

78. Giulio MILAZZO. — **Confronto critico tra apparecchi e metodi fotografici e fotoelettrici nella spettroscopia di assorbimento. (*)**

Riassunto. — Si confrontano tra di loro apparecchi e metodi fotografici e fotoelettrici nei riguardi del risultato finale delle misure spettroscopiche di assorbimento più comuni, e cioè determinazioni analitiche e ricerche strutturali. Dopo una breve discussione degli errori prevedibili nel risultato finale, si fanno alcune considerazioni utilizzabili come direttive nella scelta dell'apparecchio e metodo più adatti per lo scopo prefisso.

Résumé. — On compare entre eux des appareils et des méthodes photographiques et photo-électriques en ayant égard au résultat final des mesures spectroscopiques d'absorption les plus communes, c'est-à-dire: déterminations analytiques et recherches structurales. Après une brève discussion sur les erreurs à prévoir dans le résultat final, on fait quelques considérations pouvant servir à s'orienter dans le choix de l'appareil et de la méthode les plus conseillables pour le but que l'on se propose.

Summary. — A comparison is made between photoelectric and photographic apparatus and methods for absorption spectrophotometry in relation to the most usual purposes of such measurements, viz. analysis and structure research. The errors to be expected in the final result are briefly discussed, and a few considerations are set out to serve as a guide to the choice of the most suitable apparatus and methods for the intended purpose.

Zusammenfassung. — Verglichen werden miteinander photographische und photoelektrische Geräte und Verfahren hinsichtlich des Endergebnisses der gewöhnlichsten absorptionsspektroskopischen Messungen, und zwar auf den Gebieten der analytischen Bestimmung und Strukturforschung. Nach einer kurzen Erörterung der bei dem Endresultat voraussehbaren Fehler werden einige für die Auswahl der dem

(*) Lavoro presentato al V Colloquio Internazionale di Spettroscopia - Gmunden, settembre 1954.

gewollten Zweck entsprechenden Geräte und Verfahren nützliche Betrachtungen angestellt.

Misure spettroscopiche di assorbimento vengono impiegate per la massima parte con i due seguenti fini: *a*) analisi; *b*) ricerche strutturali intese in senso lato. La scelta dell'apparecchio e del metodo dipende dallo scopo del lavoro, dalla esattezza richiesta (e non per ultimo dal costo).

Gli apparecchi oggi a disposizione sono basati su due tipi di ricettori: la lastra fotografica e la cella fotoelettrica, trascurando per il momento quegli apparecchi che usano l'occhio umano come ricettore sia perchè il campo di sensibilità spettrale dell'occhio è piccolo in confronto alla estensione del campo utile di lunghezza d'onda, e sia perchè la misura visuale è subiettiva e non è in genere da preferire ad una misura obiettiva ⁽¹⁾.

Per poter fare un confronto critico tra apparecchi e metodi fotografici e fotoelettrici nei riguardi della loro applicabilità ed utilizzazione per lo scopo prefisso è opportuno discutere prima brevemente le cause d'errore rispettive.

Col metodo fotografico si determinano le intensità luminose in base agli annerimenti misurati dell'emulsione fotografica ed alla sua curva di annerimento (*). Si può quindi scrivere

$$\log J = \frac{S}{\gamma}$$

(*J* = intensità luminosa da misurare; *S* = annerimento misurato; γ = gradazione della emulsione usata). La estinzione *E* ad una certa lunghezza d'onda è data dalla relazione

$$E = \log \frac{J_0}{J}$$

(*J*₀ = intensità luminosa incidente sulla sostanza assorbente; *J* = intensità luminosa della stessa lunghezza d'onda che ha attraversato la sostanza in esame).

(*) Le leggi fondamentali della fotometria fotografica vengono presupposte note.

Quindi:

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log J_0 - \log J = \frac{S_0}{\gamma} - \frac{S}{\gamma}.$$

L'errore fotografico $\pm dS$ di buone emulsioni è compreso oggi tra 0,02 e 0,008, ed assumendo che la gradazione sia compresa tra i valori 1 e 2, secondo relazioni note del calcolo degli errori ⁽²⁾ si hanno i seguenti errori massimo e minimo:

a) errore massimo $\eta_{\max}$ per $dS = 0,02$ e $\gamma = 1$

$$\eta_{\max} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1}\right)^2} \cong \pm 0,03 \text{ unità di estinzione}$$

b) errore minimo $\eta_{\min}$ per $dS = 0,008$ e $\gamma = 2$

$$\eta_{\min} = \sqrt{\left(\frac{0,008}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,008}{2}\right)^2} = \pm 0,006 \text{ unità di estinzione}$$

Questi errori, riportati ad un valore medio di estinzione eguale ad 1 danno un errore relativo compreso tra 0,6 e 3%. E' prevedibile lo stesso errore anche usando la lastra fotografica come strumento di zero e misurando l'assorbimento di luce delle uguaglianze di annerimento prodotto dai due raggi passati rispettivamente attraverso la sostanza in esame ed attraverso un dispositivo di indebolimento regolabile e misurabile. Questo errore valutato in base alla riproducibilità delle misure di annerimento ed alle relazioni di combinazione degli errori corrisponde abbastanza esattamente all'errore sperimentale dell'intensità di spettri misurati fotograficamente ⁽³⁾.

