

Przemysław Szopa

Jacek Czerniak

Anna Gacek

Katedra Metrologii i Analizy Instrumentalnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Zastosowanie pomiarów dwuwidmowych barwy w towaroznawstwie

Streszczenie

Wraz z odkryciem zjawiska fluorescencji, a przede wszystkim obniżeniem kosztów produkcji farb fluorescencyjnych, powszechne stało się wytwarzanie oznaczeń fluorescencyjnych. Plakietki oraz znaki drogowe fluorescencyjne stosowane są w miejscach strategicznych, jeśli chodzi o bezpieczeństwa ludzi. Tego typu znaki stosuje się również do oznaczania dróg ewakuacyjnych. Bardzo ważne jest, aby produkty te cechowały się wysoką jakością ze względu na funkcję, jaką mają pełnić w sytuacjach zagrożenia życia. Aby móc ocenić w sposób rzetelny ich jakość, należy zastosować pomiary dwuwidmowe, ponieważ bezpośredni pomiar próbek fosforyzujących obarczony jest błędami wynikającymi z emisji promieni światła rozpraszanych przez próbkę. Niniejszy artykuł przedstawia przykłady badania jakości znaków ewakuacyjnych z wykorzystaniem pomiarów dwuwidmowych w geometrii $0-45^\circ$, pozwalających na znaczne ograniczenie błędów wynikających z klasycznych metod pomiarów barw.

Słowa kluczowe: fluorescencja, pomiary dwuwidmowe, znaki fluorescencyjne, rozproszenie światła.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło znaczenie dokładnych pomiarów kolorymetrycznych w różnych gałęziach przemysłu. Jedną z szeroko stosowanych technik doboru, jak również pomiaru barwy jest technika oparta na pomiarach spektrofotometrycznych [Sato i Ikeuchi 1994, Kawski 1992]. Dotychczas opracowano wiele modeli kolorymetrycznych, które w swym założeniu miały interpretować jednoznacznie konkretną barwę, co umożliwiłoby powtarzalność i standaryzację otrzymywanych barwników. Kilkuletnie badania wykazały jednak, że wrażenia psychofizyczne człowieka związane z odbiorem barw nie są w pełni skorelowane z wartościami wyliczonymi w danym układzie kolorymetrycznym.

Wiele powierzchni barwnych stosowanych w przemyśle zawiera komponenty wykazujące zjawisko fluorescencji lub fosforescencji.

Fluorescencję wykazują jednoatomowe pary niektórych metali potasowców, gazy dwuatomowe i gazy wieloatomowe organiczne i nieorganiczne. Wiele związków organicznych fluoryzuje tylko w roztworach. Niektóre związki lumineszują w stanie krystalicznym. Przykładem tego typu związków są węglowodory aromatyczne.

Luminoforescencje fosforyzujące nazywane są fosforami. Fosforyzują wyłącznie roztwory stałe niektórych związków organicznych i nieorganicznych [*Encyklopedia fizyki* 1972, Kawski 1992].

Fotoluminescencja ciał stałych w istotny sposób zależy od ich budowy. Najczęściej wiąże się to z występowaniem domieszek (tzw. aktywatorów) lub defektów struktury. Nieorganiczne kryształy zdolne do luminescencji dzięki niewielkim domieszkom obcych jonów lub atomów, z których udziałem powstają w nich centra luminescencyjne, nazywane są fosforami krystalicznymi. Najbardziej typowym tego typu fotoluminoforem jest siarczek cynku aktywowany jonami miedzi. Dobrymi luminoforescencjami o dużej wydajności świecenia są kombinacje dwu lub więcej materiałów podstawowych odpowiednio aktywowanych. Do luminoforescencji krystalicznych należą minerały, które zawierają zanieczyszczenia spełniające funkcję aktywatorów.

Widmo emisji fotoluminoforu zależy do aktywatora. Przez dobór odpowiednich stosunków wagowych materiałów podstawowych oraz odpowiednich stężeń określonych aktywatorów można otrzymać luminoforescencje o różnej barwie świecenia.

W zależności od złożoności procesu emisji światła można wyróżnić dwa typy fotoluminescencji – fluorescencję i fosforescencję. Fosforescencja polega na emisji promieniowania w wyniku przejść elektronowych pomiędzy stanami o różnej krotkości i jest związana z istnieniem metastabilnych trypletowych stanów wzbudzonych, z których bezpośrednie przejście do stanu podstawowego jest utrudnione, gdyż emisja promieniowania występuje jeszcze przez pewien czas

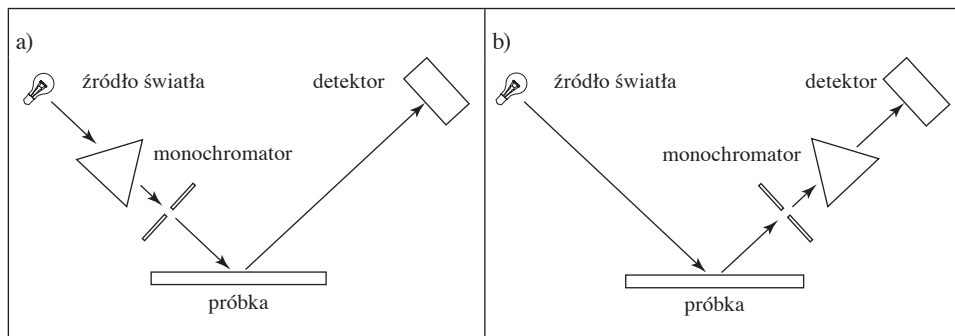
po zakończeniu wzbudzenia. Fotoluminescencja natomiast jest ogólną właściwością atomów i cząstek stanów elektronowo wzbudzonych. Fotoluminescencja teoretycznie powinna występować we wszystkich substancjach, o ile ich układ nie ulega fotojonizacji.

