

Vplyv rozlišovacej schopnosti fotografického materiálu na dosiahnuteľné praktické rozlíšenie pri spektrochemickej analýze

E. PLŠKO

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

Venované prof. Dr. Ing. Mikulášovi Gregorovi, členovi korešpondentovi SAV,
k 65. narodeninám

V práci sa sleduje, do akej miery vplyva kvalita použitého fotografického materiálu na praktické rozlíšenie spektrálnych prístrojov. Zisťuje sa rozlišovacia schopnosť fotografických materiálov a poukazuje sa na možnosti zvýšenia absolútnej dokázateľnosti spektrochemickej analýzy.

Z vlnovej povahy elektromagnetického žiarenia vyplýva, že zužovaním štrbiny spektrálneho prístroja nie je možné získať jej neobmedzene úzke monochromatické zobrazenie, ale jeho šírka, t. j. šírka spektrálnej čiary zodpovedá šírke difrakčného maxima nultého rádu daného parametrami použitého spektrálneho prístroja a spôsobom osvetlenia jeho štrbiny [1]. Pri osvetlení štrbiny spektrálneho prístroja pomocou bežne používaného trojšošovkového osvetľovacieho zariadenia s medzizobrazením sa dostane prechodné osvetlenie medzi koherentným a nekoherentným, takže ho možno využiť na kvalitatívne, ako aj na kvantitatívne meranie s dostatočnou výkonnosťou [2].

Sledujme, ako sa mení osvetlenie v obrazovej rovine spektrálneho prístroja v závislosti od šírky štrbiny [1]. V danom prípade je potrebné rozlišovať medzi osvetlením monochromatickým žiarením a spojitým žiarením. V prvom prípade stúpa intenzita v strede spektrálnej čiary so šírkou štrbiny len po určitú maximálnu hodnotu. Do tzv. normálnej šírky štrbiny (a_n), danej vzťahom

$$a_n = \lambda \cdot \frac{f_1}{D} \quad (1)$$

(λ = použitá vlnová dĺžka, f_1 = ohnisková vzdialenosť šošovky kolimátora, D = priemer šošovky kolimátora), je profil spektrálnej čiary daný difrakčným maximom nultého rádu a intenzita spektrálnej čiary v jej maxime je prakticky úmerná šírke štrbiny. Pri väčších šírkach štrbiny, ako je a_n , je vzrast intenzity pomalší, spektrálne čiary sa začínajú rozširovať, až intenzita ich strednú hodnotu konštantnú a ďalej sa prakticky nemení. Keďže šírka čiary je do normálnej šírky štrbiny určovaná šírkou difrakčného obrazca, má sa pri tejto šírke štrbiny dostať optimálny pomer medzi intenzitou spektrálnej čiary a intenzitou spojitého spektra pozadia. Pri danej šírke štrbiny sa taktiež má najlepšie využívať rozlišovacia schopnosť spektrálneho zariadenia, ktorá je

pri hranolových prístrojoch teoreticky daná súčinom účinnej základne hranola (b) a disperzie indexu lomu materiálu, z ktorého je hranol zhotovený:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (2)$$

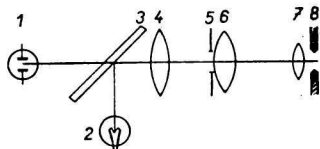
Uvedené rovnice sú odvodené na základe teoretických vzťahov, vyplývajúcich z vlnovej optiky. V praxi však hrá dôležitú úlohu pri posúdení rozlišovacej schopnosti spektrálneho zariadenia i kvalita použitého detektora žiarenia a z nej vyplývajúce praktické rozlíšenie, ktoré je určované ostrosťou získaných spektrálnych čiar [3]. Na základe toho hrá pri praktickom rozlíšení dôležitú úlohu i kvalita použitého fotografického detektora.

Za účelom ohodnotenia skutočného rozlíšenia a jeho súvislosti s dokázateľnosťou spektrochemickej analýzy sme sledovali závislosť registrovanej intenzity spektrálnej čiary a intenzity spojitého pozadia od šírky štrbiny.

