

Bedeutung der Vorkurve bei der Transformation der Schwärzung auf die Intensität der Spektrallinien

E. PLŠKO

*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava 9*

Eingegangen am 30. Oktober 1968

Es wurde abgeleitet, daß die Vorkurve, die eine graphische Abhängigkeit der in einer Stufe einer geeigneten lichtschwächenden Einrichtung (z. B. eines Stufenfilters) aufgenommenen Schwärzung von der in der zweiten Stufe aufgenommenen Schwärzung darstellt, in ihrem linearen Teil die Richtungstangente gleich 1 hat. Aus der Lage des linearen Teils der Vorkurve ist es möglich die Steilheit des untersuchten photographischen Materials festzustellen.

Die abgeleiteten Beziehungen wurden experimentell bestätigt. Die Anwendung der erreichten Resultate macht eine Beschleunigung der Aufstellung von charakteristischen Schwärzungskurven möglich.

It was shown that the preliminary curve, which is a graphical representation of the relation between the blackenings taken in two steps of a suitable light-attenuating device (e.g. step filter) has, in its linear part, the direction tangent equal to one. From the position of the linear part of the preliminary curve the „gamma” of the photographic material may be determined.

The calculated relations were experimentally verified. With the aid of these results the characteristic blackening curves can be readily established.

Bei der quantitativen spektrochemischen Analyse unter Anwendung der photographischen Registrierung ist es nötig von der experimentell bestimmten Schwärzung der gewählten Spektrallinien zu ihren Intensitätswerten überzugehen. Obwohl mehrere Transformationsverfahren beschrieben wurden [1—4], die die empirischen Beziehungen zwischen der Schwärzung und der entsprechenden Exposition (resp. Intensität) präsentieren, ist der Übergang von der Schwärzung zur entsprechenden Exposition unter Anwendung der charakteristischen Schwärzungskurve der wichtigste. Die charakteristische Schwärzungskurve stellt die graphische Abhängigkeit der Schwärzung vom Logarithmus des Expositionswertes dar. Die Exposition kann für spektrochemische Analysenzwecke der Intensität als gleich betrachtet werden. Die charakteristische Schwärzungskurve kann verschiedenartig konstruiert werden [5, 6]. Da die Richtigkeit der Ergebnisse der gesamten Analyse maßgebend ist, wird oft die Konstruktion mit Hilfe einer Vorkurve durchgeführt [7, 8]. Churchill [7] beschreibt in seiner Arbeit die Konstruktion der Vorkurve nur unter Anwendung des Galvanometerausschlages, wir werden deshalb bei der Konstruktion der charakteristischen Schwärzungskurve unter Anwendung der Schwärzungswerte die Eigenschaften der Vorkurve studieren. Der Vorteil der in Gegenwart allgemein angewendeten Schwärzung ist die Tatsache, daß ein Teil der charakteristischen Kurve einen linearen Verlauf aufweist, was ihre Konstruktion wesentlich vereinfacht.

Theoretischer Teil

Auf dem linearen Teil der charakteristischen Schwärzungskurve gilt:

$$S_2 - S_1 = \gamma(Y_2 - Y_1) \tag{1}$$

wo S die Schwärzung ($S = \log \frac{a_0}{a}$), γ die Neigung des linearen Teils und Y der

Logarithmus des Intensitätswertes ist.

Für die Schwärzungsdifferenz der durch ein Zweistufenfilter mit dem Logarithmus des Durchlässigkeitsverhältnisses einiger Stufen gleich ΔY_m aufgenommenen Spektrallinie gilt:

$$S_{2m} - S_{1m} = \gamma \Delta Y_m. \tag{2}$$

Die Vorkurve in der Analogie mit der Arbeit [9] repräsentiert dann eine graphisch dargestellte Abhängigkeit der experimentell hergestellten Schwärzungswerte in einer Stufe des Filters von den entsprechenden Schwärzungswerten in zweiter Stufe. Das Schema wird auf Abb. 1 wiedergegeben.

