

**SOCIETÀ ITALIANA DI OTTICA E FOTONICA**  
**Gruppo di Lavoro in Colorimetria e Reflectoscopia**

# **Atti di Colorimetria**

## **1998**

**Atti dei convegni del 1995, 1996 e 1998**  
**a cura di Claudio Oleari**





## Indice

	pagina
<b>Prefazione</b> .....	V
<b>La taratura degli spettrofotometri e dei materiali di riferimento: le esigenze delle aziende, la scelta della taratura e l'utilizzo dei risultati</b>	
Francesco Gatti e Patrizia Carra.....	1
<b>Standard fisici per la misurazione del colore</b>	
John F Verrill.....	12
<b>Errori sistematici e precauzioni nelle misure spettrofotometriche</b>	
Pietro Polato.....	22
<b>Errori sistematici e precauzioni nelle misure con fotometri a sfera integrante</b>	
Pietro Polato.....	43
<b>Procedure per valutare il corretto funzionamento degli spettrofotometri commerciali</b>	
Pietro Polato.....	60
<b>Misurazioni gonioriflettometriche per la colorimetria</b>	
Giuseppe Rossi, Paola Iacomussi, M. Sarotto e Paolo Soardo.....	71
<b>Sistemi Ottici Innovativi (MIOS)</b>	
Raffaella Bisconti.....	86
<b>Sistemi di controllo cromatico e analisi colorimetrica basati su filtri tricromatici</b>	
Antonio Zoggia.....	95
<b>Deconvoluzione del fattore di riflessione spettrale e calcoli colorimetrici con sviluppo in serie locale al 2° ordine</b>	
Claudio Oleari.....	100
<b>La formulazione strumentale nella riproduzione del colore</b>	
Pietro Moniga.....	109
<b>Lo stato dell'arte nel passaggio del colore da monitor CRT a stampa</b>	
Raimondo Schettini.....	123
<b>Il colore negli inchiostri da stampa: la scienza a servizio delle industrie grafiche, editoriali e dell'imballaggio</b>	
Maria Cristina Pasi.....	134
<b>Informazione colorimetrica e qualità dei beni industriali</b>	
Andrea Raggi.....	142



## Prefazione

La tradizione artistica italiana è unica e impressionante, eppure, nonostante tanta ricchezza, in Italia non esiste una diffusa cultura scientifica del colore. Esiste però una sensibilità al colore molto particolare. Nel paese della luce, pare che il colore debba essere negato: credo che l'italiano sia l'unico popolo al mondo a scegliere automobili dal colore acromatico; soffermiamoci ad osservare un parcheggio, dal bianco al nero tutti i colori sono presenti, ma tutti privi di tinta. Quando un'auto ha tinta, il colore è sempre desaturato, a bassissima croma. E così vale per gli abiti, per gli edifici, ... . Il colore è prerogativa dell'infanzia, dello sport e della pubblicità. Nessun italiano adulto oggi vestirebbe abiti con i colori squillanti e l'effetto cangiante delle vesti dei profeti della Cappella Sistina. Sia ben chiaro che ciò non significa mancanza di buon gusto e di eleganza. Forse, proprio grazie a questa negazione del colore, emergono altri aspetti, come la patina del tempo sui muri. Le ombre e le luci si ammorbidiscono degradando le une nelle altre. Sensazioni impossibili quando il colore emerge, prevarica e appiattisce le figure su piani di colore. Il confronto con l'oltralpe è impressionante.

Tutto ciò non significa che il colore non sia importante. Il colore è l'elemento primo nella comunicazione e il *giusto colore*, oltre che ad avere valore estetico, è sinonimo di qualità, sia per le cose naturali sia per gli oggetti artificiali. Ed è a questo punto, che dovendo quantificare e riprodurre il colore, si richiede una conoscenza del colore, non una conoscenza artistica, ma scientifica e tecnica. I testi della tradizione italiana ci portano lontano nel tempo e sono prevalentemente rivolti all'arte. La scuola è assente. La ricerca colorimetrica pure. Ma la richiesta per una cultura del colore è forte e crescente. Così, nel 1995 venne attivato il *Gruppo di lavoro in Colorimetria e Reflectoscopia* della Società Italiana di Ottica e Fotonica (SIOF). Il riferimento e il modello fu il *Colour Group* inglese, ma questo nasceva oltre mezzo secolo prima. In una traduzione strettamente letterale e completa qui elenchiamo i suoi obiettivi, perché possono essere i nostri (*mutatis mutandis*):

- a) *Promuovere lo studio del colore in tutti i suoi aspetti, compresi gli aspetti relativi alla visione.*
- b) *Offrire alle varie persone e/o ai vari gruppi di persone che hanno a che fare col colore nei suoi diversi aspetti, scientifico, industriale, estetico o didattico, l'opportunità di incontrarsi e di comunicare l'un l'altro i loro problemi.*
- c) *Avviare l'attività necessaria o desiderabile per far crescere una opinione rappresentativa sui vari problemi di standardizzazione, di specificazione, di nomenclatura e di tutti gli altri aspetti che il Gruppo considererà necessari ad assistere la ricerca.*

- d) *Incoraggiare e promuovere l'investigazione dei fenomeni del colore e la misurazione del colore e il tentativo di assicurare che il Regno Unito di Gran Bretagna e d'Irlanda del Nord (per noi, ovviamente, l'Italia) conosca gli sviluppi che avvengono negli altri paesi del mondo.*
- e) *Assistere la diffusione della conoscenza del colore.*

Nella prima assemblea del Gruppo di Lavoro emersero le esigenze dei soci, prima fra tutte un *corso di colorimetria*, rivolto soprattutto a chi opera nelle aziende, con lo scopo di colmare la lacuna della conoscenza di base. Dopo tre anni siamo giunti al terzo corso di colorimetria, organizzato con la collaborazione e l'ospitalità del Centro Ricerche FIAT. I docenti di questa scuola hanno scritto un libro (*Misurare il colore*, Hoepli Ed., 1998), primo per completezza e in lingua italiana. Così viene data risposta alla seconda esigenza emersa.

Da allora si sono tenuti tre convegni, di cui questo quaderno contiene gli atti. Tutto ciò è stato possibile grazie alla collaborazione offerta da varie Aziende, che il Gruppo di Lavoro sente il dovere di ringraziare e nominare (in ordine cronologico):

NOSELAB srl  
BARCO Italia  
CENTRO TESSILE COTONIERO e ABBIGLIAMENTO S.p.A.  
Centro SIT n°088  
MINOLTA Italia srl.

Le relazioni sono state richieste ai vari autori per soddisfare alle esigenze pratiche dei soci e si spera che questi atti possano nel tempo essere apprezzati per la loro utilità.

Credo che l'attività del Gruppo possa ritenersi avviata.

Claudio Oleari  
*Il coordinatore del Gruppo di lavoro in  
Colorimetria e Reflectoscopia*

Giugno 1998

# **La taratura degli spettrofotometri e dei materiali di riferimento per la misura del colore: le esigenze delle aziende, la scelta della taratura e l'utilizzo dei risultati**

**Francesco Gatti e Patrizia Carra**  
Centro Tessile Cotoniero e Abbigliamento S.p.A.  
Centro SIT n° 088

## **1. Premessa**

Le norme di gestione per la qualità e di assicurazione qualità della serie UNI EN ISO 9000 al paragrafo 4.11, "Gestione delle apparecchiature per prova, misurazione e collaudo", prescrivono che per le apparecchiature sia conosciuta l'incertezza di misura e che essa sia compatibile con le esigenze di misurazione richieste.

Le misurazioni richieste dalle norme sono indicate in generale al paragrafo 1 "Scopo e campo di applicazione" dove si richiamano i requisiti del prodotto, al paragrafo 4.2.3 "Pianificazione della qualità" punto g) dove è richiesta per tutte le caratteristiche e prescrizioni l'esplicitazione dei criteri di accettazione ed inoltre specificatamente al paragrafo 4.3 "Riesame del contratto", al paragrafo 4.4 "Controllo della progettazione", al paragrafo 4.9 "Controllo del processo" in particolare al punto d), al paragrafo 4.10 "Prove, controlli e collaudi".

Un'azienda che vuole dimostrare la conformità alle norme per la qualità deve allora necessariamente, innanzitutto, identificare le caratteristiche e i parametri di prodotto e/o processo che vuole/deve misurare e controllare e questi vengono di solito indicati in documenti appropriati del Sistema Qualità (piani di controllo qualità, piani della qualità, documenti riportanti i risultati della progettazione, procedure documentate, specifiche interne o contrattuali, ecc..) e contestualmente deve definire i criteri di accettazione dei prodotti negli stessi documenti sopraindicati oppure nelle procedure documentate per le attività di prova, controllo e collaudo o in specifiche/tolleranze documentate.

Tornando al paragrafo 4.11.2 le norme prescrivono anche che ogni apparecchiatura sia tarata a fronte di strumenti certificati riferibili a campioni riconosciuti nazionali o internazionali (punto b) e che in particolare sia definito il criterio di accettazione della taratura (punto c).

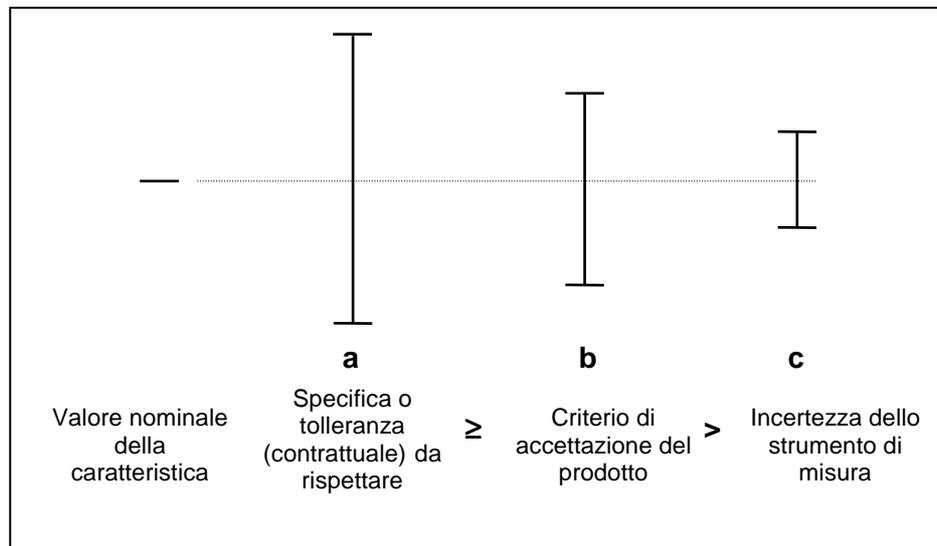
In particolare, un'azienda che deve misurare il colore dei prodotti e materiali a seguito di specifiche o requisiti contrattuali deve preoccuparsi di dotarsi di adeguati strumenti per la misura del colore e di utilizzarli e tararli in modo appropriato.