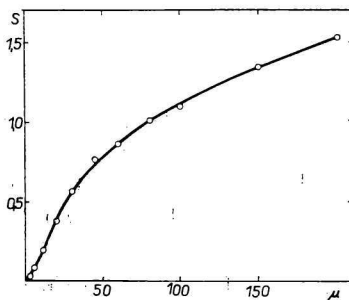
Ako vyplýva z vlnovoptickej analýzy pre prípad osvetlenia spektrálneho prístroja spojitým žiarením, je intenzita žiarenia v obrazovej rovine spektra úmerná šírke použitej štrbiny [4]. Uvedenú vlastnosť sme po presnom naciachovaní bubna, udávajúceho šírku štrbiny pomocou difrakcie na štrbine [5], využili na ciachovanie sčernania fotografického záznamu v závislosti od intenzity, ktorá ho vyvolala.

Experimentálna časť

Aby sme získali konštantný pomer intenzity čiarového a spojitého žiarenia, skonštruovali sme optickú sústavu, v ktorej bolo možné pomocou polopriepustného zrkadla (3; obr. 1) osvetľovať štrbinu spektrálneho prístroja (8) cez trojšoškovú sústavu (4, 6, 7) s medzizobrazením (5) buď spojitým spektrom stabilizovanej žiarovky (2), alebo spektrálnej výbojky (3). V našom prípade sme použili spektrálnu čiaru Zn 4722,16 Å.



Obr. 1. Schéma osvetlenia štrbiny spektrálneho prístroja žiarením s čiarovým, resp. spojitým spektrom.

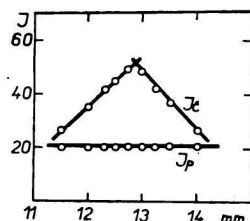


Obr. 2. Ukážka závislosti sčernania fotografického materiálu od šírky štrbiny pri osvetlení žiarením so spojitým spektrom.

Na rozklad žiarenia sme použili sklený trojhranový spektrograf ISP 51 s kolimátorom F-304 mm a kamerami o rôznej ohniskovej vzdialenosti. Ako prvú sme používali kameru F-270 mm. Snímaním spektra žiarovky pri konštantnej expozičnej dobe a meniacej sa šírke štrbiny bolo možné v dôsledku úmernosti ožiarenia v obrazovej rovine a šírky štrbiny zostrojiť kalibračnú krivku (obr. 2), udávajúcu vzťah medzi sčernaním a ožiarením (intenzitou), pomocou ktorej bolo možné na každej spektrálnej doske vykonať transformáciu sčernaní na intenzity.

Keďže pomer intenzity spektrálnej čiary a intenzity spojitého pozadia, ovplyvňujúci do značnej miery dokázateľnosti spektrochemického stanovenia, závisí od správnosti zaostrenia použitej kamery, používali sme tento údaj pri kontrole zaostrenia. Ako vidieť na obr. 3, kým intenzita osvetlenia dosky spojitým spektrom prakticky nezávisí od polohy šošovky kamery, dosiahne sa pri čiare maximálna intenzita v polohe optimálneho zaostrenia, ktoré takto možno zistiť s lepšou presnosťou, ako je to pri čiste vizuálnom pozorovaní ostrosti spektrálnej čiary.

Obr. 3. Závislosť intenzity spojitého spektra (I_p) a intenzity spektrálnej čiary (I_ϵ) od polohy šošovky kamery udanej v dielkoch stupnice.



S takto pripraveným spektrálnym prístrojom sme sledovali rozlišovaciu schopnosť rozličných druhov fotografického materiálu nasledujúcim spôsobom. Na bubon spektrálneho prístroja, ktorým sa pootáčajú hranoly, sme pripojili mikrometrický prevod umožňujúci veľmi jemný reprodukovateľný posun. Čiarové spektrum sme snímkovali vždy dvakrát s rovnakou expozičnou dobou na to isté miesto dosky s rôznou polohou bubna. Rozdiel polôh bubna sme pritom postupne zväčšovali. Získali sme tým fotografický záznam, na ktorom sa sledovaná spektrálna čiara postupne rozštepovala na dve čiary o rovnakom sčernaní. Ociachovanie delenia mikrometrického posunu v závislosti od vzdialenosti takto vzniknutých dvoch spektrálnych čiar umelého dubletu umožňuje sledovať praktické rozlíšenie použitého zariadenia.