Der lineare Teil der Vorkurve kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$S_{1m} = \varepsilon S_{2m} + q \tag{3}$$

wo $\varepsilon = \text{tg } \alpha$ ist und ihre Neigung angibt und q den Abschnitt des verlängerten linearen Teils der Vorkurve auf der S_{1m} Achse bedeutet.

Durch Ausdrücken von S_{2m} aus der Gleichung (2) und Einsetzen in die Gleichung (3) ergibt sich:

$$S_{1m} = \varepsilon(\gamma \Delta Y_m + S_{1m}) + q. \tag{4}$$

Nach der Umformung:

$$S_{1m}(1 - \varepsilon) = \varepsilon\gamma \Delta Y_m + q. \tag{5}$$

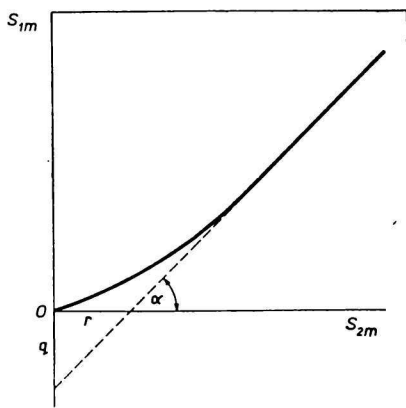


Abb. 1. Schema der Vorkurve.

Auf der rechten Seite der Gleichung (5) gibt es nur Größen, die für eine gegebene Vorkurve konstant sind. Falls die Gleichung (5) für verschiedene S_{1m} erfüllt sein soll, muß folgendes gelten:

$$\varepsilon = 1. \tag{6}$$

Daraus folgt, daß der lineare Teil der Vorkurve immer unter 45° verlaufen muß, abgesehen von der Steilheit und Reaktion des angewendeten photographischen Materials, sowie auch abgesehen vom Wert des Logarithmus des Durchlässigkeitsverhältnisses des benützten Zweistufenfilters. Die angeführte Erkenntnis vereinfacht wesentlich die Konstruktion der Vorkurve.

Unter der Bedingung (6) ergibt sich aus der Gleichung (5):

$$\gamma \Delta Y_m = -q. \quad (7)$$

Wie man aus Abb. 1 sieht ist der Wert $-q$ bei der Neigung $\varepsilon = 1$ gleich dem Abschnitt der Verlängerung des linearen Teils der Vorkurve auf der Achse S_{2m} , welchen wir als r bezeichnen.

Aus der Gleichung (7) kann dann erhalten werden:

$$\gamma = \frac{r}{\Delta Y_m}. \quad (8)$$

Die Gleichung (8) ermöglicht die Bestimmung des γ -Wertes aus der Lage der Vorkurve.

Experimenteller Teil

Es wurde das Bogenspektrum des Eisens durch ein vor dem Spalt des Spektrographen Q-24 aufgestelltes Zweistufenfilter aufgenommen. Die Durchlässigkeit des Filters wurde bei einzelnen Wellenlängen mit Hilfe der früher beschriebenen photographischen Methode

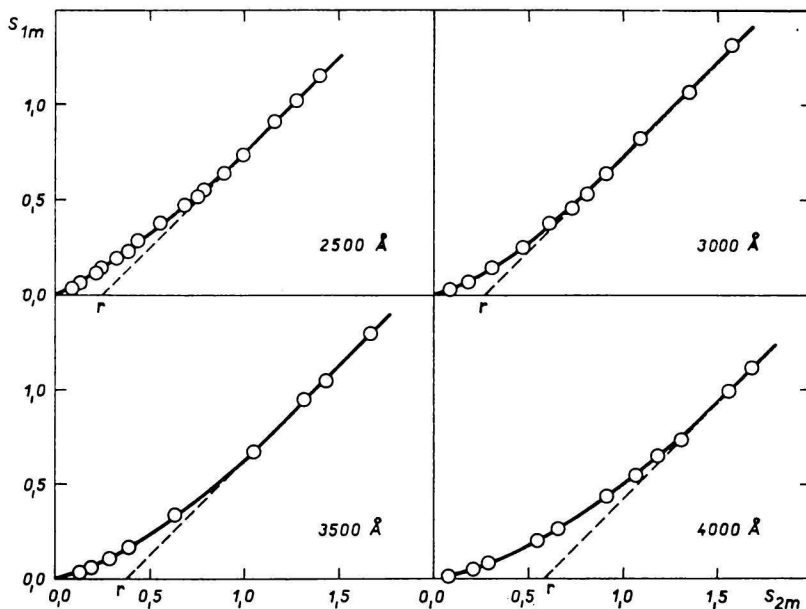


Abb. 2. Die Vorkurven bei 2500, 3000, 3500 und 4000 Å.