## 2. Compatibilità tra specifica di prodotto/processo e incertezza

Per ogni caratteristica o parametro di prodotto/processo identificato è necessario assicurare la compatibilità tra requisito specificato, criterio di accettazione della caratteristica o parametro, incertezza dello strumento di misura.

Rimandando più avanti alla definizione specifica dell'incertezza possiamo in prima approssimazione considerarla come la stima dell'errore che si può compiere quando si effettua una misura.

Tale compatibilità è osservata quando i valori che assumono le grandezze sopraindicate sono in ordine decrescente; graficamente tale situazione può essere rappresentata così secondo una scala arbitraria:

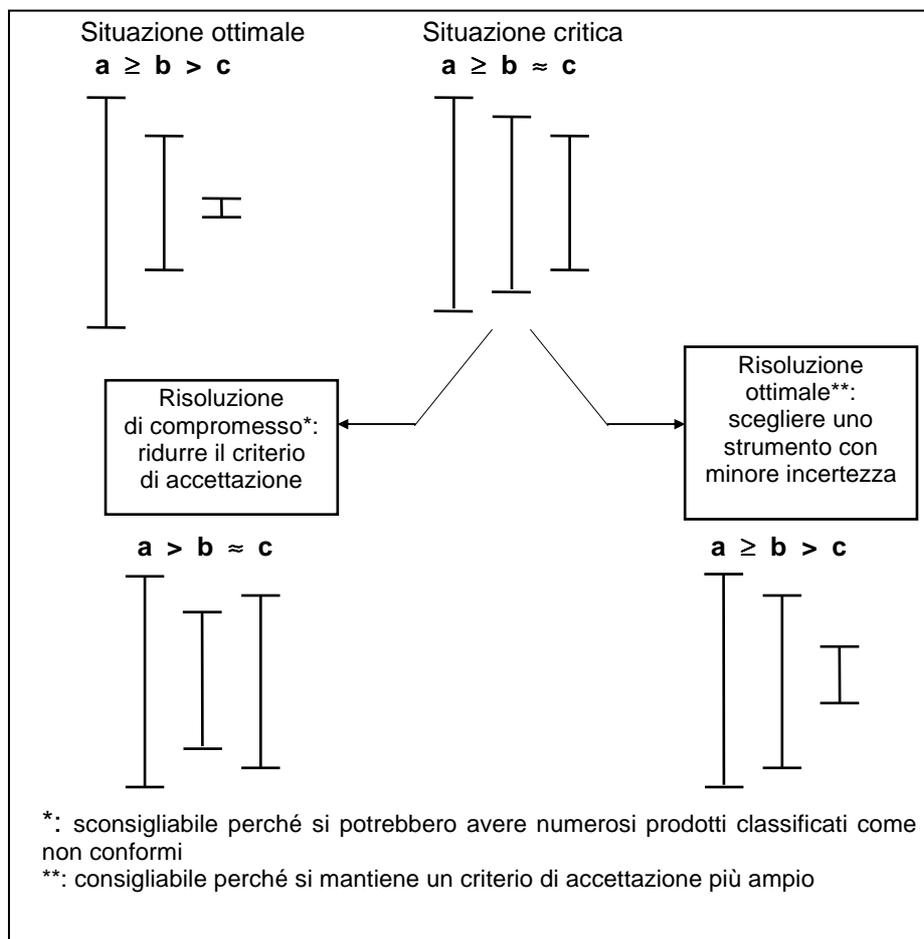


Rispetto alla specifica o tolleranza da rispettare il criterio di accettazione del prodotto deve essere uguale o al meglio inferiore. L'eventuale restringimento del criterio di accettazione dovrebbe essere pari all'incertezza dello strumento in modo che se una misura dà un risultato all'estremo dell'intervallo del criterio di accettazione anche sommando algebricamente l'errore, il valore vero rimane all'interno della specifica o tolleranza.

Solo in questa condizione si è ragionevolmente sicuri di accettare un prodotto che soddisfa le specifiche o tolleranze, in caso contrario potrebbero essere accettati prodotti che sono fuori specifica.

L'incertezza (in prima approssimazione associabile all'errore) dello strumento di misura deve invece necessariamente essere più piccola del criterio di accettazione. La situazione ottimale è che l'incertezza sia uguale o inferiore a 1/10 del criterio di accettazione; quando l'incertezza è invece più elevata e si avvicina al valore del criterio di accettazione la situazione diventa più critica; può essere conveniente in questi casi ridurre il criterio di accettazione rispetto alla specifica contrattuale o, meglio, scegliere uno strumento con incertezza minore.

Graficamente le situazioni sopra descritte possono essere così riassunte:

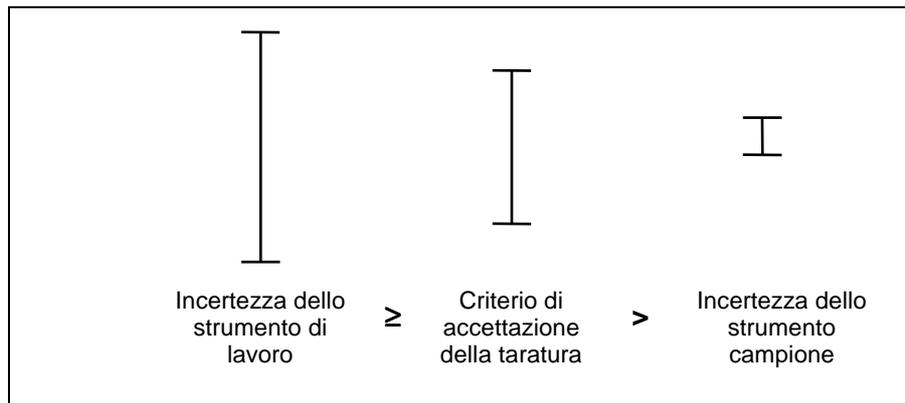


### 3. Capacità degli strumenti di misura

Con la stessa logica si deve affrontare il problema della taratura dello strumento di misura.

La “capacità” o qualità di misura di uno strumento può non mantenersi costante nel tempo e pertanto è necessario verificare lo strumento di lavoro tramite tarature periodiche utilizzando uno strumento campione con incertezza di misura molto più piccola.

Graficamente la situazione può essere così rappresentata:



Nella situazione ottimale il criterio di accettazione della taratura dovrebbe essere sufficientemente piccolo o comunque dell'ordine di grandezza dell'incertezza dello strumento di lavoro.

Lo strumento campione da utilizzare per la taratura deve avere di conseguenza un'incertezza molto più piccola di quella dello strumento di lavoro e di solito si ritiene ottimale un valore inferiore o uguale a 1/10 anche se può essere sufficiente un valore di 1/3 o anche in casi critici di 1/2. Una certa influenza durante l'effettuazione della taratura può essere causata dalle condizioni ambientali (temperatura, umidità, vibrazioni, ecc.) e pertanto la norma chiede che le tarature siano effettuate in condizioni controllate.

### 3.1 Il problema dell'incertezza di misura dichiarata dai Centri di Taratura

La definizione di incertezza di misura secondo il Vocabolario Internazionale dei termini fondamentali e generali in metrologia è:

***Incetenza di misura:***

parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando.

Nota 1 Il parametro può essere, per esempio, uno scarto tipo (o un suo multiplo dato), o la semiampiezza di un intervallo avente un livello di fiducia stabilito.

Nota 2 L'incertezza di misura, in generale, comprende più componenti. Talune di queste possono essere valutate dalla distribuzione statistica dei risultati di serie di misurazioni e possono dunque essere caratterizzate mediante scarti tipo sperimentali. Le altre componenti, anch'esse caratterizzabili mediante scarti tipo, sono valutate da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o di informazioni di altro tipo.

Nota 3 S'intende che il risultato della misurazione è la migliore stima del valore del misurando, e che tutte le componenti dell'incertezza, comprese quelle determinate da effetti sistematici, quali quelle associate a correzioni e campioni di riferimento, contribuiscono alla dispersione.

Nella valutazione dell'incertezza da associare alle misure colorimetriche si deve tenere conto, come indicato anche nella Guida UNI CEI 9 del giugno 1997, sia di una componente di categoria A (valutata per mezzo dell'analisi statistica di serie di osservazioni) sia di una componente di tipo B (valutata con mezzi diversi dall'analisi statistica). Quest'ultima categoria (B) implica che si deve tenere conto di un insieme di informazioni, esperienze e conoscenze di tipo generale.

Nel campo della colorimetria, da prove interlaboratorio effettuate tra i 4 Istituti Metrologici Primari internazionali con maggiore competenza ed esperienza (NPL, PTB, NRC e NIST), per comparare le scale assolute della riflessione diffusa, sono emerse delle differenze consistenti.

Ciò ha obbligato l'Istituto accreditante il nostro Centro SIT ad inserire nell'incertezza da dichiarare una componente di categoria B piuttosto elevata. Aggiungendo ad essa i contributi all'incertezza derivanti da componenti di categoria A (apportati dalla procedura di taratura dei campioni primari da parte dell'Istituto Metrologico Primario, da aggiungere a quelli derivanti dalla procedura di taratura dei nostri spettrofotometri e dei campioni di utilizzo) l'Istituto accreditante ha definito un'incertezza estesa da dichiarare molto elevata (ottenuta moltiplicando l'incertezza tipo composta per un adeguato fattore di copertura, solitamente 2 o anche 3). L'incertezza contenuta nella tabella di accreditamento del nostro Centro, associata al fattore di riflessione spettrale, risulta quindi pari al 2.5 % per le geometrie  $t/8^\circ$  e  $d/8^\circ$ , pari al 3% per la geometria  $45^\circ/0^\circ$ .