Una proprietà caratteristica della lastra fotografica è data inoltre dal fatto che essa può sommare le quantità di luce incidenti in un dato intervallo di tempo, per cui essa rappresenta quasi l'unico strumento di misura per la determinazione di intensità luminose molto deboli.

Rappresentante tipico degli apparecchi fotoelettrici è il ben noto spettrofotometro Beckmann DU. Esso è basato sul seguente principio molto schematizzato e semplificato (fig. 1). La intensità di corrente della cella fotoelettrica (1) viene assunta direttamente proporzionale alla intensità luminosa incidente sulla cella stessa. La differenza di potenziale generata agli estremi di una resistenza (2) in serie con la cella fotoelettrica viene applicata alla griglia di un tubo elettronico (3), la cui corrente anodica è quindi funzione dell'intensità luminosa. Da un partitore di tensione li-

neare esattamente tarato (4) viene prelevata una tensione uguale a quella generata nella resistenza (2) che viene portata allo stesso tubo elettronico inserendola però in opposizione a quella della resistenza (2). In tal modo lo strumento (5), portato a zero precedentemente a cella oscurata, torna

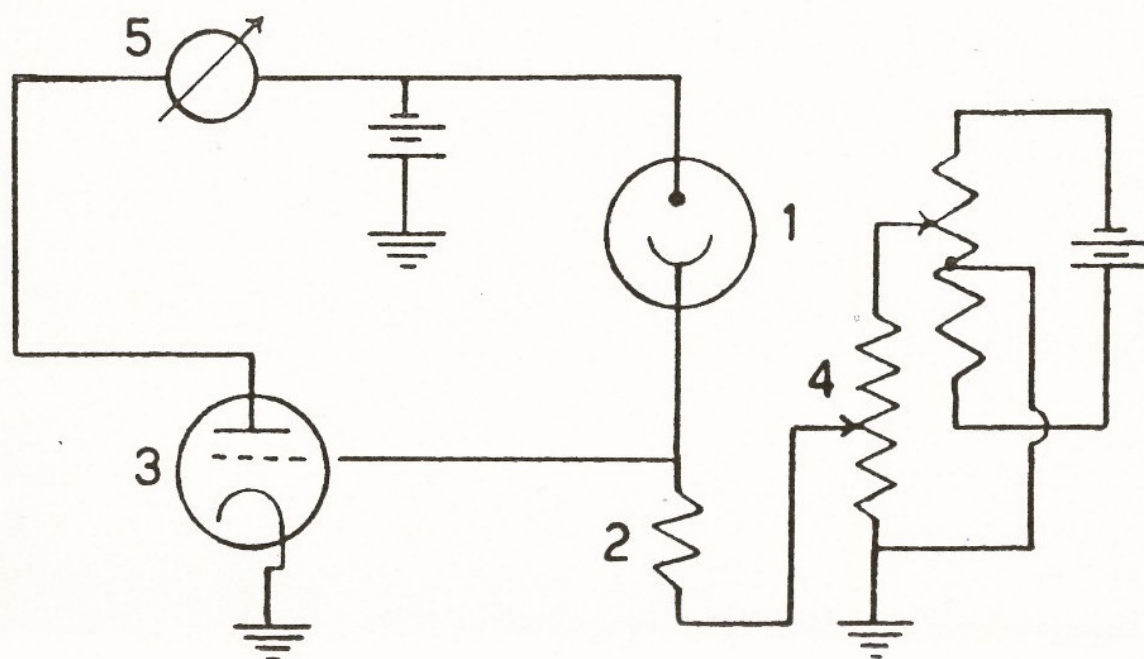


Fig. 4. - Schema semplificato del dispositivo di misura fotoelettrico dello spettrofotometro Beckmann D. U.

a zero. La tensione letta sul partitore è una misura dell'intensità luminosa da misurare.

Le determinazioni di J_0 e di J vengono eseguite normalmente una dopo l'altra, per cui è indispensabile una sorgente luminosa molto ben stabilizzata. Gli apparecchi fotoelettrici possono essere ulteriormente sviluppati come apparecchi scriventi, essi diventano in tal modo notevolmente complessi, delicati, non semplici da maneggiare, possono contenere cause di errore non facilmente riconoscibili da chimici e finalmente diventano notevolmente costosi.

