

Wzorcowanie spektrofotometrów odbiciowych i kolorymetrów tróchromatycznych

Alicja Zydorowicz, **Katarzyna Książek**, Sylwia Górnik

Główny Urząd Miar – Zakład Promieniowania i Wielkości Wpływających

W pracy przedstawiono zarys informacji o postrzeganiu barwy. Omówiono ogólną zasadę działania przyrządów do jej pomiaru. Opisano metodę wzorcowania spektrofotometrów odbiciowych i kolorymetrów tróchromatycznych wzorcowanych w Laboratorium Promieniowania Jonizującego i Wzorców Barwy.

Calibration of spectrophotometers and trichromatic colorimeters

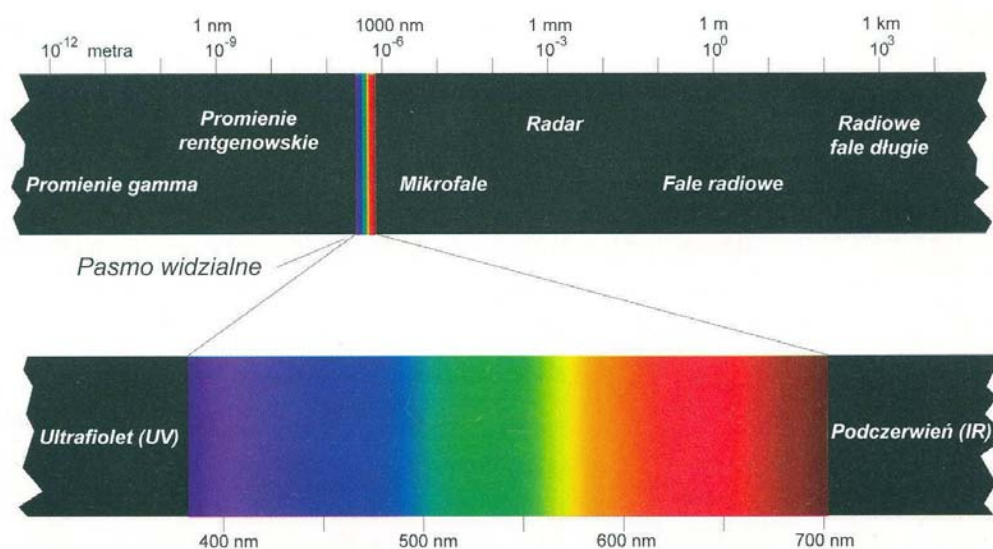
The paper presents an outline of color perception information. The general rules of operation of measuring instruments is discussed. The calibration procedure for reflectance spectrophotometers and trichromatic colorimeters used in the Laboratory of Ionizing Radiation and Colour Standards is described.

1. Wstęp

Szacuje się, że około 80 % informacji o świecie zewnętrznym dociera do nas poprzez wrażenia wzrokowe, dlatego też barwa jest jednym z tych odczuć, które wymagają poznania, wyjaśnienia i możliwości dokładnego odwzorowania, czemu służą opisywane w tym artykule przyrządy pomiarowe – spektrofotometry odbiciowe i kolorymetry tróchromatyczne.

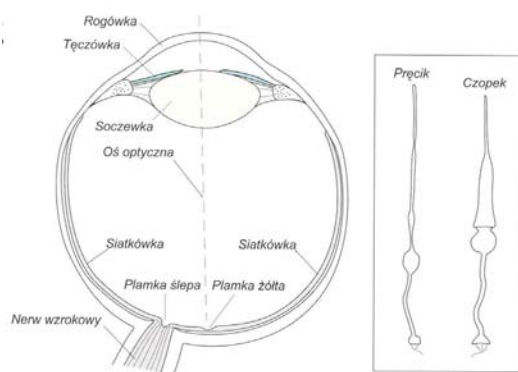
1.1. Zasady postrzegania barwy

Barwa jest subiektywnym odczuciem wywołanym przez oddziaływanie na receptory siatkówki oka ludzkiego promieniowania elektromagnetycznego, obejmującego wąski zakres od ok. 380 nm do ok. 780 nm, zwanego promieniowaniem widzialnym lub świetlnym.