#### **4. Il significato della taratura**

La norma UNI EN 30012/1 (ISO 10012/1) "Requisiti di assicurazione delle qualità relativi agli apparecchi per misurazioni - Sistema di conferma metrologica di apparecchi per misurazioni" fornisce la seguente definizione di taratura:

*“Insieme delle operazioni che stabiliscono, sotto condizioni specificate, la relazione tra i valori indicati da uno strumento di misurazione, o da un sistema per misurazione, o i valori rappresentati da un campione materiale e i corrispondenti valori noti di un misurando”.*

La taratura è dunque l'insieme delle operazioni che permettono di valutare le capacità metrologiche di uno strumento, ossia di stabilire la relazione esistente tra il valore rilevato dallo strumento e quello certificato di uno standard di riferimento, purché quest'ultimo abbia garanzia di riferibilità ai campioni riconosciuti, attraverso una catena ininterrotta di confronti (catena di riferibilità).

Tale riferibilità garantisce che le misure eseguite sullo stesso campione con strumenti diversi, all'interno dell'azienda come in un qualsiasi paese del mondo, oggi come in un qualsiasi altro momento, forniscano lo stesso valore (a meno di un margine d'incertezza stimato che dipende dallo strumento utilizzato, dagli operatori, dalle procedure adottate, dalle condizioni ambientali e dalla propagazione dell'incertezza lungo i gradini della catena metrologica dei campioni di riferimento utilizzati).

Risulta quindi evidente che l'attività di taratura non va confusa con quella di:

- manutenzione, ossia tutti quelli interventi tecnici di tipo preventivo o correttivo che vengono effettuati sulle apparecchiature per prevenire anomalie di funzionamento o correggere/riparare eventuali guasti o malfunzionamenti
- aggiustamento (calibrazione), spesso richiesto quotidianamente allo strumento, che consiste nel far corrispondere ad un determinato valore del misurando una ben precisa indicazione sulla scala delle misure fornite dallo strumento, o nell'effettuare sullo strumento un “check” interno, in confronto a dei valori fissi che sono imputati nello strumento stesso, soltanto superato il quale è possibile procedere alle misurazioni.  
(es. tavoletta bianca e nera negli spettrofotometri di colorimetria)

N.B. Si noti che la traduzione inglese, ingannevole, del termine taratura è “calibration”, mentre per calibrazione si usa “adjustment” .

Naturalmente a seguito di una taratura può essere individuata la necessità di un intervento tecnico sullo strumento (manutenzione e/o pulizia).

## **5. Il Sistema Nazionale di Taratura**

La riferibilità ai campioni nazionali e/o internazionali sopra citata è garantita all'interno di ogni stato dagli Istituti Metrologici Primari, che rappresentano i “santuari” della metrologia e i depositari dei campioni nazionali.

Tra i compiti fondamentali di questi istituti vanno infatti citati:

- la realizzazione di campioni/strumenti primari nazionali in particolare per le grandezze fondamentali del Sistema internazionale (SI),
- il confronto a livello internazionale dei campioni realizzati,
- la conservazione dei predetti campioni,
- la disseminazione delle unità di misura realizzate con i campioni nazionali,
- l'accreditamento di laboratori metrologici quali Centri di Taratura.

La disseminazione viene realizzata mediante una catena metrologica che lega gli istituti metrologici primari, mediante una gerarchia di campioni secondari, ai laboratori secondari sia pubblici sia privati che operano nel campo della metrologia.

In Italia la disseminazione viene attraverso il Sistema Nazionale di Taratura (SNT), sancito con la legge n°273 del 11 agosto 1991.

Il SNT è costituito dagli istituti metrologici primari e dai centri di taratura e ha il compito di assicurare la riferibilità ai campioni nazionali dei risultati delle misurazioni ottenute mediante strumenti di misura.

In Italia svolgono le funzioni di istituti metrologici primari:

- L'istituto di metrologia "G. Colonnetti" del Consiglio nazionale delle ricerche per i campioni riguardanti le unità di misura impiegate nel campo della meccanica e della termologia,
- L'istituto elettrotecnico nazionale "G. Ferraris" per i campioni riguardanti le unità di misura del tempo e delle frequenze e per le unità di misura impiegate nel campo dell'elettricità, della fotometria, dell'optometria e dell'acustica,
- Il Comitato nazionale per la ricerca e lo sviluppo dell'energia nucleare e delle energie alternative (ENEA) per i campioni delle unità di misura impiegate nel campo delle radiazioni ionizzanti.

La disseminazione delle unità di misura può essere effettuata direttamente dagli istituti metrologici primari o tramite i centri di taratura. Essi sono costituiti da laboratori di idonea valenza tecnica ed organizzativa convenzionati con gli istituti metrologici primari per l'effettuazione della taratura degli strumenti di misura sulla base di campioni secondari confrontati periodicamente con i campioni nazionali.

Questa rete di centri di taratura, di cui viene accertata, riconosciuta e costantemente verificata la capacità metrologica in ben definiti settori di misura, costituisce il Servizio Italiano di Taratura (SIT).

A tale scopo il SIT si avvale dell'operato tecnico degli esperti degli istituti metrologici primari, i quali, definiti i settori di misura per cui si richiede l'accreditamento, accertano le capacità operative del Centro e ne tengono

costantemente sotto controllo le capacità metrologiche mediante l'esecuzione di verifiche periodiche e l'esame dei certificati di taratura emessi.

Come risultato, i certificati di taratura emessi dai Centri SIT hanno la stessa validità tecnica di quelli rilasciati dagli istituti metrologici primari.

## **6. I campioni di riferimento per la taratura degli strumenti per la misura del colore**

I campioni di riferimento per la taratura di tali strumenti possono essere di diverso materiale, di diverso colore e finitura (lucide o opache); tra quelli disponibili a livello internazionale citiamo l'“opal glass”, prodotto dal BCR (Community Bureau of Reference), anche se i campioni più utilizzati sono tavolette in ceramica, smaltate attraverso pigmenti inorganici, quindi di materiale stabile e durevole.

L'utilizzo di questi standard consente di effettuare tarature e controlli sugli strumenti di misura avendo l'assicurazione che il materiale non subisca un'alterazione delle sue caratteristiche colorimetriche con il passare del tempo, anche dopo alcuni anni. I colori delle tavolette sono studiati per poter coprire, con le curve di riflessione spettrale, tutta la regione del visibile (400÷700 nm).

A livello internazionale la taratura di questi materiali è difficilmente ottenibile:

- l'Istituto Metrologico italiano di competenza, il “Galileo Ferraris - IEN”, sta completando la costruzione e il collaudo dello strumento campione per la taratura delle tavolette,
- Il PTB, Istituto Metrologico tedesco, effettua la taratura soltanto dello standard bianco, “opal glass”,
- l'NPL, Istituto Metrologico inglese, è in grado di fornire la taratura di tavolette colorate con relativi certificati,
- il BCR (Community Bureau of Reference) ed il NIST (National Institute of Standard and Technology, USA) forniscono solo materiali bianchi certificati.

## **7. Modalità di taratura dello spettrofotometro**

Sulla base delle modalità di espressione e di utilizzo dei risultati delle misurazioni l'azienda deve dapprima definire se la taratura deve:

- riguardare solo il fattore di riflessione  $R(\lambda)$
- essere estesa, oltre al fattore di riflessione  $R(\lambda)$ , anche alle coordinate di colore ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) per l'illuminante e l'osservatore normalizzato, verificando in tal modo anche la corretta elaborazione del software di calcolo.

A seconda della geometria di misura dell'apparecchio indicata dalla casa costruttrice nel Manuale o nella scheda dello strumento (d/8, t/8, 45/0 ecc.), l'azienda deve definire secondo quale geometria di misura effettuare la taratura. Sono poi possibili diversi approcci alla taratura degli spettrofotometri, che presentano ciascuno dei vantaggi e degli svantaggi.

- **Taratura della tavoletta bianca e/o nera utilizzata per l'aggiustamento quotidiano dello strumento**

A seguito di questa taratura si possono tenere giornalmente sotto controllo uno o due punti dell'intervallo  $R(\lambda)$  di misura, precisamente agli estremi della scala, ad ogni lunghezza d'onda. Inoltre in questo modo, confrontando i risultati di due tarature successive, si può rilevare se nel tempo la tavoletta si è alterata, o il rivelatore dello strumento ha subito una deriva, oppure qualche sensore è difettoso.

Si possono correggere i valori bruti di  $R(\lambda)$  letti dallo strumento conoscendo i valori memorizzati nello strumento rispetto a quelli certificati, oppure memorizzare i valori riportati sul certificato di taratura.

- **Taratura dello spettrofotometro**

Questa procedura permette di confrontare i valori letti dallo strumento rispetto a quelli di un "set" di tavolette tarate, grigie e colorate.

Si possono calcolare correzioni dei valori bruti di  $R(\lambda)$  letti utilizzando curve o rette di taratura per ciascuna lunghezza d'onda  $\lambda$ .

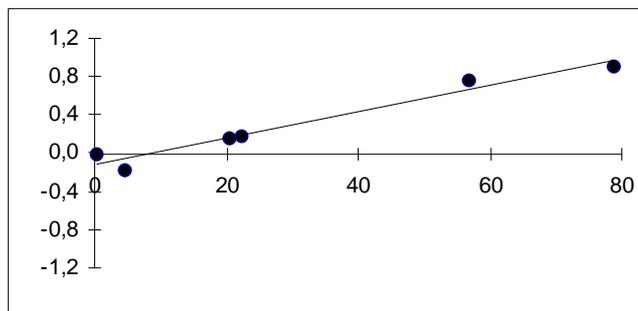
**Es.: Lunghezza d'onda 400 nm**

Sono riportati come riferimento i valori di  $R\%$  a 400 nm di sei tavolette primarie certificate e gli scostamenti  $\Delta R$  riscontrati leggendo tali tavolette sullo spettrofotometro oggetto della taratura.

Tramite regressione lineare viene calcolata la retta che meglio interpola tali dati, che rappresenta la curva di correzione a 400 nm per quel particolare spettrofotometro.

Valore di riferimento $R(\%)$	Scostamento $\Delta R$	Coefficienti della retta $y = mx + b$	
0,45	-0,006	$m =$	0,014
4,61	-0,182	$b =$	-0,121
20,60	0,150		
22,38	0,176		
56,82	0,768		
78,71	0,910		

Graficamente:



Confrontando due tarature successive si può inoltre rilevare un'eventuale alterazione della tavoletta bianca e/o nera di aggiustaggio, un'eventuale deriva dello strumento o difetto di qualche sensore.