Le cause di errore negli apparecchi e metodi fotoelettrici sono molto più numerose che non nel caso dei metodi fotografici. Non è possibile nel quadro di un confronto critico necessariamente breve, discutere singolarmente *tutte* le possibili cause di errore degli apparecchi fotoelettrici, anche perchè nella letteratura di questi ultimi anni sono state già pubblicate alcune buone discussioni a questo riguardo che trattano in dettaglio molte possibili cause di errore (4). Tra le più importanti vanno ricordate

le seguenti: risposta non lineare delle celle fotoelettriche; fissazione della larghezza di fessura; differenza tra le singole celle fotoelettriche dello stesso tipo; instabilità, età e messa fuoco della sorgente luminosa; corrente di fondo; errore del partitore di tensione; errore dell'amplificatore; velocità di esplorazione (per gli apparecchi scriventi) ecc. Ogni causa di errore dà il suo contributo all'errore totale, però evidentemente i singoli contributi sono differenti l'uno dall'altro. Per esempio la riproducibilità media di misure ripetute immediatamente nelle stesse e migliori condizioni è dell'ordine di grandezza di 0,1 — 0,2% nel campo di 0,4 — 0,5 unità della estinzione. Sarebbe però erroneo assumere tale valore come limite inferiore dell'errore strumentale generale dei metodi fotoelettrici. Tale valore corrisponde piuttosto alla dispersione dei risultati di misure ripetute, ma non contiene gli errori sistematici provenienti per esempio dal partitore di tensione, dalla sua scala, dall'amplificatore ecc. Per valori relativi di confronto tra grandezze incognite e standard noti, per uno stesso strumento usato nelle migliori condizioni può essere assunto un errore totale di circa 0,5%. Nel caso che si debbano confrontare tra di loro valori ottenuti con strumenti differenti o anche soltanto con cellule fotoelettriche differenti (pure dello stesso tipo), l'errore totale può raggiungere il 5% e secondo BRODE e coll. ⁽⁴⁾ finanche il 40% nei valori dell'estinzione! Da questi pochi dati numerici si vede immediatamente come gli apparecchi ed i metodi fotoelettrici, nonostante la opinione corrente, non sempre sono più precisi di quelli fotografici. I metodi fotoelettrici presentano in genere il vantaggio di una maggiore rapidità.

Un'ultima differenza tra metodi fotografici e metodi fotoelettrici comuni (con apparecchi non registratori) consiste nel fatto che i primi forniscono un documento consultabile in seguito in ogni momento.

Gli apparecchi registratori hanno la stessa caratteristica di fornire un documento consultabile anche in futuro; essi sono però notevolmente più complessi ed insieme a quelli non scriventi sono inferiori ai normali spettrografi di grandezza media (per es. Zeiss Q 24 o Hilger Medium) nei riguardi della purezza spettrale, della dispersione e del potere di risoluzione.

Però una particolare causa di errore degli apparecchi fotoelettrici merita una speciale discussione, e precisamente la risposta non lineare delle celle fotoelettriche. Si ammette comunemente che le celle fotoelettriche diano una intensità di corrente direttamente proporzionale alla intensità luminosa incidente. Il che scritto in forma matematica dà:

$$A = KI$$

(A = lettura del dispositivo di misura dell'apparecchio fotoelettrico;
 I = intensità luminosa incidente sulla cella fotoelettrica), per cui:

$$\log \frac{A_0}{A} = \log -\frac{KI_0}{KI} = \log \frac{I_0}{I} = E$$

Se però la risposta della cella fotoelettrica non è lineare, essa può essere espressa in prima approssimazione mediante una relazione della forma:

$$A = K_1 I^n$$

da cui:

$$\log \frac{A_0}{A} = n \log \frac{I_0}{I} = nE.$$

E' però valida la relazione:

$$c = \frac{E}{\epsilon d}$$

per cui per una cella fotoelettrica difettosa si otterrebbe la relazione:

$$c = \frac{nE}{\epsilon d}.$$

La funzione $c = f(E)$ resterebbe una retta, però con una pendenza falsa. Lavorando con una curva di taratura costruita con soluzioni standard note, e sempre con la *stessa* cella fotoelettrica si possono ancora in certe condizioni ottenere valori analitici esatti; se però con tali cellule fotoelettriche difettose si volessero costruire le curve ϵ - λ si otterrebbero valori di ϵ errati. Va quindi sottolineato il fatto che una retta ottenuta per la funzione $c = f(E)$ rappresenta una condizione necessaria ma non sufficiente per poter ammettere le linearità nella risposta della cella fotoelettrica usata. Tale linearità dev'essere controllata con prove a parte.