[10] festgestellt. Die Spektren wurden bei verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen, damit man verschiedene Schwärzungswerte der in einzelnen Wellenlängenbereichen zum Messen ausgewählten Spektrallinien erhält. Die Aufnahmetechnik mit verschiedenen Belichtungszeiten stört die Auswertung nicht [11]. Photographisches Material: ORWO; Spektral-Platte WU-2, blau, hart.

Es wurden immer Schwärzungswerte der Linienpaare aus den einzelnen Stufen des Filters gemessen, wobei die Linien so gewählt wurden, damit ihre Schwärzungswerte ungefähr gleichmäßig den *S*-Bereich von 0 bis ca. 1,5 bedecken. Es wurden Schwärzungswerte in den Wellenlängenbereichen von 2500, 3000, 3500, 4000 Å festgestellt.

Für die gewählte Wellenlänge $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ beträgt der Logarithmuswert des Durchlässigkeitsverhältnisses des Filters $\Delta Y_m = 0,298$, für $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ ist $\Delta Y_m = 0,306$, für $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ ist $\Delta Y_m = 0,312 \text{ \AA}$ und für die Wellenlänge $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ beträgt dieser $\Delta Y_m = 0,318$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Schwärzungen der in der Stufe mit ca. 50% Durchlässigkeit gemessenen Linien wurden in die Vorkurven in Abhängigkeit von den entsprechenden Schwärzungen in der Stufe mit 100% Durchlässigkeit aufgetragen (Abb. 2). Von den durch die experimentellen Punkte am besten durchgelegten Kurven wurden bei jedem Zehntel

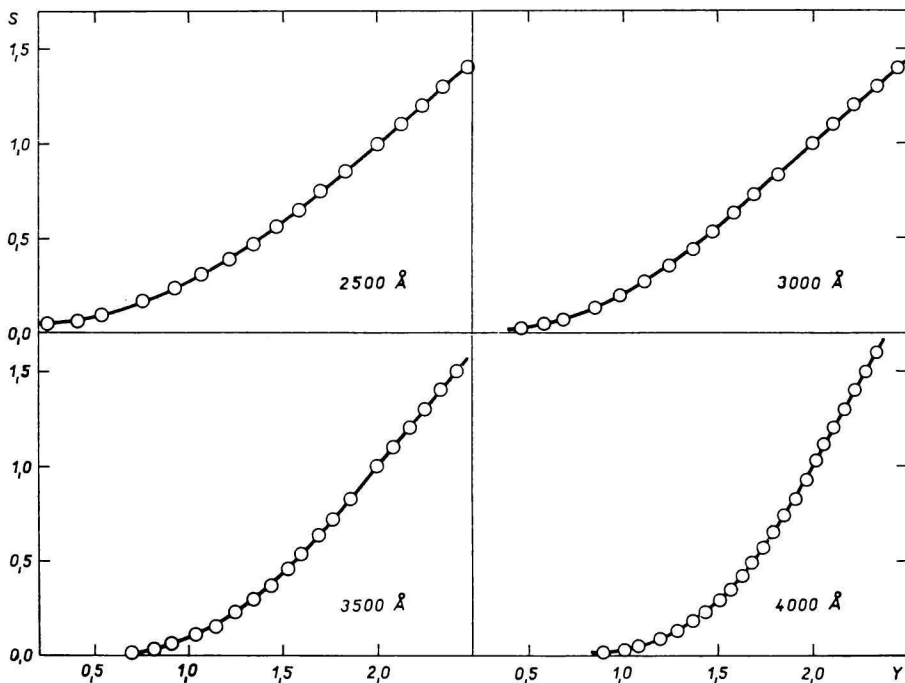


Abb. 3. Die charakteristischen Kurven bei 2500, 3000, 3500 und 4000 Å.

