

Aplicación de un método de linealización para la calibración de las fotoemulsiones en espectrografía de emisión

Fernando Berty Pérez, Juan Jiménez Chacón, Wiliam Rakip González,
Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad
de La Habana

RESUMEN

Se presenta la aplicación de un método computarizado para la total linealización de la función de calibración de la emulsión fotográfica escrito en BASIC N88. El programa rechaza observaciones anómalas y comprueba la normalidad de la distribución muestral, e imprime los estadígrafos de las magnitudes aleatorias consideradas. Se encontró por vez primera que la magnitud de la constante de transformación del método depende de la calidad y del vencimiento del material fotográfico así como de fallas durante el proceso de revelado y fijado.

ABSTRACT

The authors present a computarized method for the total linearization of the photographic calibration emulsion fuction wrote in BASIC N88 language. It was found for the first time, that the value of the transformation constant of the used method in this report depends on the quality and the life time of the photographic material, as well as the failure of the developing photographic process. The computation program rejects spurious observation, test the distribution's normality of the random magnitude considered and printed sample's statistical parameters.

1. INTRODUCCIÓN

En los trabajos cuantitativos en Espectroscopía Óptica de Emisión Atómica con registro fotográfico es esencial para mejorar la exactitud, y para la correcta calibración del sistema completo de medición, obtener la curva de calibración de las fotoplacas con la mejor precisión posible. Para alcanzar este objetivo, es mejor procesar la data experimental de forma computarizada.

El fundamento de los procedimientos de transformación de las lecturas microfotométricas de transmitancia (T_p) consiste en encontrar una relación lineal entre el parámetro fotográfico (P) y la exposición (H):

$$\log H = M \cdot P + \log C \quad (1)$$

donde M y C son parámetros dependientes del tipo de emulsión, proceso de revelado y de los parámetros del instrumento en la medición de los ennegrecimientos.

Con ese interés se fotografía un espectro de hierro en el intervalo de longitudes de ondas que se trabaja, con un sistema de iluminación homogéneo de la rendija del espectrógrafo a través de un atenuador de tres pasos de transmitancia. Esta manera de proceder se aconseja ya que no se necesitan conocer las intensidades relativas de las líneas de hierro para la calibración, y es ventajosa también porque la calibración no es sensible a fondos significativos del espectro^{1.2/}.

Para evaluar la magnitud de P se calcula una constante de transformación fotográfica. Se proponen en la literatura distintas formas de modificación de la magnitud T_p , con el objetivo de cambiar su relación compleja con la intensidad relativa de la línea espectral. En este sentido son muy conocidas las transformaciones^{2.3/} propuestas por: Arrak, Kaiser, Sampson, Baker-Sampson-Seidel, y Torok entre otras. Pero en general, el establecimiento de una transformación es un problema fundamentalmente práctico, pues se ha comprobado que las mismas dependen de los equipos que se utilizan entre otros factores.

Existen alternativas para la calibración de la emulsión que no se fundamentan en linealizar la función. Unos autores /4.5/ prefieren el ajuste total con funciones polinomiales para la curva preliminar y la de calibración de la emulsión. Otros^{6/} utilizan tres ecuaciones representativas de las porciones en que se dividen las curvas de calibración. Pero aún se buscan soluciones para linealizar la función de calibración^{7/}.

2. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO DE BLEVINS Y O'NEILL

La investigación de Blevins y O'Neill^{8/} ha resuelto un problema importante para los espectroscopistas: la total linealización de la respuesta de la emulsión fotográfica. El interés principal de encontrar

una expresión que consiguiera representar la curva preliminar del método de Churchill como una línea recta^{/9/} determinó el uso de una ecuación de transformación cualitativamente diferente a las conocidas. El éxito de esta nueva transformación^{/8/} de las transmitancias se basa en que su expresión analítica opera sobre los valores leídos con un efecto de corrección proporcional al aumento del ennegrecimiento de las líneas espectrales. Su representación es:

$$P = \log \left[\left(\frac{1000 - T_P}{T_P} \right) * \left(\frac{A + T_P}{T_P} \right) \right] \quad (2)$$

donde: T_P es la transmitancia experimental; A es la constante de transformación.

