

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

## ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАННОЙ ФУНКЦИИ ПОЧЕРНЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 25 VII 1953)

§ 1. Фотографический метод регистрации спектров является наиболее употребительным. Он широко используется в практике многочисленных спектральных и рентгено-спектральных лабораторий.

В большинстве случаев для определения относительных интенсивностей линий используется величина оптической плотности почернения  $D = -\lg T$ , где  $T$  — коэффициент пропускания, равный отношению светового потока, прошедшего сквозь эмульсию, к световому потоку, падающему на нее. Кривая, выражающая зависимость величины  $D$  от логарифма интенсивности линий, носит название характеристической кривой эмульсии. Она, как известно, имеет S-образный вид и лишь в пределах относительно узкой области изменения почернения, называемой областью нормальных экспозиций, может быть представлена прямой вида

$$D = \gamma \lg I - i_D.$$

Использование нелинейной характеристической кривой эмульсии для количественной фотометрии сопряжено с рядом неудобств и при всех условиях приводит к дополнительной затрате времени и уменьшению точности количественных определений отношения интенсивностей.

В связи с этим рядом авторов были сделаны попытки отыскать такую функцию коэффициента пропускания  $T$ , которая, в отличие от  $D$ , линейно зависела бы от  $\lg I$  в широкой области изменения интенсивности — от очень малых значений этой величины до достаточно больших. Эти функции именуется обычно преобразованными функциями почернения. Их использование, как было показано рядом исследователей, позволяет значительно упростить и ускорить проведение спектральных <sup>(1)</sup> и рентгено-спектральных <sup>(2)</sup> анализов. В настоящее время предложено несколько отличающихся друг от друга по виду преобразованных функций почернения, позволяющих «спрямить» характеристические кривые эмульсии в пределах большего или меньшего по величине интервала изменения логарифма интенсивности.

В настоящей работе будет показано, что все эти выражения (без исключения) являются следствием одного общего уравнения для преобразованной функции почернения и естественно вытекают из него после тех или иных упрощений, осуществляемых с точностью до величин третьего порядка малости.

§ 2. Введем в рассмотрение функцию коэффициента пропускания  $P$ , имеющую вид:

$$P = \lg \frac{(1-T)^n}{T}. \quad (1)$$

Здесь  $\frac{1-T}{T}$  — отношение светового потока, поглощенного в эмульсии, к потоку, прошедшему сквозь нее, а  $n$  — величина, в общем случае зависящая от энергии, поглощенной эмульсией за время экспозиции, и связанная с величиной  $1-T$  соотношением

$$n = \sum_{i=0}^k \frac{(-1)^i a_i}{(1-T)^i}, \quad (2)$$

в котором  $a_0 \gg a_i$ . Если ограничиться первыми тремя членами ряда (2) и для простоты положить  $a_1 = a_2 = b$ , то уравнение (2) с помощью несложных преобразований может быть приведено к виду

$$n \simeq a + \frac{b}{4} \left( \frac{T+1}{T-1} \right)^2, \quad (3)$$

где постоянная  $a$  равна  $a_0 - \frac{b}{4}$ .

Так как  $\ln T = 2 \left[ \frac{1}{T-1} + \frac{1}{3} \left( \frac{T-1}{T+1} \right)^3 + \dots + \frac{1}{n} \left( \frac{T-1}{T+1} \right)^n \right]$ , то из уравнения (3) вытекает, что с точностью до величин третьего порядка малости

$$n \simeq a + \frac{b}{(\ln T)^2}, \quad (4)$$

и, следовательно,

$$n \simeq a + \frac{A}{D^2}, \quad (5)$$

где коэффициент  $a \gg A$ .

Легко показать, что уравнение (1), в котором  $n$  определяется уравнением (5), представляет собой обобщенное уравнение преобразованной функции почернения, так как оно включает в себе все предложенные до сих пор и опубликованные в печати формулы для функций, «спрямляющих» характеристическую кривую эмульсии.