Pigmenty fluorescencyjne dodawane do towarów przemysłowych użytku codziennego, pomimo swego niezaprzeczalnego znaczenia polegającego na wydobyciu głębi danej barwy oddziałującej na konsumenta, wprowadzają istotne zaburzenia w percepcji wzrokowej, co oznacza trudności w dopasowaniu konkretnych współrzędnych barwy towaru (farby, lakiery itd.) przez producentów, tak by była ona możliwie najlepiej opisana matematycznie.

Pomimo że pigmenty fluorescencyjne znane są od wielu lat, to właściwe odwzorowanie, formułowanie oraz kontrola jakości barwnych materiałów je zawierających są do dziś trudne i stanowią wyzwanie dla nowych przyrządów pomiarowych. Pomiar barwy materiałów niefluoryzujących obecnie nie stanowią problemu dla standardowych spektrokolorymetrów. Postrzegana barwa w tym przypadku jest złożeniem odbicia dyfuzyjnego światła odbitego od badanej powierzchni. Przyrządy tego typu nie sprawdzają się w kontroli jakości barwy materiałów wykazujących fluorescencję lub fosforescencję. Nierzadko problem ten obecny jest w przemyśle farbiarskim, papierniczym, tworzyw sztucznych oraz odzieżowym. Klienci często bowiem mają problem z oceną barwy produktu oglądanego w warunkach sztucznego oraz naturalnego oświetlenia.

Najczęściej w przemyśle wykorzystywane są pigmenty fluorescencyjne na bazie siarczku cynku lub kadmu. Większość z tych związków aktywuje fluorescencję bądź fosforescencję w wyniku absorpcji promieniowania w zakresie 300–420 nm.

Pomiary barwy zawierającej pigmenty fluorescencyjne obecnie wykonuje się z wykorzystaniem dwóch typów standardowych spektrokolorymetrów. Pierwszy typ spektrokolorymetru oparty jest na monochromatycznym oświetleniu badanej próbki (rys. 1a), fotodetektor natomiast rejestruje wszystkie długości fali odbite od powierzchni wraz z długościami fali widma fluorescencji, wprowadzając istotne różnice w ocenie konkretnej barwy. Drugi typ stosowanych kolorymetrów (rys. 1b) działa na odwrotnej zasadzie. Monochromator ustawiony jest przed detektorem, co pozwala na selektywny pomiar emitowanej długości fali świetlnej i znacznie zwiększa dokładność pomiaru światła odbitego od powierzchni zawierającej pigmenty fluoryzujące. Niemniej jednak brak monochromatyzacji światła padającego na próbkę prowadzi do otrzymania wyników pomiarów silnie uzależnionych od zmian oświetlenia źródłowego.



Rys. 1. Monochromatyczny (a) i polichromatyczny (b) pomiar barw

Źródło: opracowanie własne na podstawie: [Gonzales 2000].

Niniejszy artykuł ma na celu przedstawienie różnic w ocenie i pomiarze barwy powierzchni zawierających pigmenty fosforescencyjne. Przedstawione różnice barw obliczone zostały za pomocą standardowych metod pomiaru spektrokolorymetrem, co pokazuje jednoznacznie niedoskonałość obecnie stosowanych technik pomiarowych. Aby zwiększyć precyzję opisu barw powierzchni wykazujących własności fosforyzujące, autorzy przeprowadzili modernizację, której celem było wyposażenie spektrokolorymetru w dodatkowe monochromatory oraz odmienne geometrie pomiaru. Pozwoliło to na wykonanie przestrzennych matryc emisji fluorescencji oraz rozpraszania dyfuzyjnego badanych próbek fosforescencyjnych.

2. Aparatura i przedmiot badań

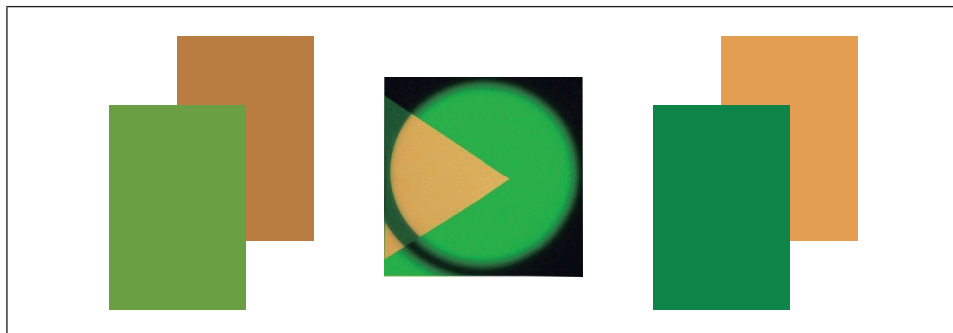
Przedmiotem badań opisanych w tym artykule były plakietki fluorescencyjne stosowane jako oznaczenia dróg ewakuacyjnych. Wybrano trzy rodzaje plakietek różnych producentów. W pierwszej kolejności wybrane próbki zostały przebadane za pomocą kuli Ulbrichta D°8. Mierzono całkowite promieniowanie odbite będące złożeniem promieniowania fluorescencyjnego i dyfuzyjnego. Podczas pomiarów zastosowano wzorzec bieli z siarczanu baru BaSO_4 o wysokim współczynniku odbicia dla całego widma światła. Próbki poddane badaniom przedstawione zostały na rys. 2.