- **Taratura di un "set" di tavolette colorate e/o grigie**

Disponendo di un "set" di tavolette si possono effettuare internamente all'azienda tarature periodiche (es. ogni 15 giorni o mensilmente), senza ricorrere al Centro di Taratura; ciò permette di verificare nel tempo se l'aggiustamento quotidiano iniziale è sempre buono (tavoletta bianca e nera non alterate), se il rilevatore dello strumento ha subito una deriva, oppure qualche sensore è difettoso.

Si tratta della procedura più impegnativa ma più efficace, infatti permette di disporre di più valori di  $R(\lambda)$  certificati, ad una data  $\lambda$ .

Si può individuare una correzione più precisa dei valori bruti di  $R(\lambda)$  letti, utilizzando per ciascuna lunghezza d'onda  $\lambda$  curve o rette di taratura.

Se l'azienda dispone di più spettrofotometri può con un "set" certificato di tavolette accertarsi dell'entità delle differenze nelle misure dei vari strumenti e sviluppare correzioni o aggiustamenti per rendere uniformi le letture.

## 8. Esempio di taratura di uno spettrofotometro e di calcolo della correzione dei valori bruti

I dati che seguono sono frutto dell'esperienza maturata a seguito di decine di tarature effettuate su differenti marche di spettrofotometri.

Prendiamo ad esempio la taratura di uno spettrofotometro a geometria  $d/8^\circ$ .

Leggendo 5 tavolette lucide certificate (4 grigie e il bianco) si osserva che il  $\Delta E$  calcolato come differenza fra i valori certificati e quelli letti senza effettuare alcuna correzione risulta mediamente pari a 0.32; effettuando la correzione tale valore scende a 0.10.

Leggendo tutte le 14 tavolette certificate, precisamente: 12 colorate lucide, una nera lucida, una bianca lucida i risultati sono leggermente peggiori: il  $\Delta E$  calcolato

come differenza fra i valori certificati e quelli letti senza effettuare alcuna correzione risulta mediamente pari a 0.75. Effettuando la medesima correzione ricavata leggendo le tavolette grigie e bianche tale valore scende a 0.60.

Sono in corso di elaborazione dei dati per confrontare la ripetibilità della misura del colore con strumenti diversi, dopo aver effettuato la correzione sulla base dei dati di taratura effettuata con tavolette grigie, bianche e colorate, per vedere di quanto è possibile ridurre il  $\Delta E$  riscontrato misurando uno stesso campione con strumenti diversi.

### **Bibliografia**

- Norma UNI EN ISO 9001 (Dicembre 1994) “Sistemi qualità - Modello per l’assicurazione della qualità nella progettazione, sviluppo, fabbricazione, installazione ed assistenza”
- Norma UNI EN 30012/1 (Aprile 1994) “Requisiti di assicurazione della qualità relativi agli apparecchi per misurazioni - Sistema di conferma metrologica di apparecchi per misurazioni
- Dispense del corso EMIT - LAS “Metrologia base”
- Guida UNI CEI 9 (Giugno 97) “Guida all’espressione dell’incertezza di misura”
- Atti del Workshop “Measurement Techniques for Colorimetry and Spectrophotometry”, NPL, 9-10 novembre 1994
- VIM - Vocabolario Internazionale dei termini fondamentali e generali in metrologia, seconda edizione, 1993, ISO.

# Standard fisici per la misurazione del colore<sup>1</sup>

**John F Verrill**

Centre for Quantum Metrology  
National Physical Laboratory  
Teddington Middlesex  
UK, TW110LW

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1 SISTEMA CIE DELLA SPECIFICAZIONE DEL COLORE

#### 1.1.1 Le funzioni colorimetriche

Le luci colorate possono essere uguagliate da una miscela di tre luci, una rossa, una verde e una blu. Per le luci aventi i colori dello spettro sono state misurate le quantità di luce rossa, verde e blu necessarie all'uguagliamento e queste sono note come *funzioni colorimetriche* (spesso chiamate anche con la denominazione inglese *colour matching function*). Esse costituiscono la base del sistema colorimetrico della "Commission International de l'Éclairage" (CIE) [1]. Non tutti i colori possono essere uguagliati da una miscela additiva di luce rossa, verde e blu. Talvolta è necessario sommare una delle tre luci, rossa, verde o blu, alla luce che si vuole uguagliare e quindi uguagliare tale somma a una miscela delle altre due.

#### 1.1.2 I valori del tristimolo

I colori possono essere specificati numericamente mediante tre numeri, noti come *valori del tristimolo* o *componenti tricromatiche*. Nel sistema CIE questi tre numeri sono indicati con  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  e sono calcolati mediante le seguenti equazioni:

$$X = 100 \frac{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda}$$

$$Y = 100 \frac{\int P(\lambda) \bar{y}(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

---

<sup>1</sup> La traduzione italiana del testo inglese è di Claudio Oleari.

$$Z = 100 \frac{\int P(\lambda) \bar{z}(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda}$$

dove  $P(\lambda)$  è la distribuzione spettrale della potenza trasportata dalla luce,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  sono le funzioni colorimetriche e  $\rho(\lambda)$  è la riflettanza spettrale (o il fattore di radianza spettrale  $0^\circ/45^\circ$ ) del campione.

### 1.1.3 Osservatori standard e Illuminanti standard

La CIE ha raccomandato due insiemi di funzioni colorimetriche, una per visione limitata a un campo di  $2^\circ$  e l'altra per un campo di  $10^\circ$ . Esse sono basate sulle osservazioni fatte da molti osservatori e definiscono gli Osservatori standard a  $2^\circ$  e  $10^\circ$ . Non tutta la gente ha uguale visione a colori, pur avendo visione a colori normale, e tutte le persone differiscono un poco dall'Osservatore standard.

$P(\lambda)$  può essere una qualsiasi distribuzione spettrale. Comunque, per ragioni commerciali, è utile definire un numero limitato di distribuzioni spettrali corrispondenti a situazioni pratiche. I più importanti Illuminanti standard definiti dalla CIE sono l'Illuminante standard A, che rappresenta l'illuminazione dovuta a un filamento di tungsteno, e l'Illuminante standard  $D_{65}$  che rappresenta la luce media del giorno proveniente da settentrione. Sono usati diffusamente anche altri illuminanti rappresentanti lampade fluorescenti.

### 1.1.4 Specificazione dei Sistemi di colori

Esistono più sistemi CIE per la specificazione dei colori, i quali sono derivati dal sistema  $X, Y, Z$ . Uno di questi è il sistema  $x, y, Y$ , in cui

$$x = X/(X+Y+Z), \quad y = Y/(X+Y+Z), \quad Y = Y$$

( $x$  ed  $y$  sono note come *coordinate di cromaticità* o *coordinate tricromatiche*). Un altro è il sistema CIELAB. Le differenze di colore percepito sono rappresentate meglio dalle differenze di colore valutate nel sistema CIELAB che nel sistema  $x, y, Y$ .

### 1.1.5 Geometrie di misurazione

Gli strumenti di misurazione includono normalmente una sfera di integrazione o un collettore di luce  $0^\circ/45^\circ$ . Le sfere di integrazione misurano la riflettanza diffusa sia includendo sia escludendo il fascio di luce riflessa specularmente. Anche i

collettori  $0^\circ/45^\circ$  sono largamente diffusi. Questi sono particolarmente importanti nel caso di materiali fluorescenti per i quali deve essere evitata la ricaduta sul campione di radiazione prodotta dalla fluorescenza del campione stesso. La CIE ha definito le tolleranze angolari per le differenti geometrie di misurazione [1].

## 1.2 IL PROBLEMA DEL METAMERISMO

Per avere uguagliamento tra colori di diversi campioni occorre che risultino uguali gli integrali

$$X_1 = 100 \frac{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) \rho_1(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda} = 100 \frac{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) \rho_2(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda} = X_2$$

$$Y_1 = Y_2 \quad , \quad Z_1 = Z_2$$

dove i campioni sono indicati con i numeri 1 e 2. Per l'uguagliamento non è necessario che  $\rho_1(\lambda)$  sia uguale a  $\rho_2(\lambda)$ . Campioni con riflettanze spettrali molto diverse possono risultare di uguale colore. Esempi sono dati in figura (1).

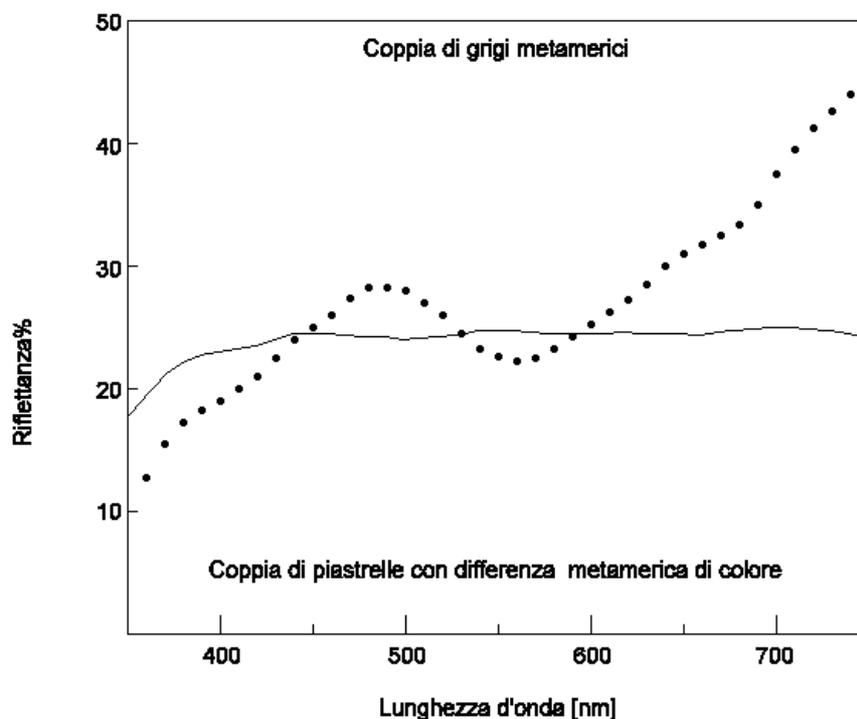


Fig.1 Standard di colori metamerici

Uguagliamenti di colore di questo tipo sono detti *metamerici*. Oggetti prodotti da fabbriche diverse o con materiali differenti presentano sovente colori metamerici.

Tuttavia campioni aventi colori metamerici sono tali solo se osservati sotto un particolare illuminante. Cambiando l'illuminante la differenza di colore può risultare inaccettabile.

