých spektrálnych čiar pri ich fotografickej registrácii sme pomocou spektrografu Q-24 s veľmi krátkou expozičnou dobou nasnímkovali iskrové spektrum železa pri šírke štrbiny 3μ (*B*). Pomocou Hartmannovej clony sme polovicu výšky spektra (*C*) predexponovali spojitým žiarením vodíkovej výbojky za podmienok, pri ktorých sa dostane v sledovanej oblasti vlnových dĺžok (3000 \AA) sčernanie $S = 0,1$ zodpovedajúce maximálnej citlivosti materiálu (Orwo-Spektral-Blau-Hart). Za účelom bezpečnej identifikácie čiar sme snímali spektrum železa s dlhšou expozičnou dobou (*A*).

Aby sme mohli zachytiť i minimálne zmeny priepustnosti, preregistrovali sme úzku oblasť spektrogramu vo všetkých troch prípadoch (obr. 3 *A*, *B*, *C*) za použitia elektronického kompenzačného zapisovača EZ-4 pripojeného na fotočlánok mikrofotometra, pričom sme fotografickú dosku posúvali otáčaním mikrometrickeho posunu synchrónnym nízkootáčkovým motorčekom. Vhodná voľba citlivosti zapisovača umožnila zachytiť pri šírke štrbiny mikrofotometra $0,05 \text{ mm}$ a 20 násobnom zväčšení prakticky všetky významné zmeny na doske umožňujúce kvantitatívne vyhodnotenie.

Diskusia

Z obr. 2 môžeme odčítať štandardnú odchýlku nastavenia hodnoty a_0 ($a_0 = 1000$), ktorá je podľa tohto merania pre použitý prístroj rovná $\sigma_{a_0} = 4,0$. Dosadením tejto hodnoty do rovnice (7) zistíme, že použitým mikrofotometrom je možné zisťovať hodnoty sčernania so štandardnou odchýlkou $\sigma_s = 0,0025$, a to bez ohľadu na ich absolútnu hodnotu, s prihliadnutím na okolnosti, že pri vysokých sčernaniach ($S > 1,5$) sa uvedená reprodukovateľnosť zhoršuje v dôsledku chýb odčítania, ktoré sme pri odvodení neuvažovali. Uvedená štandardná odchýlka platí pre opakované merania toho istého miesta na spektrálnej doske, pričom musíme mať na zreteli, že v prípade merania sčernania spektrálnych čiar robíme okrem toho i chyby nastavenia zobrazenia spektrálnej čiary na štrbinu mikrofotometra, ktoré vedú k nesúmernému rozloženiu četnosti meraní v závislosti od sčernania s modusom vyšším, než je aritmetický stred [7].

V súhlase s [8, 9] považujeme spektrálnu čiaru za dokázanú v tom prípade, ak presahuje nad priemerným pozadím o trojnásobok štandardnej odchýlky fluktuácií pozadia (σ_U). Za tým účelom sme zistili tieto hodnoty meraním pozadia v 25 rovnako od seba vzdialených miestach, a to ako v prípade čistého spektra železa (*B*), tak i v prípade predexpozičie žiarením vodíkovej výbojky (*C*).

I keď je na obr. 3 registrovaná opacita $\left(O = \frac{a_0}{a}\right)$, môžeme jej zmeny považovať v úzkom intervale hodnôt ($O \doteq \text{const}$) za úmerné zmenám sčernania $\left(S = \log O; dS = -\frac{0,434}{O} dO\right)$, takže môžeme takto získané hodnoty použiť priamo pre ďalšie vyhodnotenie.

V súhlase so zisteným priebehom zobrazeným na obr. 3 sa v prípade vhodnej predexpozičie dokážu i čiary 1, 2, 3, ktoré bez predexpozičie ležia v úrovni šumu pozadia. Na dokumentáciu tohto faktu sú v tab. 1 zhrnuté hodnoty (δ), o ktoré tieto čiary prečnievajú nad úrovňou priemerného pozadia v prípade bez predexpozičie a s predexpozičiou.