Całkowite widmo promieniowania I_c dla powierzchni wykazującej własności fluorescencyjne składa się z dwóch składowych: dyfuzyjnej I_d i fluorescencyjnej I_f :

$$I_c = I_d + I_f. \quad (1)$$

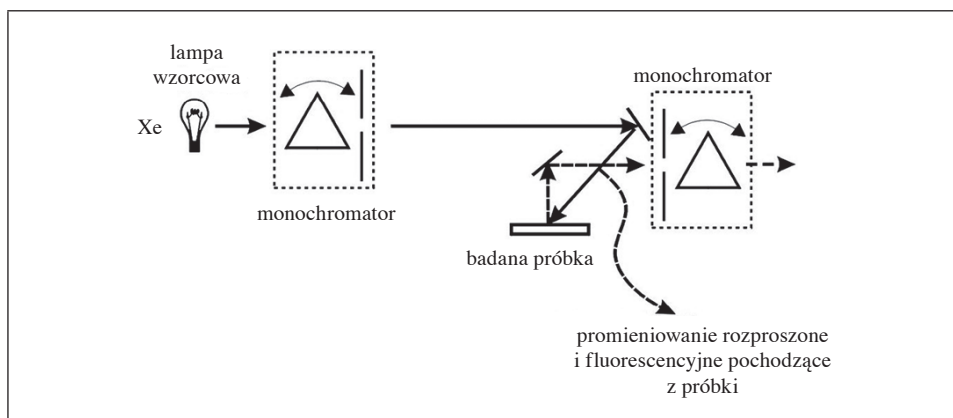
Pomiar składowej dyfuzyjnej i fluorescencyjnej możliwy jest jedynie dzięki zastosowaniu dwóch monochromatorów pryzmatycznych lub siatkowych, między

którymi znajduje się układ optyczny $45^{\circ}/0^{\circ}$. Schemat takiego zmodernizowanego toru optycznego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Zestawienie badanych powierzchni z uwypukleniem różnic fluorescencji i odbicia dyfuzyjnego

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3. Schemat toru optycznego do badań dwuwidmowych

Źródło: opracowanie własne.

Funkcją pierwszego monochromatora jest rozdzielenie widma źródła światła, jakim jest lampa ksenonowa, na poszczególne długości fali, zanim konkretna długość fali zostanie zaabsorbowana przez mierzoną powierzchnię.

Drugi z monochromatorów jest umieszczony pomiędzy mierzoną próbką a detektorem (fotopowielaczem o dużej czułości). Jego zadaniem jest rozdzielenie promieniowania odbitego od powierzchni i promieniowania pochodzącego od fluorescencji. Dzięki zastosowaniu takiego układu pomiarowego możliwe jest

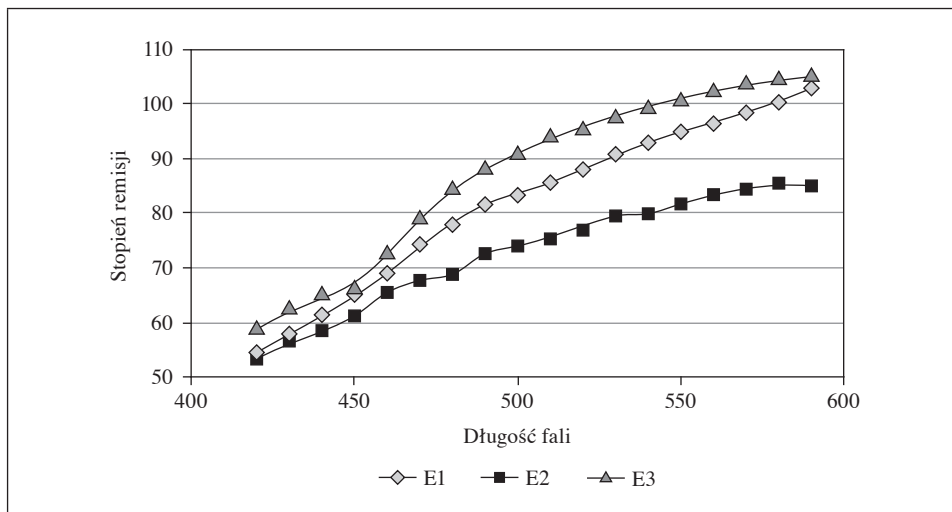
wygenerowanie matrycy obrazującej rozkład światła wzbudzenia i emisji dla mierzonej powierzchni.

3. Opis przeprowadzonych badań

Przeprowadzono pomiary za pomocą kuli Ulbrichta trzech próbek fosforyzujących, które pozwoliły na wyznaczenie charakterystyk całkowitego odbicia z uwzględnieniem składowej rozproszonej oraz składowej fosforescencyjnej. Pomiary jednoznacznie wykazały istotny wpływ dodatków fosforescencyjnych na zarejestrowane widmo za pomocą fotopowielacza. Wszystkie trzy próbki silnie pochłaniały promieniowanie z zakresu długości fal 400–450 nm, odpowiadające widmu wzbudzenia komponentów fosforyzujących zawartych w badanych znakach ostrzegawczych. Znaczny współczynnik emisji dla próbek E1 i E3 wskazuje na silny wpływ składowej fosforescencyjnej w zakresie długości fal 560–590 nm. Składowa fosforescencyjna wpłynęła istotnie na widmo rozpraszania dyfuzyjnego, przewyższając natężenie promieniowania odbitego od wzorca dla tych samych długości fal świetlnych. Znacznie mniejszy wpływ na widmo światła odbitego od badanej powierzchni ma próbka nr E2. Wyraźnie widać znacznie mniejszy wpływ promieniowania fosforescencyjnego na sumaryczne widmo światła zarejestrowanego przez fotodetektor. Wyniki pomiaru stopnia emisji próbek w zakresie 400–600 nm wskazały istotny wpływ fosforescencji na pomiar emisji przez wprowadzenie dodatkowej składowej emitowanego promieniowania z próbki przez domieszki fosforyzujące, które istotnie wpływają na jednoznaczną ocenę barwy badanej fluoryzującej powierzchni. Widma emisji badanych próbek fosforescencyjnych E1–E3 przedstawione zostały na rys. 4.