Siempre es posible encontrar un valor de la constante A que ajuste una curva preliminar rectilínea con pendiente unitaria, esto es:

$$D = \text{Log} \cdot C_1 + L \quad (3)$$

donde: D y L son los valores de ennegrecimientos transformados por la ecuación (2) de las transmitancias de 100 y 50 % leídas en el atenuador de tres pasos. Y C_1 es una constante.

La curva de calibración queda descrita por la expresión:

$$\text{Log } I_r = M * \text{Log} \left[\left(\frac{1000 - T_P}{T_P} \right) * \left(\frac{A + T_P}{T_P} \right) \right] + \text{Log } C_2 \quad (4)$$

donde: I_r es la intensidad relativa de la línea.

La pendiente M se determina con el conocido factor de filtro del atenuador y la magnitud del intercepto $\text{Log } C_1$:

$$M = \text{Log} (\text{Factor de filtro}) / \text{Log } C_1 \quad (5)$$

Para determinar el intercepto ($\text{Log } C_2$) se asigna a la transmitancia de 900 una intensidad relativa unitaria. De la ecuación (4) se obtiene finalmente:

$$\text{Log } C_2 = - \left\{ M * \text{Log} \left[\left(\frac{1000}{900} \right) * \left(\frac{A + 900}{900} \right) \right] \right\} \quad (6)$$

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipos y materiales utilizados

El espectro del hierro para la calibración se obtiene en un espectrógrafo de red plana PGS-2 (Carl Zeiss-Jena), como fuente de excitación se usa un arco de corriente continua filtrada. La ranura del espectrógrafo se mantiene fija en 0.020 mm con un atenuador de tres pasos de transmitancia intercalado en el sistema de iluminación de tres lentes. Los espectros se registran en fotoplacas WU-3 de la ORWO.

Para el revelado y fijado de las fotoplacas se utilizan las fórmulas de la KODAK D-19 y F-5 y temperatura y tiempo de procesamiento de las

emulsiones constantes. La medición microfotométrica se realiza en el equipo MD-100 de la Carl Zeiss-Jena.

La acción de las transformaciones sobre la linealización de la función de calibración se realiza con la data obtenida de las mediciones de los ennegrecimientos en los pasos de transmitancia de 100 y 50 %.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Programa para el tratamiento automatizado de la calibración de la fotoemulsión.

El programa escrito en BASIC N88 permite utilizar ficheros creados con anterioridad y realizar cualquier arreglo que se desee. Si se conocen los parámetros de calibración de la fotoemulsión (constantes A, Log C_2 , y M) no es necesario utilizar la subrutina de calibración de la emulsión sino que de inmediato se procede a la transformación de los ennegrecimientos a intensidades relativas.

En la Figura 1 se muestra un diagrama general del programa que puede ser solicitado a sus autores. Como parte distintiva de otros trabajos publicados^{/1-8/} se encuentra incluido en el sistema el rechazo de resultados que pueden perjudicar la calibración. Este utiliza la idea del método de la curva preliminar de Calker-Kasselmann^{/4/}; para ello, se divide la escala creciente en magnitud de pasos de ennegrecimientos del 50 % en ocho grupos, cada uno con un número de mediciones de pasos de T_p (de 100 % y 50 %) entre ocho y diez. Posterior a la introducción de los pares de lecturas del atenuador de tres pasos, el ordenador le entrega los resultados por pantalla e impresora computando los rechazos y otras magnitudes de interés.

La iteración para el cálculo de la constante de transformación se inicia a partir de cero y la magnitud del incremento de A es dependiente del vencimiento del material fotográfico. El proceso se detiene cuando la pendiente logra ser unitaria; se imprimen los parámetros de calibración de la fotoplaca para su posterior utilización. Opcionalmente pueden transformarse ennegrecimientos a intensidades a través de un formato de entrada/salida flexible.

Resultados semejantes a los reportados en la literatura^{/8/} se obtienen para las transformaciones mencionadas en la introducción.