der S_{2m} -Schwärzungswerte die entsprechenden S_{1m} -Werte abgelesen. Die gewonnenen Werte wurden zur Konstruktion der charakteristischen Schwärzungskurven auf übliche Weise [7] benutzt (Abb. 3). Das angeführte Verfahren gleicht eventuelle zufällige Fehler aus, was eine genauere Aufstellung der charakteristischen Schwärzungskurven ermöglicht und so den Hauptvorteil der Anwendung von Vorkurven darstellt.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die linearen Teile aller Vorkurven mit der Gleichung (6) unter einem Winkel von 45° konkordant verlaufen. Eine eventuelle Abweichung von diesem Verlauf könnte auf Meßfehler, oder auf die Tatsache hinweisen, daß die betrachtete charakteristische Kurve im gemessenen Bereich keinen linearen Teil besitzt. Aus der Verlängerung der linearen Teile der auf Abb. 2 dargestellten Vorkurven wurden die Werte der Abschnitte auf der S_{2m} Achse (r) festgestellt. Unter Anwendung der entsprechenden, im experimentellen Teil angeführten ΔY_m -Werte wurden mit Hilfe der Gleichung (8) die γ -Werte berechnet. Aus dem Verlauf des linearen Teils der charakteristischen Schwärzungskurven wurden die experimentellen γ -Werte als Richtungstangenten auch direkt bestimmt. Alle diese Werte sind wegen einer besseren Übersicht in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten

\AA	2500	3000	3500	4000
r	0,248	0,270	0,366	0,575
(nach (8))	0,833	0,883	1,172	1,809
(Exp.)	0,837	0,878	1,180	1,795

Der Vergleich der Werte, die mit Hilfe der Gleichung (8) aus den von der Vorkurvenlage hervorgehenden r -Werten berechnet wurden, mit den aus den charakteristischen Schwärzungskurven direkt bestimmten Werten, weist auf eine sehr gute Übereinstimmung hin.

Die Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen eine ziemliche Vereinfachung der Aufstellung von charakteristischen Schwärzungskurven. Nach der Aufzeichnung der in der Filterstufe mit niedrigerer Durchlässigkeit gemessenen Schwärzungswerte in Abhängigkeit von den entsprechenden Werten in der zweiten Filterstufe ist es möglich nach der Bedingung (6) die experimentellen Werte in dem linearen Teil mit einer Geraden unter 45° durchzuziehen. Der Abschnitt, den die obengenannte Gerade auf der Abszissenachse schneidet (r), ermöglicht die Feststellung von γ . Danach kann eine Gerade mit dieser Richtungstangente konstruiert werden, wodurch man direkt den linearen Teil der gesuchten charakteristischen Schwärzungskurve erhält, auf welchen man dann punktweise nur den unteren nichtlinearen Teil nachkonstruieren muß. Das angeführte Verfahren beschleunigt beträchtlich die Aufstellung der charakteristischen Schwärzungskurve, wobei alle Vorteile der Anwendung der Vorkurve — hauptsächlich eine höhere Genauigkeit — beibehalten werden.

Literatur

1. Kaiser H., *Spectrochim. Acta* **3**, 159 (1947).
2. Arrak A., *Appl. Spectrosc.* **11**, 38 (1957).
3. Candler C., *Spectrochim. Acta* **8**, 262 (1956).
4. Török T., Zimmer K., Réti S., *Mikrochim. Acta* **1962**, 611.
5. Zimmer K., *Rev. Roum. Chim.* **10**, 707 (1965).
6. Gerbatsch R., Bächer J., *Z. Anal. Chem.* **225**, 81 (1967).
7. Churchill J. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 653 (1944).
8. Török T. in *Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen*, S. 573 (Red. P. Görlich). Akademie-Verlag, Berlin 1962.
9. Calker J. van, Kasselmann H., *Z. Anal. Chem.* **198**, 143 (1963).
10. Plško E., *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 420 (1965).
11. Zimmer K., *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 415 (1966).

Übersetzt von E. Plško