Następnym etapem badań, mającym na celu uwypuklenie różnic w ocenie barwy, było przeprowadzenie pomiarów kolorymetrycznych za pomocą standardowego kolorymetru. W celu dokładniejszej weryfikacji błędów powodowanych promieniowaniem fosforescencyjnym w ocenie percepcji barwnej badanych próbek przeprowadzono pomiary współrzędnych kolorymetrycznych z wykorzystaniem systemu L^*a^*b (CIELAB-1976). Pomiary współrzędnych barwy przeprowadzone zostały za pomocą kolorymetru Pantone Color Cue dla powierzchni próbek oświetlonych światłem illuminantu D65 oraz dla światła emitowanego z powierzchni po odjęciu rozpraszania dyfuzyjnego. Wyniki przedstawione zostały w tabeli 1.

Otrzymane wyniki wskazały na różnice wartości wyznaczonych współrzędnych barwy powierzchni i barwy fosforescencji. Najsilniejsze zmiany współrzędnych barwy zaobserwowano dla próbek E1 i E2 w zakresie składowej a systemu CIELab, opisującej zmiany barwy w zakresie od zielonej do magenty (barwa



Rys. 4. Widma emisji dla badanych próbek E1–E3

Źródło: opracowanie własne.

Tabela 1. Współrzędne barw Lab dla badanych próbek

| Wyszczególnienie | Współrzędne barwy próbek powierzchni fosforyzujących | | | Współrzędne barwy emisji fosforescencji | | | Różnica współrzędnych barwy | | |
|------------------|--|----------|----------|---|----------|----------|-----------------------------|------------|------------|
| | <i>L</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>L</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | ΔL | Δa | Δb |
| Próbka E2 | 88,70 | -3,18 | 19,98 | 77,08 | -6,21 | 19,30 | 11,62 | 3,03 | 0,68 |
| Próbka E1 | 92,47 | -1,02 | 18,50 | 79,98 | -9,87 | 19,45 | 12,48 | 8,85 | 0,95 |
| Próbka E3 | 91,23 | -4,71 | 25,55 | 75,67 | -0,05 | 21,05 | 15,56 | 4,66 | 4,50 |

Źródło: opracowanie własne.

purpurowa). Zmiana wartości współrzędnej *a* wskazuje na potrzebę zdefiniowania barwy (z wpływem fluorescencji lub bez) w procesie produkcji fosforescencyjnych znaków ostrzegawczych. Znacznie mniejsze zmiany barwy zaobserwowano w osi współrzędnej *b* systemu CIELab, opisującej przejście barwy od niebieskiej do żółtej dla próbek E1 oraz E2, co dowodzi braku składników fosforyzujących w przedziale długości fal powyżej 580 nm odpowiadającym wrażeniu barwy żółtej. Wyniki trzeciej przebadanej próbki powierzchni fosforyzującej wskazują na silniejsze różnice współrzędnych barw *a* oraz *b*, które istotnie uwypukliły różnicę barw powierzchni fosforyzującej. Wykorzystując wyznaczone wartości współrzędnych Lab, przeprowadzono obliczenia różnicy percepcyjnej barw ΔE (tabela 2) za pomocą równań zaproponowanych przez Międzynarodową Komisję

Oświetleniową w latach 1976–2000 oraz CMC zaproponowanych przez Colour Measuring Committee of the Society of Dyers and Colourists w Wielkiej Brytanii.

Tabela 2. Wartości różnicy percepcyjnej barw ΔE badanych próbek fosforyzujących

| Wyszczególnienie | $\Delta E(76)$ | $\Delta E(94)$ | $\Delta E(2000)$ | CMC | Percepcja barwy próbki (nm) | Percepcja barwy fluorescencji próbki (nm) |
|------------------|----------------|----------------|------------------|-------|-----------------------------|---|
| Próbka E2 | 12,02 | 11,86 | 8,40 | 8,70 | 574 | 570 |
| Próbka E1 | 15,30 | 14,17 | 9,21 | 12,32 | 575 | 568 |
| Próbka E3 | 16,80 | 16,19 | 11,41 | 11,70 | 573,5 | 576 |

Źródło: opracowanie własne.

Zależności matematyczne różnicy percepcyjnej barw ΔE zaproponowane w latach 1976–2000 przedstawione zostały w tabeli 3.

Tabela 3. Modele różnicy percepcyjnej ΔE

| Model | Różnica percepcyjna barwy |
|-----------------|---|
| $\Delta E 76$ | $\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$ |
| $\Delta E 94$ | $\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{K_H S_H}\right)^2}$ $\Delta L = L_1 - L_2$ $\Delta C = C_1 - C_2$ $\Delta H = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 - \Delta C^2}$ $C_1 = \sqrt{\Delta a_1^2 + \Delta b_1^2}$ $C_2 = \sqrt{\Delta a_2^2 + \Delta b_2^2}$ |
| $\Delta E 2000$ | $\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2} + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)$ $\bar{L}' = \frac{(L_1 + L_2)}{2}$ $R_T = -R_C \sin(2\Delta\theta)$ $R_C = 2\sqrt{\frac{C^7}{C^7 + 25}}$ $\Delta\theta = 30e^{-\left[\left(\frac{H-27^\circ}{25}\right)^2\right]}$ |

cd. tabeli 3

| Model | Różnica percepcyjna barwy |
|----------------|--|
| ΔE CMC | $\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{lS_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{cS_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{S_H}\right)^2}$ $S_L = \begin{cases} 0,511 & L_1 < 16 \\ \frac{0,040975L_1}{1+0,01765L_1} & L_1 \geq 16 \end{cases}$ $S_C = \frac{0,0638C_1}{1+0,0131C_1} + 0,638$ $S_H = S_C(FT + 1 - F)$ |

Źródło: [Danger 1987, Sharma 2003, Sharma, Wu i Dalal 2005].