Sulla base delle suddette più importanti caratteristiche e cause di errore dei due tipi di apparecchi e metodi è possibile tracciare alcune direttive di massima per la scelta dell'apparecchio e del metodo più adatti allo scopo prefisso.

a) *Analisi di un solo componente in un sistema trasparente alla lunghezza d'onda scelta.* Una tale analisi normalmente viene condotta sulla base di una curva di taratura ottenuta con lo stesso apparecchio mediante soluzioni del componente da analizzare a concentrazioni note. ϵ in tal caso può anche essere incognito, ed in ogni modo un errore nel suo va-

lore non ha alcuna influenza nell'errore della concentrazione, che è soltanto proporzionale all'errore nel valore di $\log \frac{I_0}{I}$. Il metodo fotoelettrico è per questo caso superiore al metodo fotografico sia per la maggiore precisione che per la maggiore rapidità.

b) *Analisi di una miscela di più componenti, i cui spettri di assorbimento sono sovrapposti l'uno all'altro.* In tal caso la conoscenza dei valori di ϵ per ogni componente e per ognuna delle lunghezze d'onda usate è indispensabile e l'errore di ϵ si ritrova nell'errore analitico. La superiorità del metodo fotoelettrico è in questo caso minore che nel caso precedente, e sta soprattutto nella economia di tempo.

Per ricerche strutturali è necessario l'intero spettro di assorbimento; in questo caso errori di ϵ nell'ordine di grandezza fino a 3-4% sono spesso di nessuna importanza. Per tali ricerche vanno distinti nuovamente due casi.

c) Lo spettro della sostanza in esame è dato da poche bande larghe come per esempio quello dello ione CrO_4^{2+} . Indipendentemente dal fatto che, come già detto, piccoli errori nei valori di ϵ non sono importanti, per questo caso i due metodi sono circa equivalenti nei riguardi della precisione. Nei riguardi del tempo persiste forse una lieve superiorità del metodo fotoelettrico. Il metodo fotografico ha il vantaggio del documento, che altrimenti sarebbe possibile solo con i più complessi e più costosi apparecchi scriventi.

d) Lo spettro della sostanza in esame è dato da numerose bande strette e nitide, come per es. quello del benzolo in soluzione o peggio allo stato di vapore. In tal caso, secondo l'opinione dell'Autore, il metodo fotografico con sorgente luminosa a spettro continuo come fondo, è superiore al metodo fotoelettrico per la seguente ragione.

1) L'esattezza di 0,1 Å nella misura della lunghezza d'onda dei massimi di assorbimento può essere ottenuta abbastanza facilmente con spettrografi di dimensioni normali come per es. quelli già citati, essa dipende solo dall'aspetto delle bande dello spettro da misurare. Con i normali apparecchi fotoelettrici è invece impossibile ottenere una precisione simile data la loro minore dispersione. A tale riguardo neanche gli apparecchi scriventi, oggi disponibili, possono confrontarsi con gli spettrografi suddetti.

2) La larghezza di fessura degli apparecchi fotoelettrici è compresa negli ordini di grandezza tra 0,1 e 2 mm, corrispondente in generale ad una larghezza di spettro di circa 5 Å, per cui con tali apparecchi è molto

difficile separare bande di assorbimento distanti tra loro da 0,1 a 2 Å. Una simile separazione non presenta invece alcuna difficoltà per via fotografica con spettrografi normali.

3) Volendo ottenere il contorno esatto delle singole bande per scoprire eventuali punti di flesso, indizi di bande non risolte, il metodo fotografico con susseguente registrazione densitometrica della lastra fotografica è superiore alla diretta misura fotoelettrica. Con i metodi fotoelettrici comuni è necessario in primo luogo eseguire un numero molto grande di misure singole e calcolarne i risultati, il che costa molto lavoro, in secondo luogo le misure a causa della maggiore larghezza di fessura negli apparecchi fotoelettrici, sono meno precise, ed infine non si può mai essere del tutto sicuri che qualche finezza dello spettro di assorbimento non vada, nonostante tutto, perduta.

4) Al disotto di 2250 Å la dispersione sempre maggiore degli apparecchi a prisma provoca una diminuzione continua della quantità di energia incidente sulla cella fotoelettrica, per cui gli errori degli apparecchi fotoelettrici diventano sempre maggiori. I metodi fotografici possono invece essere usati in aria fino a circa 2000 Å con errore costante usando lastre sensibilizzate ed eventualmente esposizioni più lunghe.