### **1.3 SISTEMI DI ORDINAMENTO DEI COLORI**

Un'alternativa al sistema colorimetrico CIE sta nell'uso dei sistemi di ordinamento dei colori. Questi consistono di campioni colorati ordinati secondo uno schema tridimensionale e proposti mediante un insieme di pagine. Ogni pagina consiste di campioni di colore di uguale tinta con i colori più saturi posti vicino al bordo destro della pagina ed i meno saturi, prossimi al grigio, vicini al bordo sinistro. I colori più chiari sono in alto alla pagina e quelli più scuri in basso. Le pagine sono ordinate secondo la tinta, partendo dal rosso, al giallo, al verde, al blu e al porpora. I due sistemi più diffusi sono il Munsell e l'NCS (Natural Colour System). Nel sistema di Munsell i colori sono disposti sul cerchio delle tinte secondo intervalli percettivamente equispaziati. Nel sistema NCS il rosso, il giallo, il verde ed il blu sono posti nell'ordine ad angoli retti sul cerchio delle tinte.

## **2. STRUMENTI PER LA MISURAZIONE DEL COLORE**

### **2.1 COLORIMETRI A TRISTIMOLO**

Nei colorimetri a tristimolo la  $P(\lambda)$  è dovuta ad una sorgente reale, la cui realizzazione è semplice per l'Illuminante standard A mentre è difficoltosa per l'Illuminante standard  $D_{65}$ . Le cunzioni colorimetriche sono simulate da filtri colorati. Poiché gli Illuminanti standard e le funzioni colorimetriche sono definiti mediante tavole numeriche la realizzazione pratica non è quasi mai esatta e pertanto i colorimetri a tristimolo sono soggetti a errore. Tuttavia i colorimetri a tristimolo possono essere eccellenti per la misurazione di piccole differenze di colore. Ciò è normale quando la colorazione è dovuta a miscele nominalmente uguali di pigmenti o dove esiste una non uniformità della superficie dovuta ad una distribuzione non uniforme del pigmento. Esempi di semplici differenze di colore sono mostrati in figura (2).

In termini generali i colorimetri a tristimolo sono accurati per semplici differenze di colore e non lo sono altrettanto per la specificazione assoluta del colore e per la differenza tra colori metamerici. Esistono comunque eccezioni a tale generalizzazione.

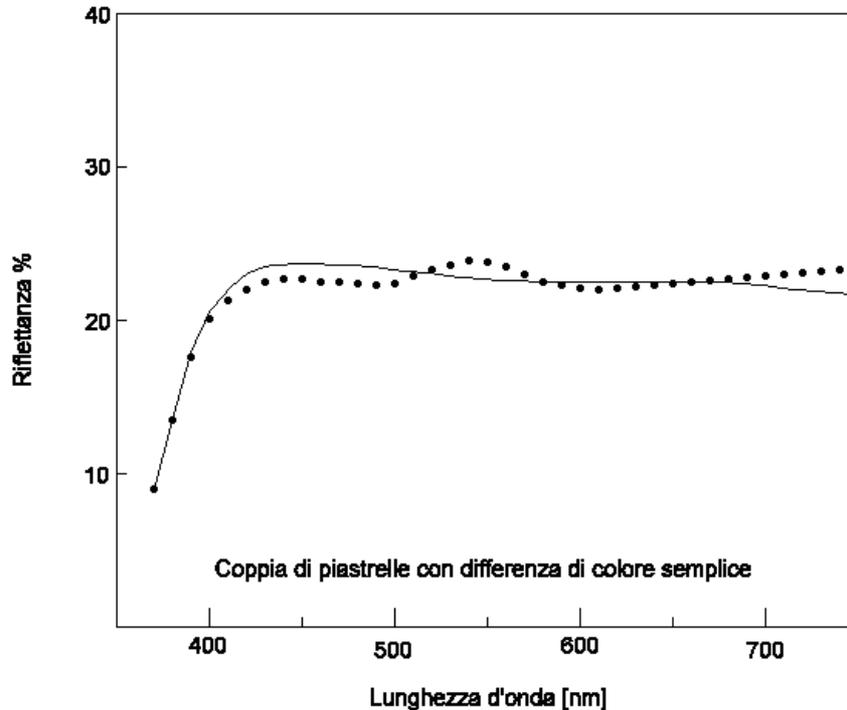


Fig.2 Standard con semplici differenze di colore

## 2.2 SPETTROFOTOMETRI

Negli spettrofotometri le funzioni colorimetriche e gli Illuminanti standard sono introdotti come tavole numeriche nella fase di calcolo. Tale strumento prima misura la riflettanza spettrale  $\rho(\lambda)$  e poi calcola la specificazione del colore. Le componenti essenziali in uno spettrofotometro sono la sorgente di luce, la testa di misurazione, il monocromatore e il fotorivelatore. Negli anni recenti, per ottenere una velocità di impiego soddisfacente, sono stati ampiamente introdotti sorgenti pulsate allo xeno e fotodiodi assemblati in fila ordinata ("array").

### 2.2.1 Correzione alla non linearità della sfera

Uno dei problemi presenti nelle teste di misurazione costituite da una sfera integratrice è causato dal fatto che il campione stesso è parte della superficie interna della sfera. Ciò comporta un errore sistematico che è funzione della riflettanza del campione. In alcuni strumenti viene attuata una correzione numerica. Comunque il metodo usuale per eliminare tale errore consiste nel fare due letture, la prima sul campione e la seconda sulla superficie della sfera e poi se

ne calcola il rapporto. L'operazione si ripete sostituendo il campione col riferimento bianco producendo altre due letture. Il rapporto delle prime due letture viene diviso per il rapporto delle seconde due dando così la riflettanza del campione.

### **2.2.2 Spettrofotometri ad alta precisione**

La distribuzione spettrale dei due impulsi di luce usati per la misurazione sul campione e sulla sfera possono essere non identici. Ciò comporta un errore il quale può, però, essere eliminato mediante l'uso di due monocromatori, uno per il fascio uscente dal campione e l'altro dalla superficie della sfera. Tale configurazione ha portato a strumenti di precisione eccezionalmente alta.

## **3. STANDARD FISICI PER LA MISURAZIONE DEL COLORE**

### **3.1 USI DEGLI STANDARD FISICI**

Gli usi principali degli standard fisici per la misurazione del colore sono i seguenti quattro:

1. Definizione dei livelli di riflettanza uguali a 0% e 100%.
2. Verifica delle prestazioni dello strumento.
3. Riferimento delle misure a un laboratorio nazionale per gli standard.
4. Diagnosi degli errori strumentali.

### **3.2 DEFINIZIONE DEL LIVELLO DI RIFLETTANZA PARI A 100%**

I fabbricanti dotano solitamente lo strumento per la misurazione del colore di uno standard di riferimento bianco. Molti strumenti non misurano la riflettanza assoluta direttamente ma la riflettanza del campione relativa allo standard di riferimento bianco. Tuttavia se la riflettanza dello standard di riferimento bianco è nota si può facilmente calcolare la riflettanza assoluta del campione moltiplicando la riflettanza relativa del campione per la riflettanza assoluta dello standard di riferimento bianco.

### **3.3 DEFINIZIONE DEL LIVELLO DI RIFLETTANZA PARI A 0%**

Per definire il livello di riflettanza 0% si può usare uno standard nero tarato. Tuttavia questo non è essenziale se il fabbricante fornisce una opportuna trappola di luce di vetro nero inclinato a forma di cuneo. Si deve notare che alcune trappole

di luce del tipo di quelle che incorporano una superficie nera matt sul fondo di un tubo possono riflettere una quantità significativa di luce verso la sfera. In questi casi è necessario definire il livello di riflettanza nulla mediante uno standard nero tarato.

### 3.4 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI DELLO STRUMENTO

Spesso gli spettrofotometri sono acquistati unitamente a un insieme di standard di colori il quale contiene standard a colori cromatici e standard grigi (figura 3). (I dati di riflettanza spettrale e i dati di colore non devono essere assunti come accurati, a meno che non siano specificatamente certificati da un laboratorio nazionale per gli standard o da un laboratorio accreditato.) Per la valutazione delle prestazioni dello strumento è consigliabile attuare esami sia a breve che a lungo termine. Per l'esame a breve termine tutti gli standard sono misurati più volte (tipicamente 10 volte) e di tali misure per ogni campione si calcola la deviazione standard. L'esame viene poi ripetuto periodicamente (per esempio mensilmente) e si registra ogni aumento delle deviazioni standard. Per un esame a lungo termine si calcola e si memorizza il valore medio delle letture con periodicità mensile.

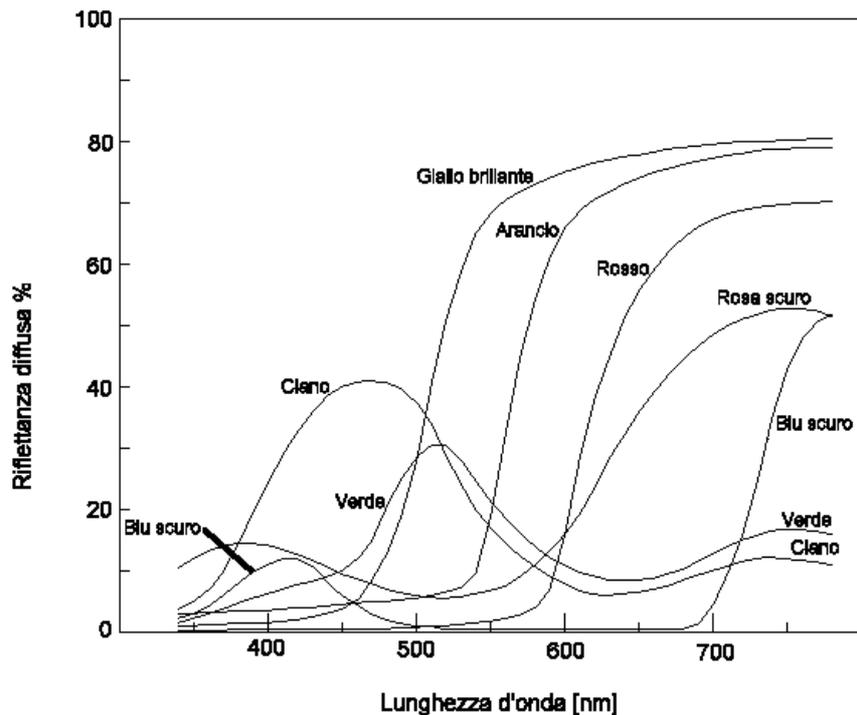


Fig.3 Standard di colori in ceramica

### 3.5 DIAGNOSI DEGLI ERRORI STRUMENTALI

Vi sono molteplici sorgenti di errore negli strumenti per la misurazione del colore. Tra questi ci sono gli errori di non linearità nella scala fotometrica e nella scala delle lunghezze d'onda. I fotorivelatori possono dare un segnale non strettamente proporzionale alla quantità di luce incidente. Questa è meglio determinata impiegando piastrelle di color grigio neutro (figura 4). Si deve notare che nella misurazione spettrofotometrica del rapporto della riflettanza di un campione rispetto a quello della piastrella bianca, gli errori dovuti alla non linearità vanno a zero quando il campione ha riflettanza uguale a zero o la stessa della piastrella di riferimento bianca. Le piastrelle grigie con riflettanze comprese tra il 40% ed il 60% sono le più convenienti per determinare gli errori di non linearità.