Najprostszy model różnicy percepcyjnej $\Delta E(76)$ liczony jest bezpośrednio z wyznaczonych współrzędnych Lab i jest obarczony największym błędem oceny różnicy barw wynikającej z nierównomierności percepcyjnej przestrzeni kolorymetrycznej Lab. Uzupełnione równanie $\Delta E(76)$ przedstawione zostało w 1994 r. $\Delta E(94)$, do obliczeń wprowadzono poprawkę na jaskrawość wynikającą z zastosowania systemu kolorymetrycznego LCH, który jest znacznie bardziej równomierny jako przestrzeń kolorymetryczna niż przestrzeń Lab. Modele różnicy percepcyjnej barwy opracowane w następnych latach skupiały się na udoskonalaniu modelu równomierności przestrzeni barw, dodając współczynniki kompensujące i parametryczne wielkości LCH (jasności, nasycenia i odcienia) zmniejszające błędy oceny subiektywnej barwy przez obserwatora. Wyznaczenie różnicy percepcyjnej barw nie jest jednoznaczne ze względu na różny odbiór barwy przez każdego obserwatora. Można przyjąć, że typowy obserwator odbiera różnicę barw następująco:

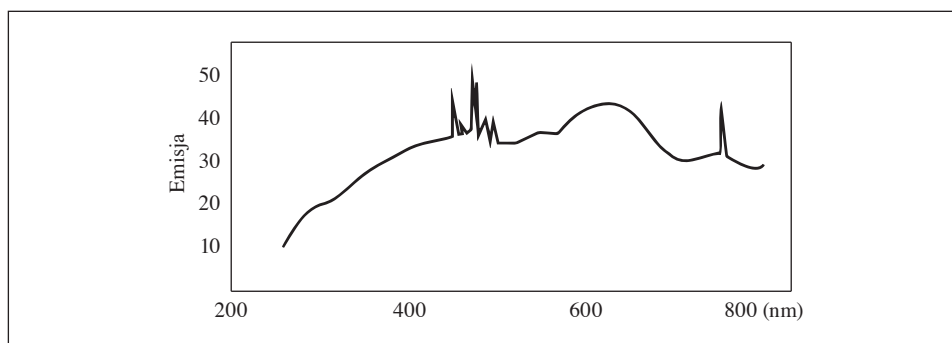
- $0 < \Delta E < 1$ – obserwator nie zauważa różnicy,
- $1 < \Delta E < 2$ – różnicę zauważa jedynie doświadczony obserwator,
- $2 < \Delta E < 3,5$ – różnicę zauważa również niedoświadczony obserwator,
- $3,5 < \Delta E < 5$ – obserwator zauważa wyraźną różnicę barw,
- $5 < \Delta E$ – obserwator odnosi wrażenie, że są dwie różne barwy.

Powyższe przedziały są umowne i zostały wyznaczone doświadczalnie przez Międzynarodową Organizację Standaryzacyjną. Przeprowadzone przez autorów pomiary wykazały jednoznacznie, że różnica percepcji barwy ΔE jest większa niż 5 dla wszystkich rodzajów próbek, przy porównywalnej luminancji fosforescencji próbek, opisaną przez składową „L” systemu CIELab. Wysoka wartość współczynnika percepcji barwy obliczonego za pomocą równań standardów $\Delta E(76)$, $\Delta E(94)$, $\Delta E(2000)$ oraz CMC dowodzą braku możliwości opisu barwy powierzchni fluoryzującej z wykorzystaniem standardowych metod pomiaru.

4. Badania dwuwidmowe próbek fluoryzujących

W celu przeprowadzenia dokładnych badań kolorymetrycznych próbek luminescencyjnych wykonano specjalny adapter do fluorymetru, który pozwolił na dołączenie dodatkowych przystawek firmy Carl Zeiss i stworzenie swoistego spektrokolorymetru. Dzięki temu w istotny sposób zwiększono jego możliwości pomiarowe. Przykładowe badania dwuwidmowe pokazujące możliwości spektrofluorymetru wyposażonego w nową przystawkę przeprowadzono na znakach fluorescencyjnych, które mają oznaczać drogi ewakuacyjne lub miejsca składowania np. gaśnic. Do wykonania przykładowych matryc dwuwidmowych wybrano trzy etykiety fosforescencyjne do oznaczania dróg ewakuacyjnych wyprodukowane przez dwóch różnych producentów. Etykiety zakodowano symbolami E1, E2 i E3. Wybrano również farbę fluorescencyjną niskiej jakości, aby sprawdzić czułość urządzenia i kalibrację. Po przeprowadzeniu pomiarów wykonano trójwymiarowe charakterystyki, na podstawie których możliwe jest określenie jakości badanych produktów.

Spektrokolorymetr dwuwidmowy pozwala na bardzo dokładne pomiary barwy, która powstaje addytywnie (ze złożenia promieniowania rozproszonego i fluorescencyjnego). Pomiary dwuwidmowe silnie zależą od źródła użytego światła, dlatego podając konkretne wartości, należy zamieścić informację o typie illuminantu. Autorzy przedstawiają badania dwuwidmowe próbek luminescencyjnych przeprowadzonych przy oświetleniu ich światłem lampy ksenonowej Xe o mocy 150 W. Widmo przykładowej lampy ksenonowej przedstawia rys. 5.