Diskusia

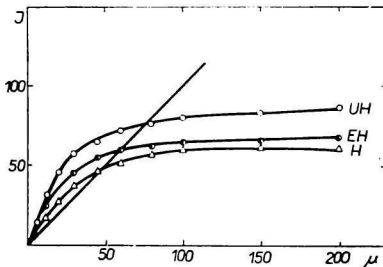
Pre jednotlivé druhy bežne používaných fotografických materiálov sme opísaným spôsobom pri šírke vstupnej štrbiny 3 μm stanovili, že na materiáli ORWO Blau-Ultrahart WU 4 je možné rozlíšiť ca 65 čiar/mm, na materiáli Blau-Extrahart WU 3 ca 50 čiar/mm, kým na materiáli Blau-Hart WU 2 a ORWO NP 17 asi po 40 čiar/mm a na materiáli pre Ramanovu spektroskopiu ORWO RO 1 len ca 25 čiar/mm.

Normálna šírka štrbiny zodpovedajúca použitému kolimátoru F-304 mm pri priemere šošovky 50 mm sa pri sledovanej vlnovej dĺžke v súhlase s rovnicou (1) rovná približne 3 μm . Pološírka spektrálnej čiary pri nekoherentnom,

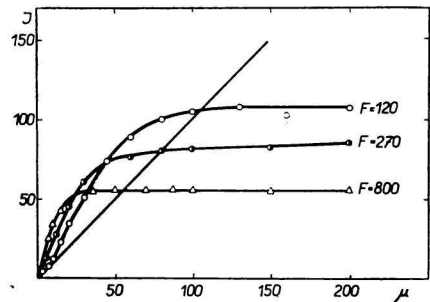
ako aj koherentnom osvetlení pri normálnej šírke štrbiny sa zhruba rovná tejto šírke, na základe čoho má byť za daných podmienok vzájomne rozlíšených okolo 300 spektrálnych čiar/mm. Spektrograf ISP 51 má tri hranoly, každý o základni 50 mm, vyhotovené z flintového skla TF-1, ktorého disperzia indexu lomu pri sledovanej vlnovej dĺžke sa rovná $dn/d\lambda \doteq 0,0002$ (ak λ je v nm) [6]. V súhlase s rovnicou (2) sa potom rozlišovacia schopnosť tohto prístroja rovná $R = 30\,000$, čo znamená, že pri $\lambda = 4722 \text{ \AA}$ sa má rozlíšiť ca $0,15 \text{ \AA}$. Lineárna disperzia prístroja s kamerou $F\ 270 \text{ mm}$ sa pri tejto vlnovej dĺžke rovná 35 \AA/mm , z čoho vyplýva, že majú byť rozlíšené ešte čiary vzdialené od seba ca $0,004 \text{ mm}$, t. j. ca 250 čiar/mm .

Z uvedeného vyplýva, že teoreticky predpokladaná rozlišovacia schopnosť použitého spektrálneho prístroja viackrát prevyšuje rozlišovaciu schopnosť použitých fotografických materiálov. Z toho vyplýva, že za použitia spektrálneho prístroja ISP 51 s kamerou $F\ 270 \text{ mm}$ a sledovanými druhmi fotografických materiálov nie je rozlišovacia schopnosť prístroja využitá a praktické rozlíšenie je určované použitým fotografickým materiálom.

Uvedenú okolnosť potvrdzuje aj závislosť intenzity registrovanej rozličnými druhmi fotografického materiálu od šírky vstupnej štrbiny (obr. 4). Kým podľa teoretických vývodov [1] má platiť lineárna závislosť medzi intenzitou v strede spektrálnej čiary a šírkou štrbiny spektrálneho prístroja len do normálnej šírky, ostáva pri experimentálnom stanovení lineárny vzťah prakticky aj pri značne väčších hodnotách šírky štrbiny, a to v závislosti od použitého fotografického materiálu. Šírky štrbiny, po ktoré ostáva zhruba zachovaný lineárny vzťah medzi intenzitou stredu spektrálnej čiary, vzrastajú v rade fotomateriálov od Ultrahart cez Extrahart k materiálu Hart, pri ktorom siaha lineárna časť temer po šírku štrbiny $25\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$, čo je takmer desaťnásobok



Obr. 4. Závislosť intenzity spojitého žiarenia (priamka pod 45° uhlom) a intenzity spektrálnej čiary od šírky štrbiny pre rozličné fotografické materiály (BH = Blau-Hart, BEH = Blau-Extrahart, BUH = Blau-Ultrahart).