Si potrebbe supporre che l'uso di una lastra fotografica e la sua susseguente registrazione densitometrica, diano un risultato equivalente ad una registrazione fotoelettrica diretta con un apparecchio scrivente. Ciò non è però esatto perchè la fessura del fotometro per la registrazione densitometrica, che corrisponde alla fessura di uscita di uno spettrofotometro scrivente, può essere tenuta stretta a volontà; è sufficiente utilizzare una lampada, nel densitometro, corrispondentemente intensa. Lo spettro fotografico, con susseguente registrazione densitometrica, è quindi confrontabile con una registrazione fotoelettrica diretta, ottenuta da un apparecchio capace di lavorare con una fessura di uscita molto più stretta di quelle normali, il che significa maggiore purezza spettrale, maggiore fedeltà di riproduzione e maggiore precisione nel dato di lunghezza d'onda. Per chiarire questo punto anche sommariamente si può dire che la larghezza della fessura di uscita degli spettrofotometri fotoelettrici oggi disponibili, è compresa tra circa 0,1 e 2 mm mentre la fessura del densitometro col quale è stato registrato lo spettro del benzolo della fig. 5 era di soli 0,02 mm.

Le riflessioni precedenti sono illustrate nel migliore dei modi dalle seguenti figure dello spettro del benzolo ottenuto con differenti apparecchi. A commento delle figure va ancora detto quanto segue. Anzitutto le loro ordinate non sono direttamente confrontabili tra di loro, perchè esse

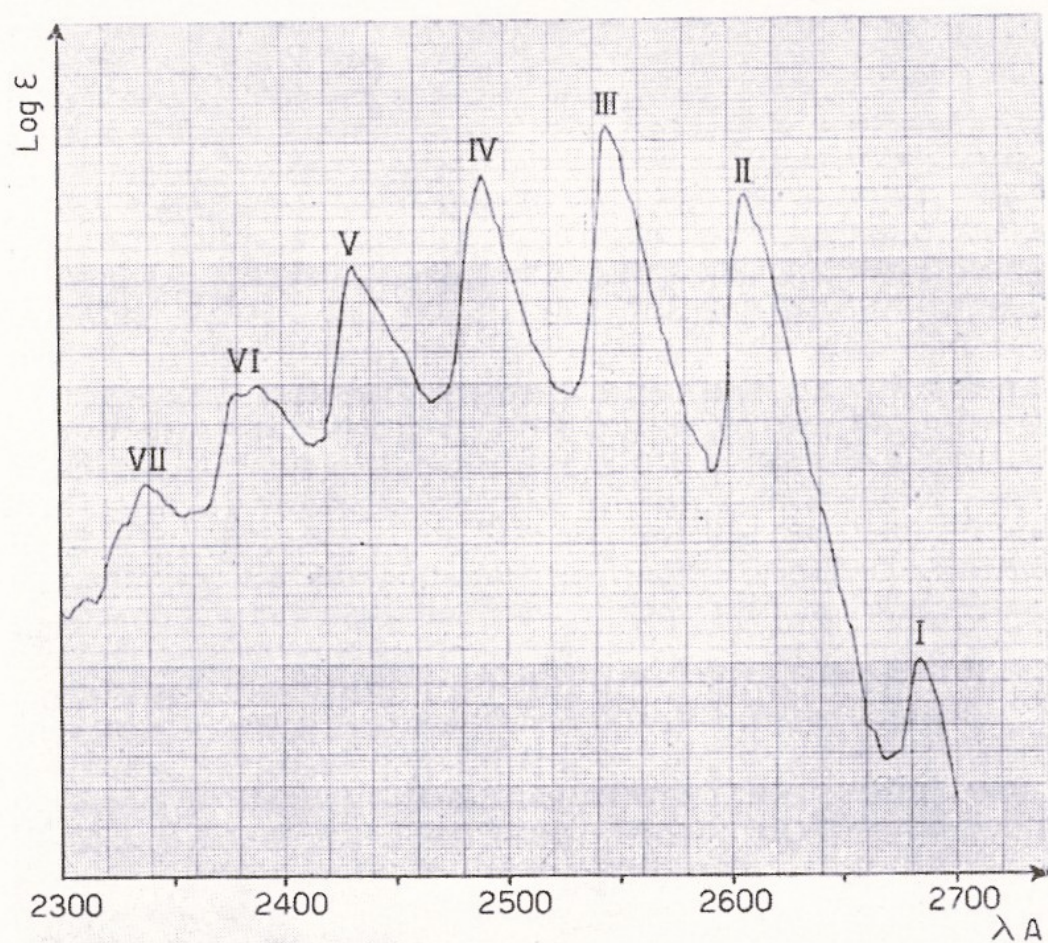


Fig. 2. - Spettro di assorbimento del benzolo in soluzione esanica misurato con lo spettrofotometro di Beckmann D. U.