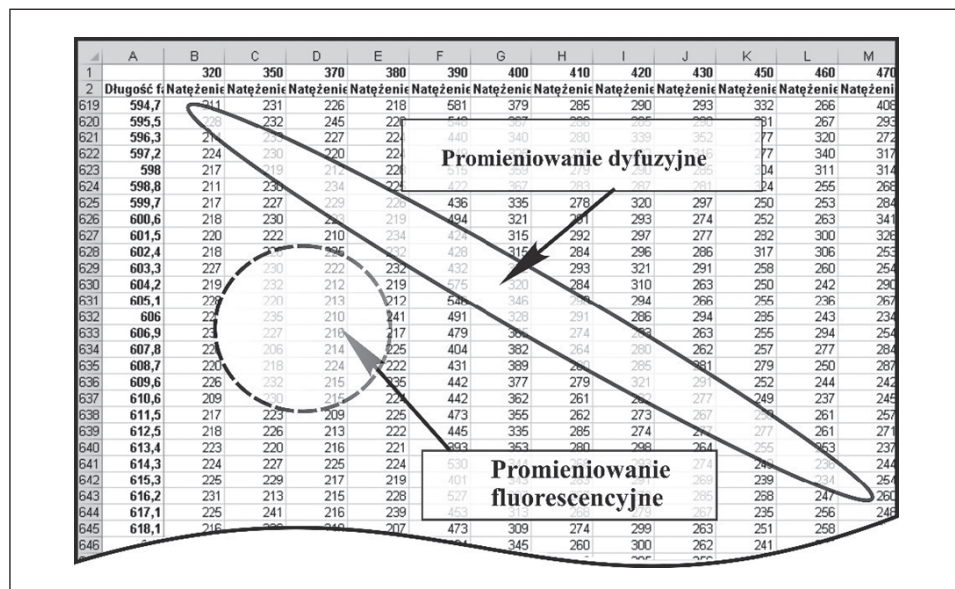


Rys. 5. Widmo lampy ksenonowej

Źródło: opracowanie własne na podstawie: http://www.optel.opole.pl/lampy_lukowe.php.

Na rys. 6 przedstawiono przykładową matrycę dwuwidmową otrzymaną dla badanej powierzchni luminescencyjnej; pierwszy wiersz przedstawia oś długości fali wzbudzenia próbki, natomiast pierwsza kolumna przedstawia oś długości fali

emisji próbki. Wartości odczytane po przekątnej macierzy opisują rozproszenie dyfuzyjne pochodzące od powierzchni, natomiast wszystkie wartości poza przekątnymi odpowiadają rozkładowi emisji fluorescencji.



Rys. 6. Fragment macierzy wyników pomiarów dwuwidmowych

Źródło: opracowanie własne.

Po wygenerowaniu tego typu macierzy widać, że całkowite promieniowanie pochodzące od powierzchni wykazującej własności luminescencyjne jest funkcją zarówno długości fali wzbudzenia, jak i długości fali emisji. Wobec tego można zapisać równanie (1) w postaci:

$$I_c(w, e) = I_d(w, e) + I_f(w, e), \quad (2)$$

gdzie:

w – długości fali odpowiadające za wzbudzenie próbki,

e – długości fali emisji próbki.

W celu jednoznacznego wyznaczenia konkretnych parametrów kolorymetrycznych za pomocą spektrofluorymetru dwuwidmowego należy określić trójchromatyczne wartości δ_c , δ_d i δ_f , zależne od konkretnego źródła promieniowania $\theta_\lambda(w)$, które określone są zależnościami [Moćko i Żagań 2006]:

$$\delta_c(e) = \sum_w \theta_\lambda(w) I_c(w, e), \quad (3)$$

$$\delta_d(e) = \sum_w \theta_\lambda(w) I_d(w, e), \quad (4)$$

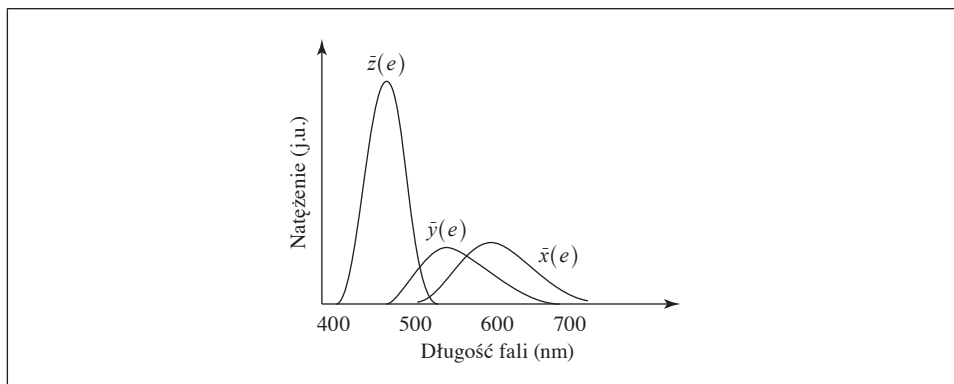
$$\delta_f(e) = \sum_w \theta_\lambda(w) I_f(w, e). \quad (5)$$

Funkcja $\delta_c(e)$ wykorzystywana jest do otrzymania wartości XYZ (układ kolorymetryczny XYZ) w tradycyjnym układzie kolorymetrycznym, który stanowi podstawę do otrzymania przestrzeni barw LAB zgodnie z następującymi formułami:

$$\begin{aligned} X &= k \sum_e \delta_c(e) \bar{x}(e) \\ Y &= k \sum_e \delta_c(e) \bar{y}(e), \\ Z &= k \sum_e \delta_c(e) \bar{z}(e) \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie: $k = \frac{100}{\sum_e \theta_\lambda(e) \bar{y}(e)}$.

Funkcje $\bar{x}(e)$, $\bar{y}(e)$ i $\bar{z}(e)$ przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Trójchromatyczne funkcje $\bar{x}(e)$, $\bar{y}(e)$ i $\bar{z}(e)$ widma równoenergetycznego

Źródło: opracowanie własne na podstawie: [„Insight on Color” 2000].