Obr. 5. Závislosť intenzity spojitého žiarenia (priamka pod 45° uhlom) a intenzity spektrálnej čiary od šírky štrbiny pre rôzne ohniskové vzdialenosti kamery spektrografu.

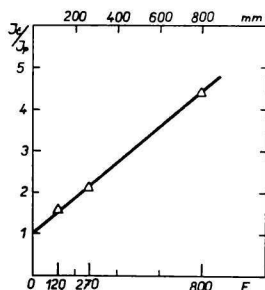
normálnej šírky. Súvisí to so zrnitosťou použitých materiálov. Hrubozrnnejšie materiály reprodukujú širší záznam pri osvetlení tou istou spektrálnou čiarou. Z toho dôvodu sa v strede spektrálnej čiary dostane v súhlase s obr. 4 najvyššia intenzita práve pri jemnozrnnom materiáli Ultrahart, pri ktorom je zaregistrovaná čiara najužšia, takže príslušná energia pripadá na menšiu plochu. Všetky uvedené hodnoty intenzity sú vzťahované na intenzitu spojitého žiarenia, ktorej závislosť od šírky štrbiny je na obr. 4 (ako aj na obr. 5) znázornená priamkou prebiehajúcou pod 45° uhlom.

Zo zisteného priebehu intenzity spektrálnych čiar v závislosti od šírky štrbiny vyplýva dôležitý poznatok pre mikroanalýzu. Dokázateľnosť spektrálnych čiar je určovaná pomerom kolísania intenzity spektrálnej čiary ku kolísaniu intenzity spojitého pozadia [7, 8]. Uvedené hodnoty súvisia s pomerom intenzity spektrálnej čiary k intenzite pozadia. Tento pomer má byť podľa teoretických predpokladov prakticky konštantný len pre šírku štrbiny menšiu, ako je jej normálna šírka. V dôsledku nižšej rozlišovacej schopnosti použitého fotografického materiálu, než je rozlišovacia schopnosť spektrálneho prístroja, ostáva pomer intenzity stredu spektrálnej čiary k intenzite spojitého pozadia konštantný i pri väčších šírkach štrbiny, čím sa môže získať na absolútnej dokázateľnosti spektrochemického stanovenia. Napríklad namiesto normálnej šírky štrbiny $3 \mu\text{m}$ je možné pracovať pri použití materiálu Ultrahart so štrbinou do ca $12 \mu\text{m}$, pri Extrahart $16 \mu\text{m}$ a Hart dokonca až $20 \mu\text{m}$, čím sa pri nezmenenom pomere intenzity čiary k intenzite pozadia zvýši intenzita registrovanej čiary 4; 5,5, resp. 6,5 krát, čo reprezentuje zodpovedajúce zlepšenie absolútnej dokázateľnosti stanovenia.

Pomer intenzity čiary k intenzite spojitého pozadia a tým i dokázateľnosť stanovenia pri dostatku vzorky je možné zlepšiť zvýšením lineárnej disperzie. Sledovali sme preto pri fotografickom materiáli ORWO NP 17 závislosť intenzity spektrálnej čiary od šírky štrbiny a jej pomeru k intenzite spojitého pozadia pri použití kamier o rôznej ohniskovej vzdialenosti a tým i rôznej lineárnej disperzii pri nezmenenom kolimátore. Výsledky týchto meraní sú znázornené na obr. 5.

Zo zistených závislostí vyplývajú tieto závery: Pri kamere F-270 mm sa dostane lineárna závislosť intenzity stredu spektrálnej čiary až do šírky štrbiny ca $25 \mu\text{m}$, čo zodpovedá rozlišovacej schopnosti použitého fotografického materiálu. Pri kamere F-120 sú spektrálne čiarly ca 2,5 krát zmenšené, v dôsledku čoho je možné dostať lineárnu závislosť intenzity spektrálnej čiary až po štrbinu zodpovedajúcu 2,5 násobku rozlišovacej schopnosti fotografického materiálu, t. j. po ca $60 \mu\text{m}$. Naproti tomu pri kamere F-800 mm sú čiarly ca 2,5 krát zväčšené, z čoho vyplýva, že lineárny vzťah platí len do šírky štrbiny zodpovedajúcej $1/2,5$ rozlišovacej schopnosti fotografického materiálu, t. j. ca do $10 \mu\text{m}$.