Rys. 1. Widmo promieniowania widzialnego

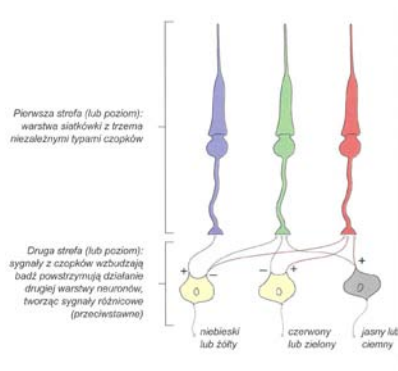
Proces poznawania mechanizmów fizjologicznych związanych z widzeniem jest bardzo złożony i nie do końca zbadany. Szczególnie złożone są mechanizmy funkcjonowania widzenia barwnego oraz działania tej części mózgu, która związana jest z interpretacją wrażeń wzrokowych. Światło wpadające do oka ludzkiego zostaje skupione przez jego układ optyczny na wewnętrznej ścianie zwanej siatkówką. W siatkówce oka występują dwa rodzaje komórek nerwowych reagujących na światło, tzw. receptorów: wydłużone i cienkie pręciki oraz krótkie i szersze czopki.



Rys. 2. Przekrój prawego oka – widok z góry

Pręcików w oku jest około 130 mln. Zawierają one barwną substancję białkową, rodopsynę, ulegającą odwracalnym zmianom fotochemicznym już pod wpływem bardzo słabego promieniowania – co umożliwia widzenie zmierzchowe (*skotopowe*). Pręciki nie rozróżniają różnych rodzajów promieniowania, nie widzą barw, a jedynie powodują odczucie mniejszej lub większej jasności. Większość procesów postrzegania barwy zachodzi w plamce żółtej, gdzie występują głównie czopki; jest ich w oku około 7 mln. Wyróżniamy trzy rodzaje czopków, typu: R, G i B. Czopki typu R reagują najsilniej na czerwony zakres fal od 600 nm do 700 nm, czopki typu G – na zakres zielony od 500 nm do 600 nm, oraz typu B – na zakres niebieski od ok. 400 nm do 500 nm. Czopki działają dopiero w pełnym oświetleniu – jest to widzenie dzienne (*fotopowe*). Impulsy powstające w trzech różnych typach czopków R, G, B nakładają się na siebie i są przekazywane do mózgu jako impulsy wypadkowe, rozróżniane w postaci wrażeń barwnych. Odpowiada to trójchromatycznej teorii powstawania barw zaproponowanej przez Younga w 1802 r., na której opiera się teoria addytywnego i równoczesnego mieszania barw.

Późniejsze prace prowadzone przez Grassmana, Maxwella, Helmholtza i Dopplera dały podstawy do stworzenia układu trójchromatycznego RGB, który stanowił podstawę wprowadzonego przez CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*, Międzynarodową Komisję Oświetleniową) w 1931 r. układu XYZ. Układ XYZ chociaż stosowany do dziś w niektórych pomiarach kolorymetrycznych ma zasadniczą wadę, a mianowicie niejednakowe oddalenie od siebie punktów, odpowiadających podobnym różnicom odcieni poszczególnych barw. Istnieje również inna teoria widzenia barwy zaproponowana w 1891 r. przez E. Heringa, a później rozwijana przez innych badaczy – tzw. antagonistyczna teoria barw. Według tej teorii w oku istnieją komórki zwojowe (*gangliony*) wrażliwe na promieniowanie trzech par przeciwstawnych barw: czerwonej i zielonej, żółtej i niebieskiej oraz czarnej i białej. W każdej z tych komórek zachodzi mieszanie impulsów powodujących powstawanie barw. Współdziałanie impulsów zachodzi częściowo już w samym oku, a nie dopiero w korze mózgowej, jakby to wynikało z trójchromatycznej teorii widzenia barwnego.