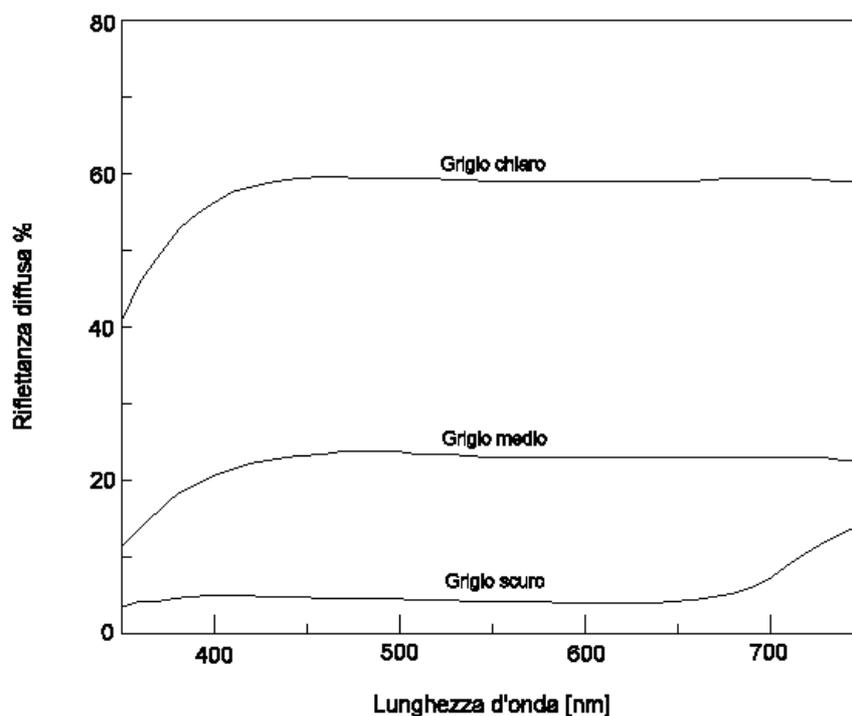


Fig.4 Standard di grigi neutri

Gli errori in lunghezza d'onda in uno spettrofotometro a scansione possono essere determinati con uno standard di olmio per la lunghezza d'onda (figura 5), il quale ha bande di assorbimento strette poste nelle regioni rossa, verde e blu dello spettro, e registrando ogni spostamento dei massimi dei picchi di assorbimento dal loro

valore vero. La taratura della scala delle lunghezze d'onda nel caso di "array" di fotodiodi è più difficile. La correlazione tra gli errori in lunghezza d'onda e gli errori colorimetrici è attualmente allo studio presso il NPL usando uno standard per la lunghezza d'onda di olmio e tale studio può condurre a definire un metodo per la taratura della lunghezza d'onda negli spettrofotometri ad "array" di fotodiodi.

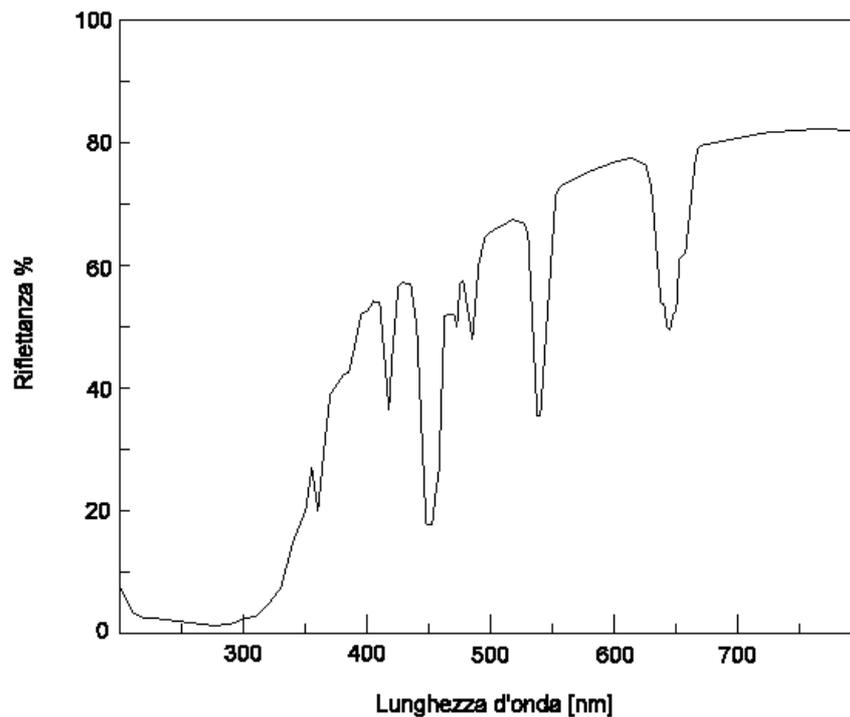


Fig.5 Standard di Olmio per la taratura della lunghezza d'onda

### 3.6 LIMITI DEGLI STANDARD FISICI

Più fornitori offrono oggi sul mercato una varietà crescente di standard fisici realizzati in differenti materiali. Sono disponibili standard a superficie lucida e matt. A tale riguardo occorre considerare i seguenti punti:

#### 3.6.1 Uniformità

Recenti osservazioni relative all'uniformità delle superfici degli standard di colore hanno mostrato che alcuni hanno superficie più uniforme di altri [2]. Comunque questo problema non è verosimilmente il maggiore, se ogni volta che si attua la

misurazione si pone lo standard in modo accuratamente centrato sulla apertura dello strumento.

### 3.6.2 Termocromismo

Tutti gli standard di colorati cromatici mostrano un cambiamento di colore al variare della temperatura. Ciò è dovuto piuttosto al pigmento che al materiale che lo contiene. Per colori molto saturi si ha una variazione di colore  $\Delta E$  CIELAB pari a 0.1 per °C [2]. Tale variazione è significativa quando è richiesta altissima accuratezza. Idealmente si dovrebbe controllare che la differenza di temperatura degli standard al momento dell'uso sia entro 1°C rispetto alla temperatura a cui questi sono stati tarati. Un'alternativa consiste nell'attuare correzioni, se sono note le variazioni di colore in funzione della temperatura (coefficienti di temperatura). Occorre ricordare che i campioni aventi colori cromatici hanno coefficienti di temperatura significativi.

### 3.6.3 Translucenza

La luce penetra negli strati di pigmento e qui viene diffusa, in parte viene selettivamente assorbita e in parte riflessa all'indietro. Il grado di penetrazione della luce nel materiale varia col tipo di materiale [3]. A maggiore grado di penetrazione corrisponde una maggiore diffusione laterale all'interno del campione. Molti strumenti per la misurazione del colore consentono solo una piccola diffusione laterale (meno di 1 mm) di luce all'interno del campione. Per alcuni materiali usati come standard può essere necessario permettere una diffusione laterale di più millimetri [3]. Materiali in cui la diffusione interna avviene in uno strato di spessore inferiore ad 1 mm, quali ceramica e smalto, sono preferibili per quegli strumenti per i quali la diffusione laterale dovuta a translucenza può essere un problema.

## RIFERIMENTI

- [1] *Colorimetry*, 2nd edition, CIE Central Bureau, Vienna, 1986
- [2] J F Verrill, P C Knee and J O'Halloran, A study of the uniformity and Thermochromism of surfaces colour standards. *Proceedings of the 23rd Session of the CIE*, in corso di stampa
- [3] J F Verrill, *Advances in spectrophotometric transfer standard at the National Physical Laboratory*, in *Spectrophotometry, Luminescence and Colour, Science and Compliance*, eds C Burgess and D G Jones, pp 49-63, Elsevier, Amsterdam, 1995.

# Errori sistematici e precauzioni nelle misure spettrofotometriche

Pietro Polato

**stazione sperimentale del vetro**

Via Briati 10, 30141 Murano-Venezia

**Riassunto** - Gli spettrofotometri commerciali possono fornire misure di trasmittanza e riflettanza dei materiali non sufficientemente accurate. In questo lavoro vengono esaminate le possibili cause di errore sistematico e dove possibile vengono suggerite delle procedure per correggere il risultato finale.

I valori dei parametri fotometrici e colorimetrici di un materiale risultano generalmente più accurati se ottenuti mediante uno spettrofotometro anziché con un fotometro o un colorimetro in quanto sorgente luminosa e osservatore (a cui devono essere riferite le proprietà luminose o il colore) non devono essere riprodotti dallo spettrofotometro ma vengono ricavati da opportune tabelle standardizzate.

## 1. Introduzione

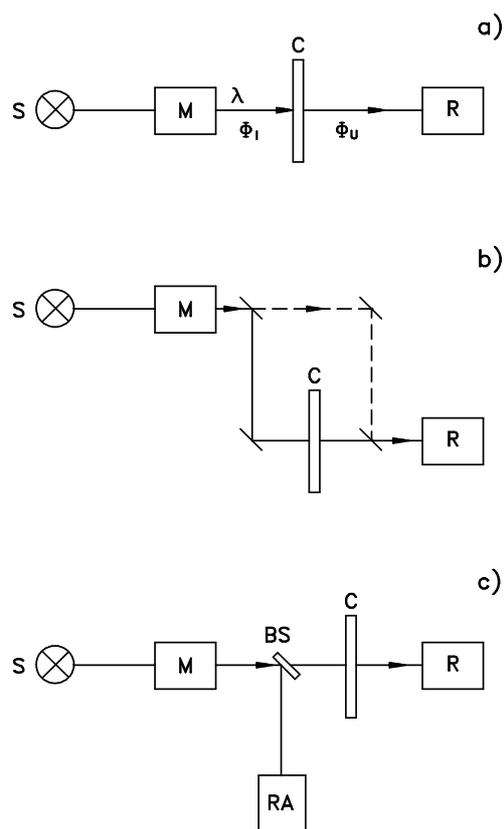
I valori di trasmittanza e di riflettanza di un campione ottenuti con uno spettrofotometro dipendono dal sistema ottico e dalle reali condizioni di misura dello strumento (divergenza del fascio luminoso, larghezza di banda, angolo di veduta del rivelatore, ecc.) [1]. Solo nel caso si tenga conto di tutte le possibili cause che possano perturbare la misura evitando gli errori sistematici o considerandone gli effetti sul risultato si può ottenere un dato che si avvicina al valore “assoluto”.