Okrem uvedených súvislostí vidieť na obr. 5 i tú okolnosť, že pomer intenzity čiary k intenzite pozadia rastie s lineárnou disperziou, t. j. s ohniskovou vzdialenosťou. Pomery intenzity čiary k intenzite spojitého spektra (t. j. pozadia) v lineárnej časti závislosti intenzity čiary sú za daných experimentálnych podmienok vynesené na obr. 6 v závislosti od ohniskovej vzdialenosti kamery. Extrapolovaním získanej lineárnej závislosti na nulovú ohniskovú vzdialenosť sa dostávame k pomeru jedna, pretože za tejto podmienky by sa dostalo nerozložené žiarenie, ktorého intenzita rastie so šírkou štrbiny rovnako, bez ohľadu na to, či ide o čiarové alebo spojité žiarenie.



Obr. 6. Závislosť pomeru lineárne stúpajúcej časti intenzity spektrálnej čiary k príslušnej intenzite spojitého spektra od ohniskovej vzdialenosti kamery spektrografu.

Z uvedených experimentálnych výsledkov a ich zovšeobecnenia možno urobiť záver, že pri mnohých spektrálnych prístrojoch nerozhoduje o ich rozlišovacej schopnosti len ich optická sústava, ale dôležitú úlohu hrá i použitý fotografický materiál. Na základe zhodnotenia tohto vplyvu je možné pracovať pri nezmenenom pomere intenzity spektrálnej čiary k intenzite spojitého pozadia i pri väčších šírkach štrbiny, ako je jej normálna šírka, čo je významné pre zlepšenie absolútnej dokázateľnosti spektrochemickej analýzy.

ВЛИЯНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ПРАКТИЧЕСКИ ДОСТИЖИМОЕ РАЗРЕШЕНИЕ ПРИ СПЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Э. ПЛШКО

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

В работе описывается метод, пригодный для исследования практического разрешения спектральных приборов. Была определена разрешающая способность пяти сортов фотографических материалов, применяемых в спектрографии. Нашли, что у спектрографа ИСП-51 практическое разрешение ограничено использованным фотографическим материалом. На основе исследования зависимости интенсивности спектральной линии и непрерывного спектра от ширины щели для различных фотографических материалов установили, что возможно использовать более широкую щель, чем нор-

мальная ширина, без ухудшения отношения интенсивности спектральной линии к интенсивности сплошного фона, в результате чего повышается абсолютная доказуемость спектрохимического определения. Зависимость интенсивности спектральной линии и сплошного фона от ширины щели исследовалась также и для различных фокусных расстояний камеры спектрографа.

Preložila T. Dillingarová

INFLUENCE OF THE RESOLVING POWER OF THE PHOTOGRAPHIC MATERIAL ON THE PRACTICALLY ATTAINABLE DETECTION POWER IN SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

E. Plško

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

A method suitable for estimation of resolving power of spectral apparatuses is described. The resolution of five types of photographic materials used in the spectrography was determined. It was found that the resolution of the spectrograph ISP-51 depends on the photographic materials used. On the basis of investigations of relations between the spectral line intensity and the continuous spectrum, when different photographic materials are used, it has been found that it is possible to use spectrograph slits broader than normal, without bringing about deterioration of the relation between the spectral line intensity and the continuous background; consequently the absolute detection power of the spectrochemical analysis can be improved. Dependence of the intensity of the spectral line and of the continuous background on the slit width was also studied at different focal distances of the spectrograph camera.

Preložila V. Šašková

LITERATÚRA

1. Van Cittert P. H., *Z. Phys.* **65**, 547 (1930); **69**, 298 (1931).
2. Nagibina I. M., Prokofiev V. K., *Spektralnyje pribory i tehnika spektroskopii*, 130. Mašgiz, Moskva 1963.
3. *Nomenclature, Symbols and Usage in Analytical Atomic Spectroscopy I.* IUPAC, Commission V. **4** (1967).
4. Plško E., *Magyar kém. folyóirat* **71**, 20 (1965).
5. Preuss E., *Spectrochim. Acta* **4**, 212 (1950).
6. Bardin I. M., *Technologija optičeskogo stekla*. Gostechizdat, Moskva 1958.
7. Kaiser H., *Spectrochim. Acta* **3**, 40 (1947).
8. Kaiser H., Specker H., *Z. anal. Chem.* **149**, 46 (1956).

Do redakcie došlo 31. 5. 1967

Adresa autora:

Doc. Ing. Eduard Plško, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.