Rys. 3. Trójkromatyczność i przeciwstawność w siatkówce oka

1.2. Sposoby odwzorowania barwy

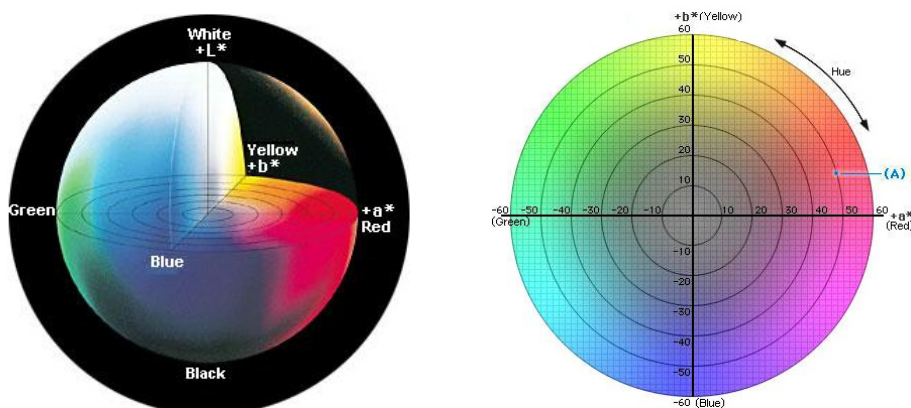
Antagonistyczna teoria wrażeń barwnych stanowi podstawę zarekomendowanych przez CIE (w 1976 roku) układów barwowych CIELAB, CIELuv, LCh, najczęściej obecnie stosowanych w kolorymetrii. Układy te zastosowano w celu zredukowania zniekształceń w odległościach między barwami, które są prawie pozbawione cech nierównomierności. Prace nad poszukiwaniem doskonale precyzyjnej równomiernej przestrzeni barw trwają nadal. Według teorii antagonistycznej, każdej barwie można przypisać trzy różne cechy psychofizyczne: odcień, jaskrawość i nasycenie.

Odcień – jest cechą barwy, która zależy od rodzaju promieniowania jakie wpada do oka i wywołuje wrażenie konkretnej barwy np. zielonej, jasnoczerwonej, fioletowej. Barwy posiadające odcień noszą nazwę barw chromatycznych.

Jasność (jaskrawość) – jest to odczucie natężenia promieniowania wywołującego wrażenie barwy. Fizyczną miarą jasności jest luminancja. Przy widzeniu fotonowym największą luminancję wykazuje promieniowanie barwy żółto – zielonej 555 nm, a przy skotopowym barwy niebiesko – zielonej 510 nm.

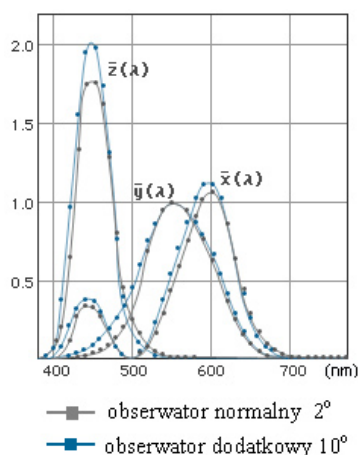
Nasycenie (czystość) – jest to odczucie barwy chromatycznej w jej mieszaninie z achromatyczną (białą, czarną, szarą). Do barw nienasyconych należą barwy pastelowe, zawierające dużo barwy białej.

Ponieważ każdą barwę charakteryzują jasność, odcień i nasycenie (których nie można usystematyzować na płaszczyźnie), dlatego też przedstawia się ją w układzie przestrzennym, w którym każdy z trzech wymiarów przestrzeni charakteryzuje jedną z tych trzech cech.



Rys. 4. Przestrzeń $L^*a^*b^*$

Problemami barwy i jej pomiarów zajmuje się CIE, która określa wytyczne dla fotometrii i kolorymetrii. W 1931 roku CIE wykonała decydujący krok w standaryzacji systemów pomiaru barw, ustanawiając: definicje standardowych źródeł oświetlenia, warunki oświetlenia przy pomiarze i detekcji światła odbitego, definicje czułości widmowej detektorów oraz stosowane geometrie pomiarowe. Ponieważ każdy człowiek dysponuje charakterystycznym sposobem oceny barwy, dlatego dla pomiarów barw musiano zdefiniować przeciętne postrzeganie barw. W tym celu w 1931 roku przeprowadzono obszerne badania osób o normalnym postrzeganiu barw, dla pola widzenia o kącie 2° , w wyniku których wprowadzono pojęcie „obserwatora kolorymetrycznego normalnego CIE 1931”. W roku 1964 powtórzono to samo badanie przy kącie widzenia 10° , ustanawiając pojęcie „obserwatora normalnego dodatkowego CIE 1964”. Dla każdego z tych obserwatorów CIE podała stabilizowane widmowe wartości składowych trójchromatycznych $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, widma równoenergetycznego dla zakresu od 380 nm do 780 nm oraz współrzędne trójchromatyczne (XYZ), stanowiące podstawę do obliczeń matematycznych stosowanych dla określania barwy. Zostały one zatwierdzone i przyjęte jako obowiązujące przez normy krajowe i międzynarodowe.