Wartości XYZ mogą być bezpośrednio przeliczone na wartości systemu CIELAB, który jest coraz częściej wykorzystywany w ocenie jakości np. produktów spożywczych (barwa skórki jabłek). Przeliczenie na system barw CIELAB następuje zgodnie z równaniami:

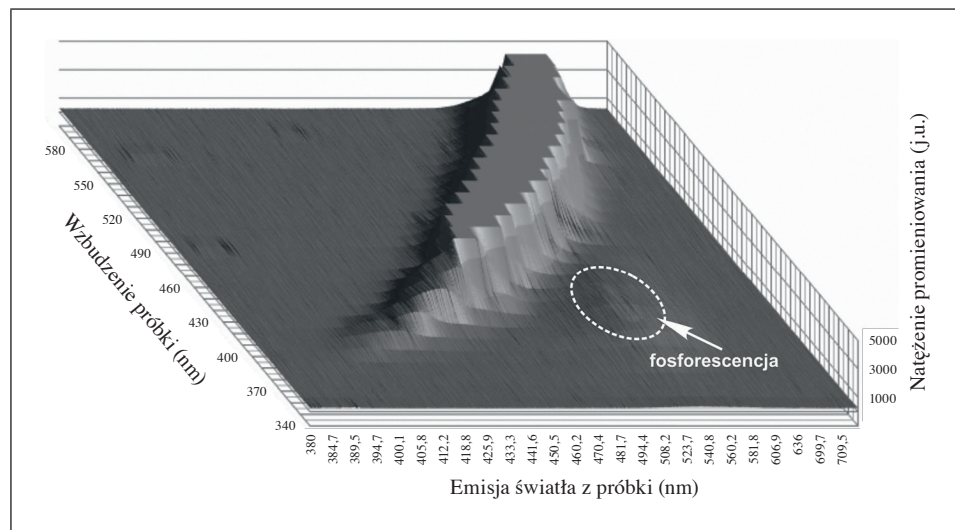
$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16, \quad (7)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (8)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (9)$$

gdzie: $X_n = 94,81$, $Y_n = 100,0$ i $Z_n = 107,3$ są współrzędnymi barwy ciała nominalnie białego [Hemka i Rafałowski 2012].

Przeprowadzone pomiary dwuwidmowe dla próbki E3 wykazały dominujący udział światła rozproszonego w porównaniu z fosforescencją. Wykres trójwymiarowy z odseparowaną częścią widma fosforescencji przedstawiony został na rys. 8.



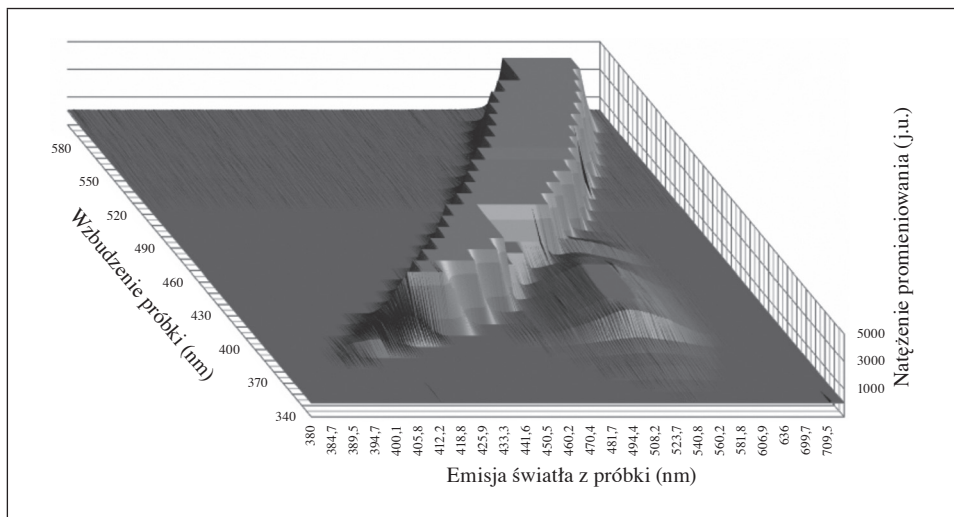
Rys. 8. Wykres trójwymiarowy emisji i promieniowania fluorescencyjnego próbki E3

Źródło: opracowanie własne.

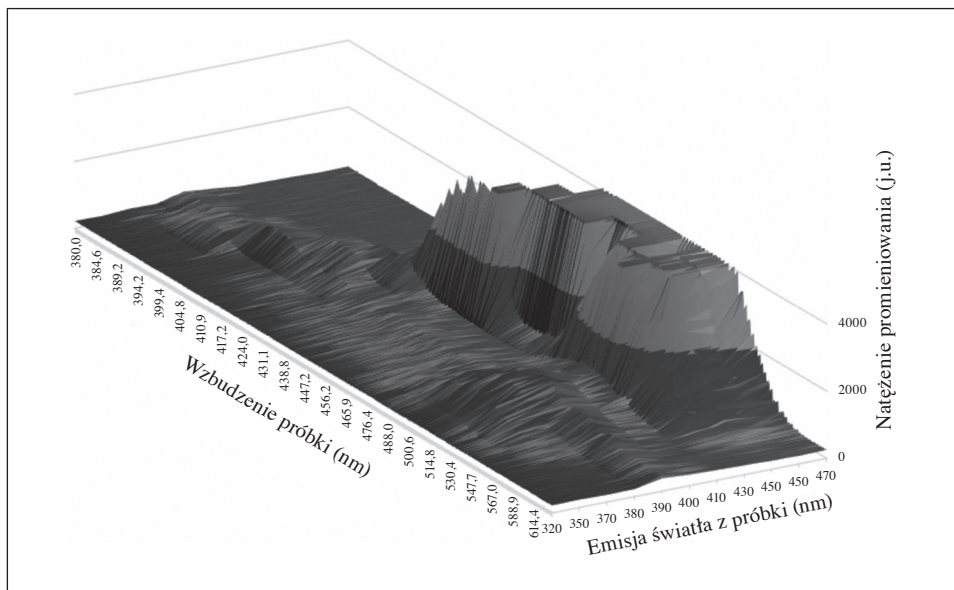
Większy wpływ promieniowania fosforescencji wykazywała próbka E1. Zmierzone bispektralnie natężenie fosforescencji próbki E1 było większe niż dla pozostałych próbek, co podkreśla, jak istotny wpływ na ocenę barwy w tym przypadku ma czynnik promieniowania fosforescencyjnego. Wykres trójwymiarowy dla próbki E1 przedstawiony został na rys. 9.