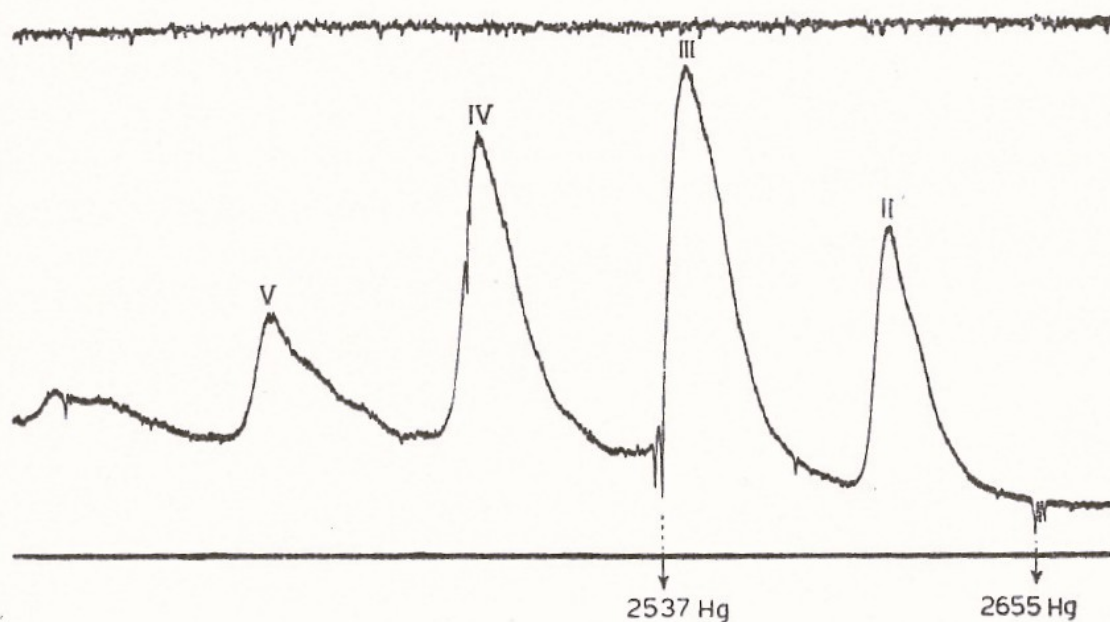


Fig. 3. - Spettro di assorbimento del benzolo in soluzione esanica: registrazione densitometrica dello spettro fotografato su lastra.

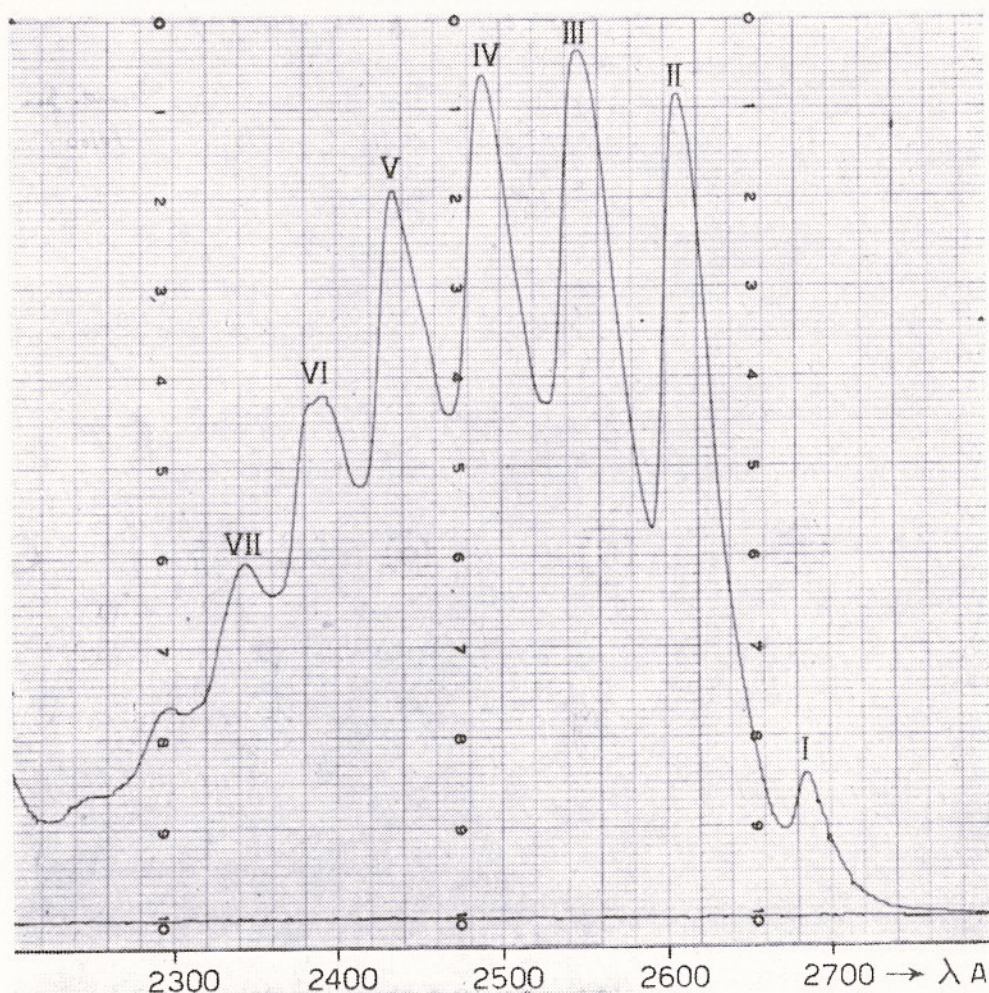


Fig. 4. - Spettro di assorbimento del benzolo in soluzione esanica misurato con lo spettrofotometro registratore Cary.