Rys. 5. Względne składowe trójchromatyczne widmowe, obserwator normalny (2°) i dodatkowy (10°)

CIE zaleciła również stosowanie w pomiarach barwy następujących geometrii pomiarowych:

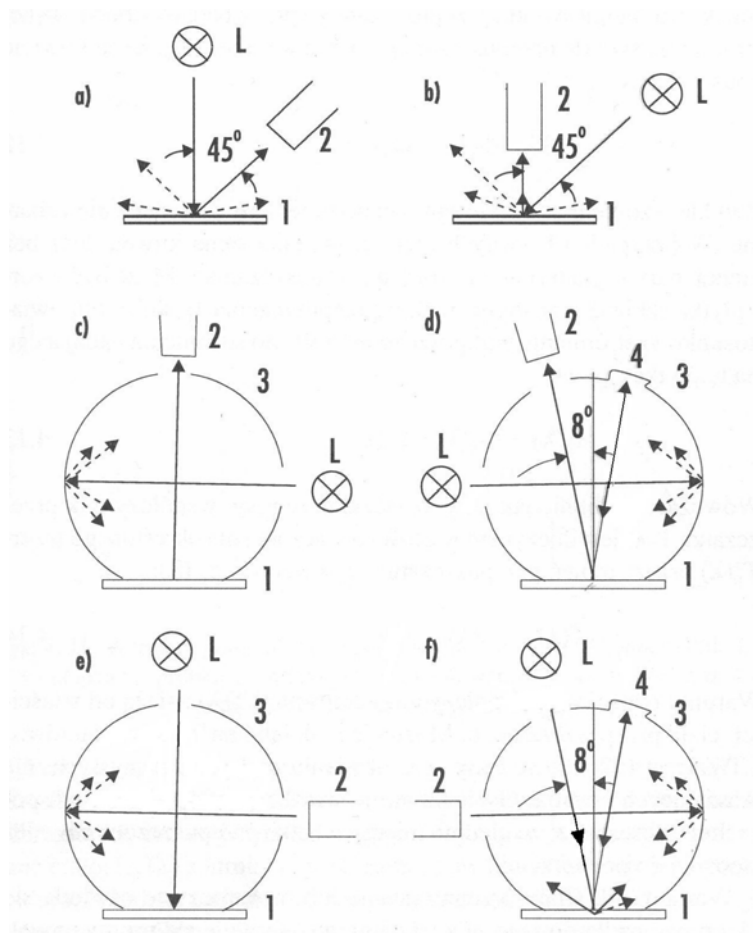
Geometria $45^\circ:0^\circ$ – próbka oświetlana jest jedną lub kilkoma wiązkami pod kątem $45^\circ \pm 2^\circ$ do normalnej do powierzchni próbki, a obserwowana pod kątem $0^\circ \pm 10^\circ$ do normalnej. Kąt pomiędzy osią wiązki oświetlającej i którymkolwiek z jej promieni nie powinien przekraczać 5° . To samo ograniczenie dotyczy wiązki obserwowanej (rys. 6a).

Geometria $0^\circ:45^\circ$ – próbka oświetlana jest wiązką pod kątem $0^\circ \pm 10^\circ$ do normalnej do próbki, a obserwowana pod kątem $45^\circ \pm 2^\circ$ do normalnej. Kąt pomiędzy osią wiązki oświetlającej i żadnym z jej promieni nie powinien przekraczać 5° . To samo ograniczenie dotyczy wiązki obserwowanej (rys. 6b).

Geometria $d:0^\circ$ – próbka oświetlana jest światłem rozproszonym w kuli całkującej. Kąt między normalną do próbki i osią wiązki obserwowanej nie powinien przekraczać 10° (rys. 6c).

Geometria $0^\circ:d$ – próbka oświetlona jest wiązką, której oś jest pod kątem nie przekraczającym 10° do próbki. Strumień odbity jest zbierany w kuli całkującej. Kąt pomiędzy osią wiązki oświetlającej i którymkolwiek z jej promieni nie powinien przekraczać 5° (rys. 6e).

Geometrie $8^\circ:d$ i $d:8^\circ$ (rys. 6d i 6f) są odmianą wariantu $d:0^\circ$ i $0^\circ:d$, mającego na celu eliminację lustrzanego odbicia od powierzchni próbki, które powoduje zniekształcenia wyników pomiarów.