Zmierzone widmo bispektralne trzeciej próbki E2 wykazało mniejszą zawartość pigmentów fosforescencyjnych niż w pozostałych próbkach, co zostało uwidocznione na wykresie trójwymiarowym (rys. 10). Dominujący udział promieniowania rozproszonego będzie miał decydujący wpływ na wrażenie wzrokowe w obecności światła dziennego.

Trójwymiarowe wykresy bispektralne uwidocznily etykiety o gorszych (rys. 8 i 10) i lepszych (rys. 9) parametrach fosforescencji. Zestawienie wyników pomiarów za pomocą zmodernizowanego spektrokolorymetru dla trzech wybranych próbek zaprezentowano w tabeli 4.



Rys. 9. Wykres trójwymiarowy emisji i promieniowania fluorescencyjnego próbki E1
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 10. Wykres trójwymiarowy emisji i promieniowania fluorescencyjnego próbki E2
 Źródło: opracowanie własne.

Tabela 4. Zestawienie stopnia remisji i fluorescencji próbek

| Nr próbki | Maksymalny stopień remisji (j.u.) | Maksymalny stopień fluorescencji (j.u.) |
|-----------|-----------------------------------|---|
| E1 | 3935 | 1821 |
| E2 | 4095 | 1071 |
| E3 | 4090 | 1103 |

Źródło: opracowanie własne.

Jak pokazały przeprowadzone pomiary, próbka E1 charakteryzuje się wyraźnie lepszymi parametrami fosforescencji w stosunku do całkowitego światła rozproszonego w porównaniu z próbkami E2 i E3.

5. Wnioski

Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że pomiar barwy fluoryzujących powierzchni nastręcza problemów dotyczących natury odbioru psychofizycznego obserwatora. Niezbędne jest więc wykorzystanie przedstawionej metody bispektralnej w ocenie jakości barwy powierzchni fluoryzujących w zakresie długości fal światła widzialnego.

Autorzy zaprezentowali w artykule sposób wykorzystania spektrokolorymetru do pomiarów dwuwidmowych w ocenie jakości produktów barwnych, jakim są etykiety oraz farby fluorescencyjne do zastosowań przemysłowych. Uwidoczniono również niedokładność standardowych pomiarów barwy powierzchni fosforyzującej za pomocą konwencjonalnych przyrządów pomiarowych. Pomiar bispektralny fluoryzującej lub fosforyzującej powierzchni jest procesem żmudnym, wymaga znacznych nakładów czasowych ze względu na metodykę pomiarową. Wykonanie pojedynczego wykresu trójwymiarowego dla badanej próbki zajmuje w zależności od założonej dokładności od dwóch do trzech godzin. Pomiar bispektralny jest jednak dzięki temu bardzo dokładny.

Przedstawione przykładowe wyniki badań etykiet wyjść ewakuacyjnych zostały wybrane ze zbioru wielu wyników, które pozyskano podczas przeprowadzonej modernizacji i kalibracji spektrokolorymetru. Modernizacja podjęta przez autorów przyniosła zadowalający efekt w postaci zwiększenia możliwości pomiarowych urządzenia.

Ustalenie charakterystyki promieniowania fosforescencyjnego i remisji próbki za pomocą pomiarów bispektralnych pozwala na precyzyjne dobranie natężenia fosforescencji w procesie produkcji znaków ostrzegawczych oraz farb fosforescencyjnych.

Przedstawione przykłady zastosowań nie wyczerpują możliwości tego uniwersalnego przyrządu. Jego uniwersalność bierze się z blokowej budowy, która umożliwia dostosowanie go do indywidualnych konkretnych potrzeb. Właśnie ta blokowa budowa prezentowanej aparatury daje mu przewagę nad wieloma nowoczesnymi urządzeniami dostępnymi na rynku.

Literatura

- Danger E.P. [1987], *The Color Handbook: How to Use Color in Commerce and Industry*, Gower, Hampshire.
- Encyklopedia fizyki* [1972], red. B. Pierzchalska, PWN, Warszawa.
- Gonzalez S. [2003], *Evaluation of Bispectral Spectrophotometry for Accurate Colorimetry of Printing Materials*, USA.
- Hemka L., Rafałowski M. [2012], *Wpływ polaryzacji światła na sposób i jakość pomiaru jego parametrów spektrometrycznych*, Prace Instytutu Elektrotechniki, z. 256, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- „Insight on Color” [2000], vol. 12, nr 5, HunterLab, Reston.
- Kawski A. [1992], *Fotoluminescencja roztworów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Moćko W., Żagań W. [2006], *Analiza możliwości normalizacji wartości składowych trójchromatycznych z wykorzystaniem przekształcenia nieliniowego*, Prace Instytutu Elektrotechniki, z. 228, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- Sato Y., Ikeuchi K. [1994], *Temporal-Color Space Analysis of Reflection*, „Journal of the Optical Society of America A”, vol. 11, nr 11, November.
- Sharma G. [2003], *Digital Color Imaging Handbook*, CRC Press, USA.
- Sharma G., Wu W., Dalal E.N. [2005], *The CIEDE2000 Color-difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations*, „Color Research and Application”, vol. 30, nr 1.

The Use of Colour Bispectral Measurement in Commodity Science

Since fluorescence was discovered it has been more commonly used than other forms of marking, especially as production prices of such products have fallen. Fluorescence plaques are used in areas of utmost importance for public safety. These are most often road signs, car and evacuation route markers. The quality of such signs is crucial, since they are used in life-threatening situations. Reliably testing the quality of such products requires the use of bispectral measurements. Direct measurement of phosphorescing samples is burdened with errors resulting from the emission of light rays scattered by the sample. This article presents examples of quality tests for evacuation sign fluorescence, using bispectral measurements in 0–45° geometry. These measurements significantly reduce errors in comparison to classic methods for measuring colour.

Keywords: fluorescence, bispectral, fluorescence plate, scatter light.