Tabuľka 1

	$3 \sigma_U$	δ_1	δ_2	δ_3
<i>B</i> bez predexpozičie	0,41	0,00	0,00	—0,10
<i>C</i> s predexpozičiou	0,58	0,58	0,60	0,75

Spektrálne čiary 4 a 5, ktoré v prípade bez predexpozičie ležia práve tesne nad hodnotou $3 \sigma_U$, sú v prípade s predexpozičiou jednoznačne viditeľné a dobre dokázateľné ako čiary i pri vizuálnom pozorovaní spektrogramu v projektore spektier.

Záverom možno zhrnúť, že pri spektrálnych doskách Orwo-Spektral-Blau sa dosiahne optimálna citlivosť zaručujúca najnižšiu medzu dôkazu vtedy, ak spektrálne čiary sú superponované na spojitú pozadie o sčernaní $S = 0,1$. V prípade, keď sa pri snímkaní nedosahuje potrebná úroveň sčernania pozadia, je možné ich citlivosť zvýšiť predexpozičiou vedúcou k uvedenej hodnote sčernania.

УСЛОВИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Э. Плшко

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Обнаружилось, что ошибки микрофотометрического определения почернения фотографического материала не зависят от абсолютной величины измеренного почернения. Из приведенного вытекает, что максимальная абсолютная точность определения интенсивности излучения с помощью фотографической фотометрии достигается при величине почернения, которому соответствует точка перегиба кривой, выражающей зависимость почернения от интенсивности, вызывающей это почернение (рис. 1). Эта точка перегиба кривой лежит для фотографического материала Orwo-Spektral-Blau при почернении $S = 0,1$.

Выведенные предположения проверились экспериментально улучшением предела доказательства спектральных линий, снятых на материал предварительно экспонированный излучением образующим под спектром фон данной величины почернения (рис. 3С).

Prelčil M. Fedoroňko

BEDINGUNGEN EINER EMPFINDLICHKEITSERHÖHUNG
DER PHOTOGRAPHISCHEN SPEKTRALLINIENREGISTRIERUNG

E. Plško

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde festgestellt, daß der Fehler der mikrophotometrischen Schwärzungsbestimmung des photographischen Materials vom Absolutwert der gemessenen Schwärzung unabhängig ist. Daraus folgt, daß die maximale absolute Genauigkeit der Bestimmung der Strahlungsintensität durch photographische Photometrie bei einem Schwärzungswert erreicht wird, dem der Wendepunkt der Kurve entspricht, durch welche die Abhängigkeit der Schwärzung von der Strahlungsintensität (durch die die Schwärzung hervorgerufen wurde) dargestellt wird (Bild 1). Dieser Wendepunkt liegt beim photographischen Material Orwo-Spektral-Blau bei einer Schwärzung von $S = 0,1$.

Diese Voraussetzungen wurden experimentell nachgeprüft, u. zw. durch die Verbesserung der Nachweisgrenze der Spektrallinien, die auf ein vorexponiertes Material mit einem Untergrund entsprechend $S = 0,1$ aufgenommen wurden (Bild 3C).

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Angerer v. A., *Wissenschaftliche Photographie*, 102. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1953.
2. Zimmer K., *Emissionsspektroskopie* (Red. R. Ritschl a G. Holdt), 46. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
3. Plško E., Kaiser H., *Neuverejnené výsledky*.
4. Plško E., *Magyar Kém. Folyóirat* **71**, 20 (1965).
5. Preuss E., *Spectrochim. Acta* **4**, 212 (1950).
6. Nagibina I. M., Prokofiev V. K., *Spektralnyje pribory i tehnika spektroskopii*, 173. Mašgiz, Moskva 1963.
7. Plško E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **32**, 419 (1962).
8. Kaiser H., Specker H., *Z. anal. Chem.* **149**, 46 (1956).
9. Kaiser H., *Z. anal. Chem.* **209**, 1 (1965).

Do redakcie došlo 14. 3. 1966

Adresa autora:

Inž. Eduard Plško, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.