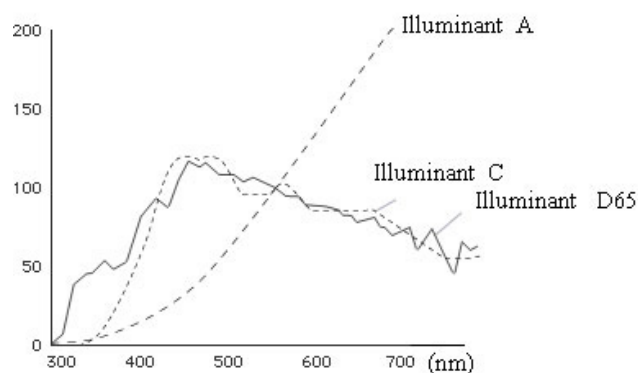
Rys. 6. Geometrie stosowane przy pomiarze odbicia światła: a) $0^\circ:45^\circ$; b) $45^\circ:0^\circ$; c) $d:0^\circ$; d) $d:8^\circ$; e) $0^\circ:d$; f) $8^\circ:d$.
1 – badana próbka, 2 – odbiornik promieniowania, 3 – kula Ulbrichta, 4 – pałapka odbicia lustrzanego, L – lampa

Jak wspomniano wyżej, CIE określiła również względne rozkłady widmowe energii promieniowania podstawowych źródeł oświetlenia, tzw. iluminanty normalne CIE: iluminant A, D65, C, D50, D55, D75 oraz iluminanty fluorescencyjne F1 – 12. Najczęściej stosowane Iluminanty to:

Iluminant D65 jest wg zaleceń CIE podstawowym iluminantem o temperaturze barwowej 6500°K – wykazuje większy udział mocy promieniowania w bliskim nadfiolecie UV reprezentującym fazę światła dziennego.

Iluminant C to promieniowanie ciała doskonale czarnego w temperaturze barwowej bliskiej 6800°K – światło o odcieniu niebieskawym, promieniowanie wykazuje przewagę mocy w zakresie fal krótkich.

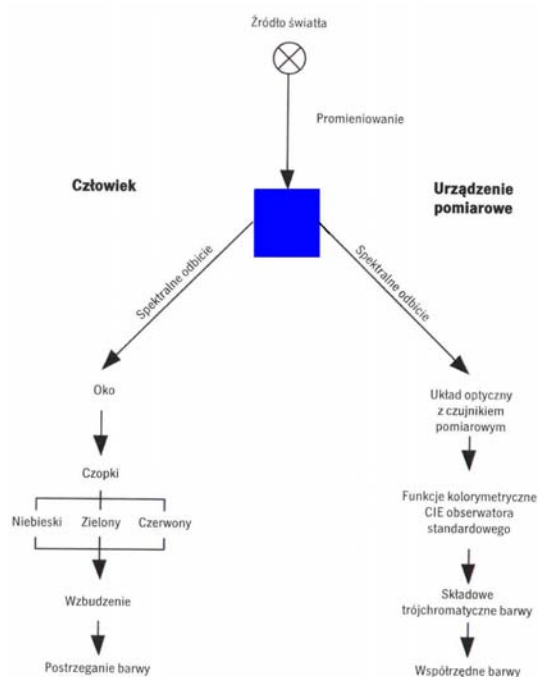
Iluminant A – odpowiadający promieniowaniu ciała doskonale czarnego o temperaturze barwowej 2856°K – promieniowanie daje światło ciepłe, najwięcej mocy przypada na promieniowanie długofalowe.



Rys. 7. Względny rozkład widmowy mocy $S(\lambda)$ iluminantów A, C i D65

2. Przyrządy do pomiaru barwy

Przyrządy do pomiaru barwy naśladują model postrzegania barw przez człowieka, co przedstawiono na rys. 8. Dzielimy je na kolorymetry trójchromatyczne i spektrofotometry odbiciowe.



Rys. 8. Schemat obrazujący zasadę postrzegania barwy przez człowieka oraz odwzorowania barwy przez przyrząd pomiarowy

Zasada działania spektrofotometrów i kolorymetrów opiera się na pomiarach porównawczych, które polegają na określeniu stosunku strumienia promieniowania Φ_R odbitego od powierzchni próbki do strumienia Φ_W odbitego od powierzchni wzorcowej o znanym współczynniku odbicia bliskim 100 %. Stosunek prądu płynącego przez detektor, powstającego pod wpływem światła odbitego od barwnej powierzchni, do prądu powstającego pod wpływem światła odbitego od wzorca odpowiada współczynnikowi odbicia $R(\lambda)$.