El presente reporte confirma los resultados de la ecuación empírica seleccionada. La curva que se obtiene es una línea recta en toda la extensión de la zona graficada, tanto para la de bajas como de altas exposiciones. La universalidad de este resultado es un aspecto de interés a destacar pues, el problema de la capacidad de linealizar de las transformadas está relacionada también al equipamiento, condiciones

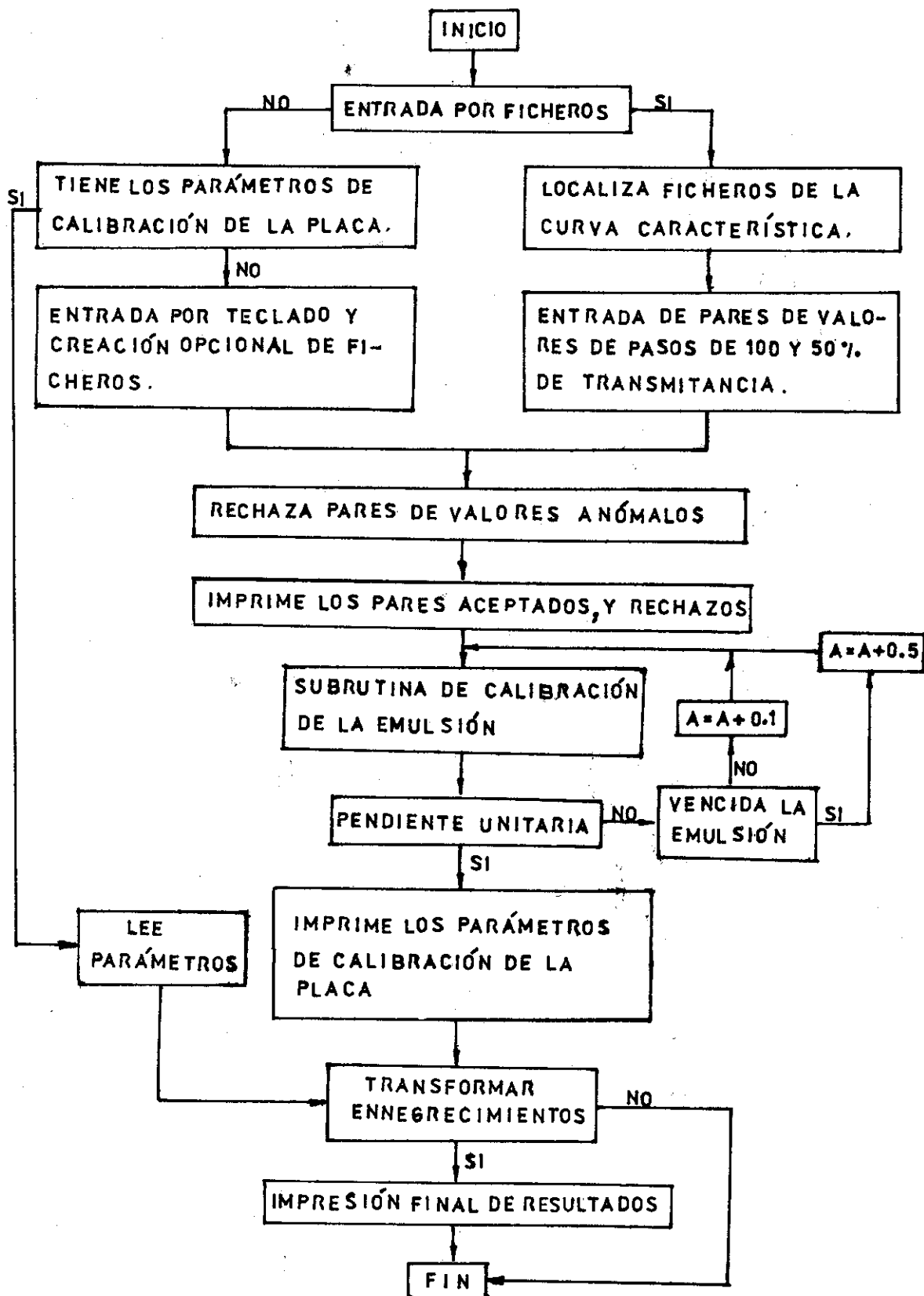


Figura 1. Diagrama general del algoritmo para la calibración de fotoplacas.

de revelado, ambientales, y otras. Con los equipos que han ensayado en diferentes laboratorios los autores de este trabajo siempre alcanzaron el mismo efecto de linealización que el obtenido por Blevins.