Это позволяет, во-первых, понять самый факт существования различных по виду функций преобразования; во-вторых, позволяет объективно оценить точность, с которой каждое из этих выражений способно «спрямлять» характеристическую кривую эмульсии, и наконец, в-третьих, позволяет объективно оценить широту интервала изменения интенсивностей, в пределах которого частные выражения для функции преобразования имеют силу и перекрываются.

Обратимся к анализу выражения (1). Полагая в нем  $n = 1$ , получим

$$P = \lg \frac{1-T}{T},$$

где  $\lg \frac{1-T}{T}$  — введенная впервые Сампсоном и Бекером (3,4) простейшая преобразованная функция почернения, позволяющая, как известно, в координатах  $W$  и  $\lg I$  значительно расширить область нормальных экспозиций характеристической кривой эмульсии за счет области недодержек. Очевидно, что при достаточно малых значениях почернения, при которых вторым членом в выражении (5) уже нельзя пренебрегать, следует ожидать отступлений от прямолинейной зависимости между  $W$  и  $\lg I$ . Именно это и наблюдается на опыте (5).

Если считать, что коэффициент  $n$  в уравнении (1) отличается от единицы, но остается не зависящим от почернения, то уравнение (1) легко преобразуется к виду, который был предложен для  $P$ -преобразования Кайзером (6).

В самом деле, пусть  $n = 1 - l$ , где  $l$  — постоянная величина. Тогда из (1) получаем

$$P = W - l \lg(1 - T), \quad (6)$$

и так как  $\lg(1 - T) = W - D$ , то

$$P = W + l(D - W). \quad (7)$$

Само собой разумеется, что область применимости  $P$ -функции в виде (7) ограничена. Ее использование законно в той области почернений, для которой оправдано исходное предположение, что  $dn/dD = 0$ . При почернениях меньших, чем  $0,15 - 0,1$ , это, повидимому, уже не имеет места.

Нетрудно показать, что в той же области почернений  $P$ -функция, определенная в виде (7), с точностью до произвольного знака совпадает с выражением, предложенным для преобразованной функции почернения Хьюгесом и Марфи (7). Действительно, полагая, так же как и раньше,  $n$  не зависящим от почернения и равным  $(1 - l)$ , разлагая  $\lg(1 - T)$  в выражении (6) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, включающими величины первых двух порядков малости, получаем из (1) уравнение

$$P = W + le^T - l, \quad (8)$$

которое лишь знаком отличается от функции  $f(T)$ , с которой работали Хьюгес и Марфи.

Наконец, если в формуле (7) положить  $l = 1/2$ , можно получить преобразованную функцию почернения в виде

$$P = \frac{D + W}{2},$$

которая, как показали Хохергер-Зом и Кайзер (8), «спрямляет» характеристическую кривую эмульсии в ультрафиолетовой области спектра. Все рассмотренные до сих пор уравнения получаются из (1) в предположении, что  $n$  не зависит от почернения линии, и поэтому, строго говоря, пригодны для тех областей, для которых  $D$  не очень мало, например, больше чем  $0,1$ . В общем случае величина  $n$  зависит от  $D$  и приближенно может быть представлена, как мы видели, в виде

$$n = 1 - l + \frac{A}{D^2}.$$

Подставляя это значение для  $n$  в уравнение (1), получим, что

$$P = lS + (1 - l)W + \frac{A(D - W)}{D^2}, \quad (9)$$

которое тождественно уравнению, предложенному в свое время для области малых почернений Кайзером (6).

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II, 1951. <sup>2</sup> Э. Вайнштейн, И. Шевалеевский, М. Кахана, Журн. аналит. хим., 1, 363 (1952). <sup>3</sup> R. Sampson, Monthly Notices R. A. S., 83, 174 (1923). <sup>4</sup> E. Baker, Proc. Roy. Soc. Edinburg, 45, 166 (1924-25). <sup>5</sup> М. А. Блохин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 224 (1953). <sup>6</sup> H. Kaiser, Spectrochimica Acta, 3, 501 (1949). <sup>7</sup> H. Hughes, R. Murphy, J. O. S. A., 39, 501 (1949). <sup>8</sup> M. Hoherjäger-Sohm, H. Kaiser, Spectrochimica Acta, 2, 396 (1944).