2.1. Kolorymetry trójchromatyczne

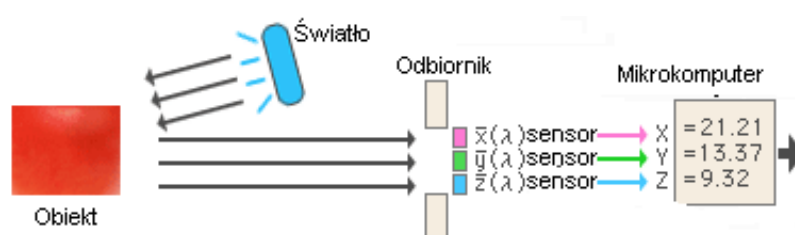
Kolorymetry trójchromatyczne bezpośrednio wyznaczają składowe trójchromatyczne (XYZ) badanej próbki. Następnie składowe trójchromatyczne przeliczane są na parametry L^* , a^* , b^* w przybliżeniu równomiernej przestrzeni barw CIELAB, korzystając z następujących równań

$$L^* = 116/(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2)$$

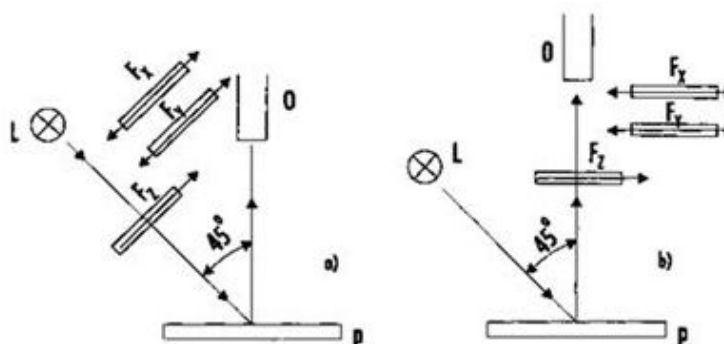
$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (3)$$

dla $Y/Y_n, X/X_n, Z/Z_n > 0,008856$, gdzie X, Y, Z opisują rozważany bodziec barwowy, a X_n, Y_n, Z_n opisują określony biały bodziec achromatyczny.



Rys. 9. Schemat kolorymetru trójchromatycznego

W kolorymetrach trójchromatycznych stosuje się dwa warianty oświetlenia badanej próbki i pomiaru promieniowania odbitego. W pierwszym wariantcie światło padające na badaną powierzchnię i na wzorec przechodzi przez zestaw filtrów F_x, F_y, F_z mierzy się natężenie światła przepuszczonego przez każdy filtr i odbitego od powierzchni próbki i wzorca. W drugim wariantcie próbka i wzorec oświetlana jest światłem białym, a przez filtry F_x, F_y, F_z przechodzi światło odbite od powierzchni próbki i wzorca.



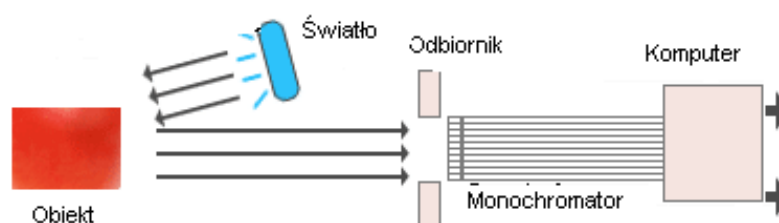
Rys. 10. Warianty geometryczne pomiaru odbicia kierunkowego w kolorymetrach filtrowych.
L – lampka, F_x, F_y, F_z – filtry, O – odbiornik promieniowania, p – próbka

W kolorymetrach trójchromatycznych występują przynajmniej trzy odbiorniki, mające czułości widmowe dopasowane do przebiegu funkcji kolorymetrycznych odpowiedniego obserwatora kolorymetrycznego CIE 1931. Dopasowanie czułości widmowej odbiorników do przebiegu funkcji kolorymetrycznych jest trudne i dokonywane zawsze w pewnym przybliżeniu. Powoduje to, że wyniki pomiarów dokonywane przy użyciu kolorymetrów

trójchromatycznych są mniej dokładne od metod spektrofotometrycznych. Kolorymetry trójchromatyczne są niewielkich rozmiarów, tanie i stosunkowo proste w obsłudze. Wykorzystywane są głównie w przemysłowych laboratoriach kontroli jakości produkcji.

2.2. Spektrofotometry odbiciowe

Spektrofotometry odbiciowe są to przyrządy do pomiaru widmowego współczynnika odbicia, który stanowi podstawę do obliczeń parametrów kolorymetrycznych CIELAB, CIELuv, LCh. Spektrofotometry mierzą natężenie wiązek światła zazwyczaj w odstępach 5 nm, 10 nm i 20 nm. Wiązki uzyskuje się przy pomocy monochromatorów z siatką dyfrakcyjną lub z pryzmatem. Alternatywnie może być zastosowany monochromator filtrowy z filtrami interferencyjnymi lub klinem interferencyjnym. W obecnie stosowanych spektrofotometrach badaną próbkę oświetla się światłem białym, a w monochromatorze następuje rozkład światła odbitego na wiązki o różnej długości fali.