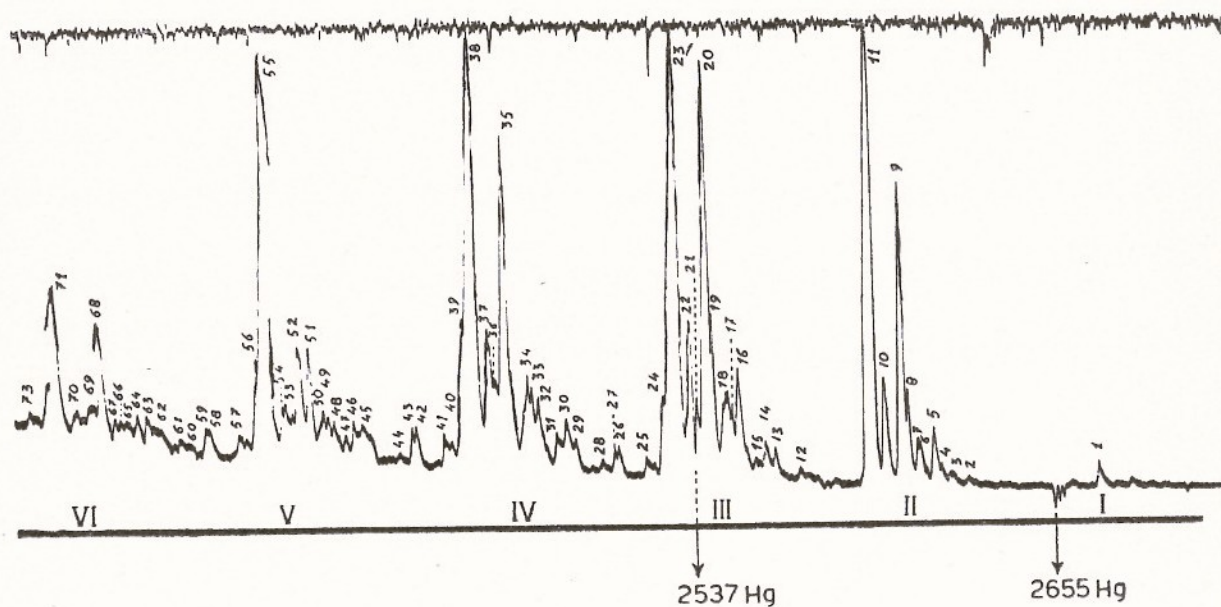


Fig. 5. - Spettro di assorbimento del benzolo vapore: registrazione densitometrica dello spettro fotografato su lastra.