Indagini preliminari su uno spettrofotometro possono essere eseguite mediante metodi diretti (es. metodo della doppia apertura) o indiretti (es. mediante standard a trasmittanza nota). Gli errori di misura possono risultare associati direttamente allo strumento (es. scarsa taratura in lunghezza d'onda) oppure dovuti alla presenza del campione (riflessioni multiple tra campione e rivelatore).

I componenti principali dello spettrofotometro sono la sorgente, il monocromatore e il rivelatore (es. un fotomoltiplicatore). Il campione nella configurazione in trasmissione viene interposto tra monocromatore e rivelatore.

Lo schema a blocchi di fig. 1a è relativo ad uno spettrofotometro monoraggio: nel periodo di transizione tra la registrazione della linea di base (la linea del 100% viene fatta coincidere con l'intensità del fascio  $\phi_i$  incidente sul campione) e la

misura sul campione (registrazione di  $\phi_U$  alle varie lunghezze d'onda  $\lambda$ ) si possono modificare lo spettro di emissione della sorgente luminosa e/o la "responsivity" del rivelatore. La misura della trasmittanza spettrale  $T(\lambda)$  come rapporto  $\phi_U / \phi_I$  può essere perturbata da un errore statistico di notevole entità.



**Fig. 1** Schema a blocchi di uno spettrofotometro: **a)** monoraggio, **b)** biraggio, **c)** biraggio con rivelatore ausiliario (S: sorgente, M: monocromatore, C: campione, R: rivelatore, BS: "beam splitter", RA: rivelatore ausiliario).

Per ovviare a tale inconveniente oltre al fascio che attraversa il campione (fascio campione) viene creato un secondo fascio (fascio di riferimento). Il secondo schema a blocchi di fig. 1 si riferisce ad uno spettrofotometro biraggio a rapporto di registrazione: gli effetti delle variazioni di emissione della sorgente o di "responsivity" del rivelatore vengono eliminati nel rapporto tra i due fasci.

Il sistema biraggio può essere anche ottenuto mediante un "beam splitter" ed un rivelatore ausiliario (fig. 1c). L'elettronica a valle dei due rivelatori esegue poi il

rapporto tra i due segnali. In questo caso tuttavia il risultato della misura può ancora variare a causa di fluttuazioni di “responsivity” di uno dei due rivelatori.

Opportuni accessori degli spettrofotometri commerciali consentono al fascio riflesso (anziché trasmesso) dal campione di colpire la finestra sensibile del rivelatore. In tali condizioni lo strumento registrerà la curva di riflettanza  $R(\lambda)$ .

L'accuratezza delle misure spettrofotometriche dipende da tre caratteristiche strumentali che verranno di seguito esaminate:

- l'accuratezza in lunghezza d'onda;
- la purezza spettrale (che dipende a sua volta dal passabanda e dall'eventuale presenza di luce diffusa);
- l'accuratezza fotometrica (o linearità fotometrica visto che viene comunque fissato il 100% della scala di trasmissione o riflessione).

Parallelamente alla trattazione teorica in questo lavoro verranno forniti i risultati sperimentali ottenuti utilizzando degli spettrofotometri commerciali negli intervalli ultravioletto e visibile, considerando in particolare il Perkin-Elmer mod. 330 in dotazione al Laboratorio Prove Ottiche della Stazione Sperimentale del Vetro.

## **2. Accuratezza in lunghezza d'onda**

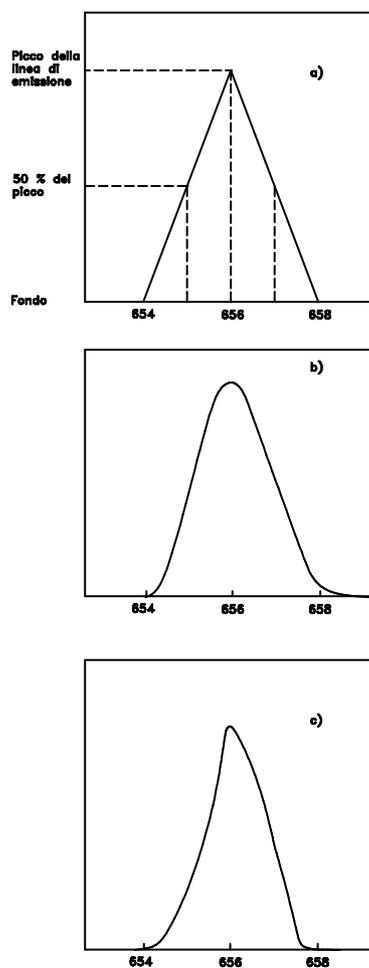
Lo spostamento in lunghezza d'onda di uno spettrofotometro può essere dovuto [2]:

- alla funzione in energia alla fenditura di uscita del monocromatore (se tale funzione non è perfettamente simmetrica);
- al monocromatore;
- alla funzione di trasferimento dello spettrofotometro.

### **2.1 Energia alla fenditura di uscita del monocromatore**

La radiazione incidente sul campione non è perfettamente monocromatica ma contiene un intervallo di lunghezze d'onda che dipende dall'ampiezza della fenditura di uscita del monocromatore e la funzione energia in corrispondenza a tale fenditura può essere evidenziata utilizzando una sorgente che emetta una o più righe spettrali nell'intervallo di interesse (es. intervallo visibile nel caso di misure fotometriche o colorimetriche). Idealmente tale funzione dovrebbe avere un andamento di tipo triangolare come evidenziato in fig. 2a: la larghezza di banda spettrale viene convenzionalmente misurata a metà altezza.

Le figg. 2b e c mostrano la forma delle bande registrate rispettivamente nel caso di spettrofotometri Perkin-Elmer Lambda 19 e mod. 330 in corrispondenza di un passabanda di 2 nm. Mentre nel primo caso si ha simmetria della banda nel secondo la banda è asimmetrica.



**Fig. 2** Passabanda ideale **(a)** e realmente ottenuto con uno spettrofotmetro Perkin-Elmer Lambda 9 **(b)** e mod. 330 **(c)**. La scala delle ordinate è in unità arbitrarie. Le linee tratteggiate in **(a)** consentono di ottenere l'effettiva larghezza di banda spettrale.

## 2.2 Monocromatore

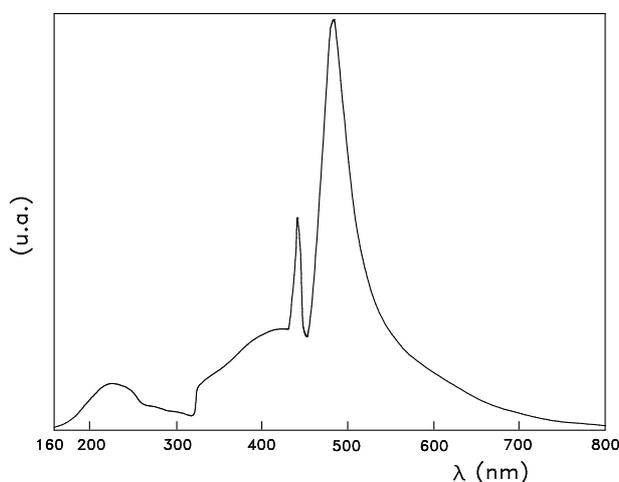
I vecchi monocromatori a prisma richiedevano delle complicate camme di precisione per fornire una scala di lunghezza d'onda approssimativamente lineare. Opportune tarature dovevano essere effettuate periodicamente per correggere i

valori di  $\lambda$  riportati sulle scale delle ascisse. Gli spettrofotometri commerciali odierni presentano dei reticoli di diffrazione olografici come elementi disperdenti per cui essi possono causare uno spostamento in lunghezza d'onda tutt'al più di tipo lineare in funzione di  $\lambda$ . Tenendo conto che gli spettrofotometri di più recente costruzione tarano automaticamente la scala delle lunghezze d'onda utilizzando generalmente la riga a 656.1 nm della lampada al deuterio, è evidente che problemi di scarsa taratura dovuti al monocromatore non si dovrebbero avere nell'intervallo visibile ma al più nell'ultravioletto e nel primo infrarosso.

### 2.3 Funzione di trasferimento di uno spettrofotometro

Considerando lo schema a blocchi di uno spettrofotometro monoraggio (fig. 1a), indicando con  $S(\lambda)$  lo spettro di emissione della sorgente,  $M(\lambda)$  l'efficienza del monocromatore e  $s(\lambda)$  la "responsivity" del rivelatore, il segnale di uscita  $U(\lambda)$  del rivelatore che viene elaborato dall'elettronica ad esso associata risulta:

$$U(\lambda) = s(\lambda) M(\lambda) S(\lambda) \quad (1)$$



**Fig. 3** Funzione di trasferimento dello spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 nell'intervallo UV-visibile (lampada al deuterio: intervallo 160-320 nm; lampada al tungsteno: 320-800 nm).

Tra i vari fattori moltiplicativi nella precedente relazione vi saranno inoltre riflettanze  $R(\lambda)$  di specchi di deflessione e trasmittanze  $T(\lambda)$  dei filtri inseriti nello schema ottico. Nell'eq. (1)  $s(\lambda)$ ,  $M(\lambda)$  ed  $S(\lambda)$  vengono considerate soltanto come curve relative in unità arbitrarie.

La funzione di trasferimento viene direttamente registrata nel caso di uno spettrofotometro monoraggio mentre può essere ottenuta facendo una scansione a raggio singolo nel caso di uno strumento biraggio. La funzione  $U(\lambda)$  consente una prima verifica del buon funzionamento di uno spettrofotometro. Grazie ad essa si può controllare che l'energia sia sufficiente in tutto l'intervallo esaminato.