Rys. 11. Schemat spektrofotometru odbiciowego

Spektrofotometry odbiciowe dzieli się na jedno i dwuwiązkowe. Obecnie najczęściej stosowane są spektrofotometry dwuwiązkowe. W spektrofotometrze jednowiązkowym – wiązka promieniowania białego pada na badaną próbkę. Promieniowanie odbite podlega monochromatyzacji i analizie, a następnie wiązkę kieruje się na wzorec i dokonuje ponownej monochromatyzacji i analizie. W spektrofotometrze dwuwiązkowym – wiązka promieniowania białego rozdzielana jest na dwie, z których jedna kierowana jest na próbkę, a równocześnie druga oświetla wzorec. Spektrofotometry odbiciowe używane są do pomiarów wymagających wysokiej precyzji, w laboratoriach badawczych i naukowych, jak również coraz częściej w laboratoriach przemysłowych.

3. Wzorcowanie kolorymetrów trójchromatycznych i spektrofotometrów odbiciowych

W Laboratorium Promieniowania Jonizującego i Wzorców Barwy wykonuje się wzorcowanie kolorymetrów trójchromatycznych, jak również spektrofotometrów odbiciowych, działających w różnych geometriach pomiarowych w oparciu o znormalizowaną metodę pomiarową. Wzorcowania badanego przyrządu (kolorymetru lub spektrofotometru) dokonuje się poprzez porównanie jego wskazań z wartościami wzorcowymi L^* , a^* , b^* , zestawu ceramicznych wzorców odniesienia „losy Ceramic Colour Standards” (firmy CERAM), wzorcowanego w NPL w geometriach pomiaru $8^\circ:de$ i $8^\circ:di$ oraz $0^\circ:45^\circ$ dla losyatów A, C, D65 oraz obserwatorów CIE 2° i 10° . Zestaw ten składa się z 12 emaliowanych płytek ceramicznych o barwach nasyconych, specjalnie dobranych pod względem płaskości i jednorodności wybarwienia.



Rys. 12. Zestaw wzorców losy Ceramic Colour Standards – firmy CERAM

Wzorcowanie przyrządu polega na wykonaniu serii pomiarów parametrów: L^* , a^* , b^* każdego wzorca i wyliczeniu błędu wskazania ΔE (różnicy barwy) w stosunku do wartości parametrów L_w^* , a_w^* , b_w^* wzorca, podanych w świadectwie wzorcowania dla odpowiedniej geometrii pomiarowej, wybranego obserwatora kolorymetrycznego i iluminantu. Obliczenia wykonywane są przy pomocy opracowanego w Laboratorium Wzorców Barwy programu komputerowego w arkuszu kalkulacyjnym Excel.

Błąd wskazania ΔC parametru kolorymetrycznego C , mierzonego przez przyrząd, oblicza się z równania

$$\Delta C = \bar{C}_x - C_w + \delta_x \quad (4)$$

gdzie:

ΔC – wartość poprawki dla odpowiedniego parametru kolorymetrycznego C (L^* , a^* , b^*), czyli ΔL^* dla L^* , Δa^* dla a^* , Δb^* dla b^* ,

\bar{C}_x – średnia wyników pomiarów odpowiedniego parametru kolorymetrycznego C (L^* , a^* , b^*), otrzymanych przy użyciu kolorymetru,

C_w – wartość odniesieniowa odpowiedniego parametru kolorymetrycznego C (L^* , a^* , b^*), podana w świadectwie wzorcowania wzorca,

δ_x – poprawka zmierzonej wartości odpowiedniego parametru kolorymetrycznego C (L^* , a^* , b^*), wynikająca z ograniczonej rozdzielczości wskazań kolorymetru.