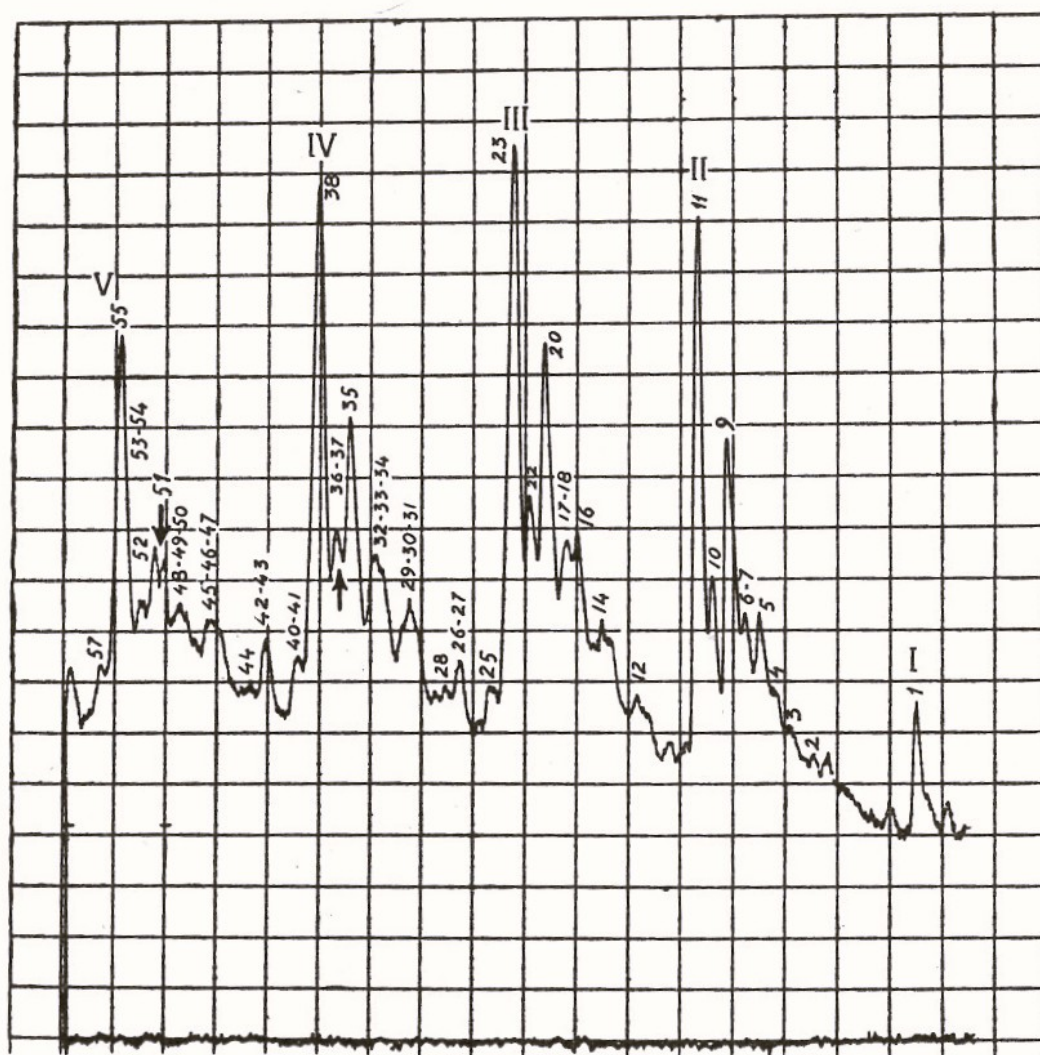


Fig. 6. - Spettro di assorbimento del benzolo vapore: registrazione fotoelettrica diretta.

corrispondono a grandezze differenti secondo l'apparecchio usato. Il confronto va fatto piuttosto dal punto di vista qualitativo e precisamente nei riguardi della fedeltà di riproduzione dei vari apparecchi e metodi.

Lo spettro del benzolo è così noto che è sufficiente indicare le singole bande con i numeri romani I; II; III ecc., indipendentemente da ciò che due di tali spettri sono muniti di una scala completa delle lunghezze d'onda. L'ultimo spettro (fig. 6) è stato registrato presso la Ditta Zeiss (Oberkochen) (*) con un apparecchio fotoelettrico scrivente. Il suo dato della tensione di vapore non è noto. Tale spettro sembra però confrontabile con la registrazione densitometrica di uno spettro fotografico ottenuto da vapori di benzolo alla pressione di 2 Torr allo spessore di 50 cm. In que-

(*) Tale spettro è stato messo a disposizione dell'Autore dal Dr. G. Hansen al quale l'Autore esprime anche qui il suo sincero ringraziamento.

sto ultimo, allo scopo di semplificare il confronto, le singole bande di assorbimento del benzolo sono state contrassegnate con un semplice numero d'ordine progressivo crescente verso l'ultravioletto e le corrispondenti bande nello spettro registrato direttamente per via fotoelettrica sono state contrassegnate con lo stesso numero. Si vede immediatamente come le finezze dello spettro ottenuto fotograficamente, con susseguente registrazione densitometrica, siano riprodotte meglio e molto più fedelmente che non nella registrazione diretta per via fotoelettrica nella quale un certo numero di bande molto vicine l'una all'altra non sono affatto risolte e non compaiono quindi separate.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) « Sull'utilizzazione dell'occhio come ricettore spettroscopico », cfr. G. HANSEN: Rapporto al V Colloquio Internazionale di Spettrochimica - Gmunden, Settembre 1954.
 - (²) cfr. per es. A. DRIGO, G. ALOCCO: Fisica Pratica, IV ediz. - Zannoni, Padova 1954, p. 72 e segg.
 - (³) cfr. per es. L. E. JAKOBS, J. R. PLATT: J. Chem. Physics, 16: 1137 (1948).
 - (⁴) W. O. CASTER: Analytic Chem., 23: 1229 (1951); C. G. CANNON, J. S. C. BUTTERWORTH: Analytic. Chem., 25: 168 (1953); J. L. FORSTNER, L. B. ROGERS: Analytic. Chem., 25: 1560 (1953); W. R. BRODE, J. H. GOULD, J. E. WHITNEY, G. M. WYMAN: J. Opt. Soc. Amer., 43: 862 (1953).
-