Un hecho relevante en esta aplicación no reportado con anterioridad es que se encontró que la magnitud de la constante de transformación (ecuación 2) depende del tipo de emulsión y es un indicador del vencimiento del material fotográfico y de errores durante el proceso de revelado.

Para emulsiones duras como la de las placas WU-3, por ejemplo, la magnitud de la constante A oscila en 7 ± 3 unidades relativas. Una magnitud mayor al límite superior del intervalo es un indicador de que el material fotográfico está vencido, o se han presentado dificultades con el procesamiento del mismo.

En la Tabla I se registran los parámetros de calibración de Placas WU-3 (ORWO-RDA).

Tabla I. Parámetros de calibración de emulsiones de fotoplacas WU-3 (ORWO).

Fecha de fotografía	A	M	Log C ₂
Abril/1988	6.00	0.7433	0.7072
Mayo./1988	7.30	0.6796	0.6461
Junio/1988	5.40	0.8532	0.8120
Julio/1988	5.00	0.6670	0.6349
Sept./1988	8.50	0.7485	0.7112
Oct. /1988	11.70	0.7157	0.6790
Nov. /1988	13.00	0.7388	0.7004
Dic. /1988	14.90	0.7748	0.7339
Enero/1989	15.00	0.7611	0.7208

A = Constante de transformación.

M, Log C₂ = pendiente e intercepto de la función de calibración de la fotoplaca.

La emulsión de las fotoplacas debía vencer en marzo de 1988 según el fabricante. Y como puede observarse, la respuesta de la emulsión fotográfica resulta anómala a partir del mes de septiembre de 1989. El cambio en la constante de transformación, en este ejemplo, es un indicador del envejecimiento del material fotográfico.

Hace más de cinco años que el algoritmo del programa se emplea para la conversión a logaritmos de intensidades relativas con resultados satisfactorios. Con referencia a un trabajo anterior¹⁰ debe señalarse que el algoritmo^{8, 11} ha significado un paso de avance en cuanto a

calidad, ahorro de memoria en el procesador, y a fiabilidad en los cálculos. El nuevo programa al ser más compacto permite mayores facilidades. En la Tabla II se muestran los resultados de la transformación de un conjunto de ennegrecimientos a logaritmo de intensidades relativas.

Tabla II. Impresión de resultados de la conversión a logaritmos de intensidades relativas.

Línea analítica= V 2924.644		Buffer= Grafito + LiF (2X)					
No.	SLBU	SU	LOG ILBU	LOG ILB	LOG IU	LOG ILB/IU	LOG(IL/IUP)
1	148	26	1.8218	1.7934	0.6238	1.1696	0.8777
2	152	30	1.8591	1.8290	0.6847	1.1443	0.9163
3	154	28	1.8779	1.8511	0.6550	1.1961	0.9401
4	156	29	1.8969	1.8703	0.6700	1.2003	0.9606
5	134	28	1.6943	1.6527	0.6550	0.9978	0.7226
Media=			1.830	1.799	0.658	1.142	0.883
Des. TPCA=			0.0808	0.0868	0.023	0.0835	0.095
Señal-ruido=			22.66	20.73	29.07	13.67	9.30
D.TPCA.Rel. (%)=			4.41	4.82	3.44	7.32	10.76
Normalidad			Si	Si	Si	Si	Si

LOG ILBU	LOG ILB	LOG IU	LOG(ILB/IU)	LOG(IL/IUP)
***	***	0.6238	***	***
1.8218	1.7934	0.6847	1.1443	0.8777
1.8591	1.8290	0.6550	1.1696	0.9163
1.8779	1.8511	0.6700	1.1961	0.9401
1.8969	1.8703	0.6550	1.2003	0.9606

*** --> VALOR RECHAZADO POR SMIRNOV-GROUBBS (P=95%)

	MEDIA	DESV. TPCA	SEÑAL-RUIDO	DTR (%)
LOG ILBU	1.684	0.0320	58.20	1.72
LOG ILB	1.836	0.0330	55.61	1.80
LOG IU	0.658	0.0226	29.07	3.44
LOG(ILB/IU)	1.178	0.0260	45.29	2.21
LOG(IL/IUP)	0.924	0.0356	25.92	3.85

El significado de los caracteres utilizados es el siguiente:

S → se refiere al ennegrecimiento medido en el microfotómetro.