Wielkością liczbowo wartościującą niepoprawność pomiaru barwy, charakteryzującą wzorcowany przyrząd, jest odległość ΔE między punktami w równomiernej przestrzeni barw, pierwszym odpowiadającym barwie rzeczywistej reprezentowanej przez wzorzec (wartości ze świadectwa) i drugim, wyznaczonym dla tego wzorca przez badany przyrząd. Odległość tę wyrażamy za pomocą równania pomiaru różnicy barw, odniesieniowej i zmierzonej, w układzie $L^*a^*b^*$

$$\Delta E = [(L_{x, \text{sr}}^* - L_w^*)^2 + (a_{x, \text{sr}}^* - a_w^*)^2 + (b_{x, \text{sr}}^* - b_w^*)^2]^{1/2} \quad (5)$$

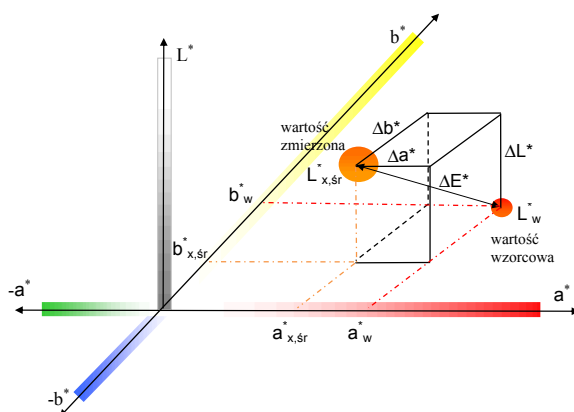
gdzie:

L_w^* , a_w^* , b_w^* – wartości odniesieniowe parametrów L^* , a^* , b^* , charakteryzujących barwę wzorca, podane w świadectwie wzorcowania,

$L_{x, \text{sr}}^*$, $a_{x, \text{sr}}^*$, $b_{x, \text{sr}}^*$ – wartości charakteryzujące barwę wzorca, zmierzone w trakcie wzorcowania kolorymetru, uśrednione odpowiednio z wartości $L_{x(1)}^* \dots L_{x(j-1)}^*$, $L_{x(j)}^*$, $a_{x(1)}^* \dots a_{x(j-1)}^*$, $a_{x(j)}^*$, $b_{x(1)}^* \dots b_{x(j-1)}^*$, $b_{x(j)}^*$,

ΔL , Δa^* , Δb^* – różnice wartości uśrednionej uzyskanej z pomiaru i wartości odniesienia dla odpowiednich parametrów układu kolorymetrycznego $L^*a^*b^*$.

Zastosowanie uśrednionych wartości $L^*_{x,śr}$, $a^*_{x,śr}$, $b^*_{x,śr}$ do obliczenia wypadkowej różnicy barwy ΔE , zamiast średniej z różnic cząstkowych (dla poszczególnych pomiarów w serii) wynika z faktu, że poszukujemy punktu w przestrzeni barw odpowiadającego średniemu wskazaniu przyrządu, a nie średniej z kilku odcinków o różnych długościach i różnych kierunkach. Wyznaczenie „średniego” punktu w przestrzeni wymaga znalezienia średnich wartości poszczególnych składowych w układzie $L^*a^*b^*$. Ideę takiego postępowania obrazuje rys. 13.



Rys. 13. Idea wyznaczania różnicy barwy ΔE w układzie $L^*a^*b^*$

4. Podsumowanie

Opisana metoda wzorcowania kolorymetrów trójchromatycznych i spektrofotometrów odbiciowych zapewnia spójność pomiarową w dziedzinie pomiarów barwy w Polsce. Laboratorium Promieniowania Jonizującego i Wzorców Barwy jako jedyne w kraju wykonuje wzorcowania tego typu przyrządów stosowanych w placówkach naukowych związanych z przemysłem samochodowym, włókienniczym, barwników, ceramicznym, elektrotechnicznym, jak również w laboratoriach przemysłowych wielu branż przemysłu, między innymi w przemyśle spożywczym, farbiarskim i lakierniczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, drukarskim, ceramicznym, materiałów budowlanych, samochodowym.

Literatura

- [1] PN-89/E-04042/01 *Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Postanowienia ogólne.*
- [2] PN-989/E-04042/2 *Pomiary promieniowania optycznego. Pomiary kolorymetryczne. Iluminanty i źródła normalne.*
- [3] *Radiometric and photometric characteristics of materials and their measurement.* CIE Nr 38 (1977).
- [4] *Practical Methods for the Measurement of Reflectance and Transmittance.* CIE 130-1998.
- [5] PN-90/E-01005 *Technika świetlna. Terminologia.*
- [6] W. Felhorski, W. Stanioch: *Kolorymetria trójchromatyczna*, 1973.
- [7] J. Mielicki: *Zarys wiadomości o barwie*, 1997.
- [8] B. Frasner, C. Murphy, F. Bunting: *Profesjonalne zarządzanie barwą*, 2006.