I → es la intensidad relativa de la línea analítica o del fondo espectral.

L → es la denominación de la línea.

B → sirve para designar al blanco.

U → denominación del fondo espectral cercano a la línea analítica

así, LOG ILBU se refiere al logaritmo de la intensidad de la línea con las contribuciones debidas al blanco y al fondo cercano a la misma^{/12/}.

Como se observa de la Tabla II, el ordenador imprime el valor medio, la desviación típica, la desviación típica relativa, y la magnitud de la señal-ruido, definida esta como la relación entre la señal ($\text{Log } I_{LB}$, $\text{Log } I_u$, y otros) y la fluctuación estadística (desviación típica) de la misma. El rechazo de observaciones anómalas se realiza con el estadígrafo de Smirnov-Groubbs con $p=95\%$, y es una opción del usuario. La normalidad de la distribución de la magnitud aleatoria con la prueba de Shapiro-Wilk.

La penúltima columna de la tabla es la relación de I_{LB} respecto a la intensidad del fondo adyacente (I_u) a la línea, función que se emplea para la selección de reguladores espectroquímicos de la excitación. Pero la última corresponde a la relación de la línea corregida para el blanco respecto a la intensidad del fondo promedio (I_{UP}). La corrección para el blanco y la utilización del fondo promedio en un lugar fijo del espectro como referencia analítica útil han sido expresadas en literatura^{/12/}, siendo obtenidas del experimento en blanco.

5. CONCLUSIONES

El algoritmo programado permitió elaborar un sistema de cálculo muy útil para las investigaciones preliminares en Espectrografía de Emisión Atómica con toda una serie de facilidades que economizan el tiempo de trabajo en el laboratorio y aumentan la fiabilidad estadística de los resultados. El cálculo de la constante de transformación ofrece una información cuantitativa del vencimiento del material fotográfico y/o los errores en el trabajo realizado con el mismo durante el proceso de revelado/fijado de la fotoplaca.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Carnevale, A.; A. J. Lincoln (1969). *Spectrochim. Acta*, 24 B, 313.
2. Margoshes, M.; S. D. Rasberry (1969). *Spectrochim. Acta*, 24 B, 497.
3. Torok, T.; J. Mika (1978). *Emission Spectrochemical Analysis*. Adam Hilger-Akadémiai Kiado, Budapest, 692 pp.
4. Riveron, A. M.; G. Francisco; F. Berty Pérez; J. A. González Alonso (1981). *Revista Ciencias Químicas*, 12, 1.
5. Decker, R. J.; D. J. Eve (1970). *Spectrochim. Acta*, 25 B, 479.
6. Shoaeb, A. M.; M. S. Helmi; I. M. Elgamal (1983). *Spectrochim. Acta*, 38 B, 1005.
7. Shoaeb, A. M.; M. S. Helmi; E. M. El Sherbiney (1986). *J. of Anal. Atom. Spectrometry*, 1, 157.
8. Blevins, D. R.; W. R. O'Neill (1976). *Appl. Spectrosc.*, 30, 190.

9. IUPAC (1974). *Commission on Spectrochemical and other optical procedures for analysis*. *Appl. Spectrosc.*, 28, 410.
10. Zaidel, A. N.; G. V. Ostrovskaya; Yu. I. Ostrovski (1979). *Técnica y Práctica de Espectroscopia*, Ed. Mir, Moscú, 413 pag.
11. Berty, Pérez Fernando (1987). *Tesis de disertación de Candidato a Doctor*, UH, Ciudad Habana.
12. Boumans, PWJM; Maessen FJMJ (1967). *Z. Anal. Chem.* 225, 98.