A titolo di esempio la fig. 3 mostra la funzione di trasferimento registrata con lo spettrofotometro Perkin-Elmer 330: si può notare che l'energia ad 800 nm è molto bassa (basso rapporto segnale-rumore) e tuttavia è sufficiente nell'intervallo visibile (380-780 nm).

#### 2.4 Spostamento della scala in lunghezza d'onda dovuto all'effetto combinato tra la funzione energia alla fenditura di uscita del monocromatore e la funzione di trasferimento dello spettrofotometro

Il fatto che la funzione di trasferimento non sia costante al variare di  $\lambda$  e che il passabanda non abbia forma simmetrica può causare una scarsa taratura in lunghezza d'onda dello spettrofotometro.

Dette:

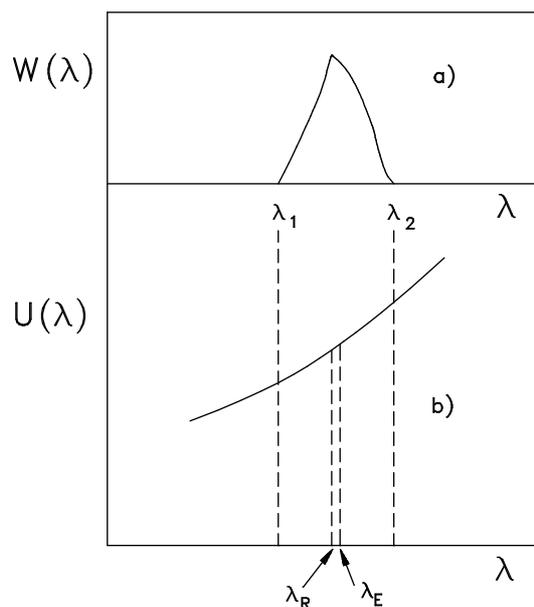
- $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  le lunghezze d'onda che individuano l'intervallo spettrale di energie disponibili;
- $\lambda_R$  la media aritmetica  $(\lambda_1 + \lambda_2)/2$  che corrisponde alla lunghezza d'onda registrata dallo spettrofotometro;
- $\lambda_E$  la lunghezza d'onda effettiva, corrispondente alla media pesata tra le energie disponibili;

si ottiene:

$$\lambda_E = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda U(\lambda) W(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} U(\lambda) W(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

dove  $U(\lambda)$  è la funzione di trasferimento e  $W(\lambda)$  è l'energia alla fenditura di uscita del rivelatore. Nel caso ideale  $U(\lambda)$  e  $W(\lambda)$  sono costanti e dall'eq. (2) si ottiene  $\lambda_E = (\lambda_1 + \lambda_2)/2 = \lambda_R$ . In generale  $\lambda_E$  e  $\lambda_R$  saranno diverse tra loro e la differenza  $\lambda_E - \lambda_R$  rappresenta lo spostamento in lunghezza d'onda che può essere determinato dopo aver calcolato  $\lambda_E$  e  $\lambda_R$  separatamente.

La fig. 4 evidenzia come la lunghezza d'onda registrata dallo spettrofotometro Perkin-Elmer 330 sia diversa da quella effettiva. Da considerazioni teoriche e misure sperimentali risulta che utilizzando un passabanda di 2 nm lo spostamento  $\lambda_E - \lambda_R$  per questo spettrofotometro nell'intervallo visibile è dell'ordine di  $\pm 1/4$  nm se si escludono le lunghezze d'onda comprese nell'intervallo 430÷450 nm dove la funzione di trasferimento ha un picco molto pronunciato.



**Fig. 4** Energia alla fenditura di uscita del monocromatore **(a)** e particolare della funzione di trasferimento **(b)** per evidenziare lo spostamento in lunghezza d'onda dovuto al loro effetto combinato ( $\lambda_R$ : lunghezza d'onda registrata dallo spettrofotometro;  $\lambda_E$ : lunghezza d'onda effettiva;  $\lambda_2 - \lambda_1$ : regione spettrale isolata dal monocromatore).

## 2.5 Standard per il controllo della calibrazione in lunghezza d'onda

Vetri o soluzioni assorbenti non consentono di utilizzare metodi diretti per effettuare delle prove di taratura su uno spettrofotometro: le loro caratteristiche peculiari devono essere determinate mediante uno strumento di classe superiore rispetto a quello in esame.

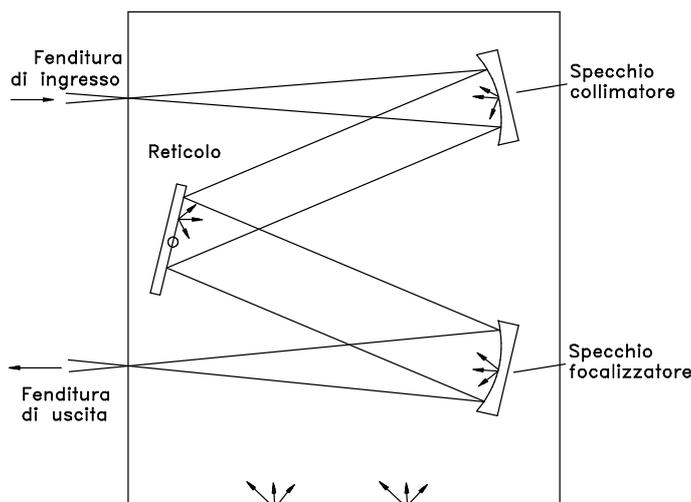
Per determinare lo spostamento globale della lunghezza d'onda dovuto alle cause precedentemente elencate possono essere utilizzati degli standard prodotti da istituti metrologici. Si possono infatti eseguire misure di trasmittanza spettrale su un vetro o una soluzione avente bande di assorbimento centrate a lunghezze d'onda certificate dall'istituto metrologico che ha realizzato lo standard.

La tabella I riporta ad es. i risultati dei controlli mensili effettuati negli ultimi anni sullo spettrofotometro Perkin-Elmer 330 mediante il vetro al didimio NBS SRM 2010a [3] del National Institute of Standards and Technology, NIST.

### 3. Luce diffusa

In spettrofotometria viene definita luce diffusa ("*stray light*" o "*stray radiation*") la radiazione che colpisce il rivelatore senza passare attraverso il campione oppure che attraversa il campione presentando tuttavia una lunghezza d'onda diversa da quella contenuta nel passabanda del monocromatore.

La maggior parte della luce diffusa proviene dal monocromatore (fig. 5): sorgenti di luce diffusa possono essere lo specchio di collimazione, il reticolo, lo specchio di focalizzazione. Le pareti interne del monocromatore possono inoltre causare luce diffusa a causa delle armoniche di ordine superiore rispetto alla lunghezza d'onda selezionata, generate dal reticolo di diffrazione.



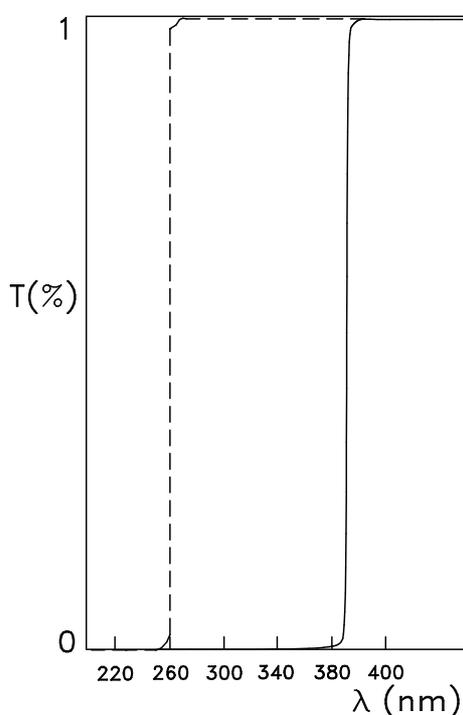
**Fig. 5** Monocromatore a reticolo di diffrazione. Sono evidenziate le potenziali sorgenti di luce diffusa.

Affinché la radiazione diffusa sia di entità trascurabile è necessario che siano soddisfatti i seguenti requisiti:

- l'interno dello spettrofotometro sia dipinto di nero;
- lo strumento sia ermeticamente chiuso;
- esistano schermi o comparti che separino la sorgente luminosa dagli altri componenti il sistema ottico dello spettrofotometro;

- siano utilizzati reticoli di diffrazione olografici;
- gli specchi siano rivestiti con film protettivi;
- filtri opportuni rimuovano la radiazione diffusa di ordine superiore.

L'American Society for Testing and Materials, ASTM ha stabilito la procedura per la valutazione della "stray light" negli spettrofotometri [4]. Viene utilizzato uno standard avente trasmittanza teoricamente nulla in corrispondenza della lunghezza d'onda per la quale deve essere misurata la luce diffusa e che presenta trasmittanza elevata alle  $\lambda$  che generano la luce diffusa (una maggior trasmittanza del campione corrisponde ad una maggior "stray light" prodotta).



**Fig. 6** Controllo della "stray light" seguendo la procedura stabilita dalla norma ASTM E387-72 (..... : NaI,---- : NaNO<sub>2</sub>).

La norma ASTM consiglia di eseguire una registrazione in trasmissione a 220 nm utilizzando una soluzione opportuna di NaI (10 g/l contenuta in una cella di larghezza 10 mm). A tale lunghezza d'onda la soluzione impiegata ha una trasmittanza inferiore a  $10^{-10}$  mentre quest'ultima diventa molto elevata per lunghezze d'onda superiori a 260 nm.

La stessa norma considera inoltre una soluzione di  $\text{NaNO}_2$  (50 g/l in una cella di 10 mm) e raccomanda di registrarne la trasmittanza ad una lunghezza d'onda di 340 nm. A tale  $\lambda$  la lampada al tungsteno ha energia molto bassa (per cui la stray light ha un'influenza maggiore) e la soluzione di  $\text{NaNO}_2$  ha trasmittanza nulla mentre presenta una trasmittanza elevata per  $\lambda > 390$  nm.

La fig. 6 riporta gli andamenti ottenuti con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 applicando la norma: la scala delle ordinate è 0-1% e le trasmittanze registrate delle soluzioni di ioduro di sodio e nitrito di sodio sono rigorosamente nulle in intervalli di lunghezza d'onda contenenti rispettivamente 220 e 340 nm.

#### 4. Accuratezza fotometrica di uno spettrofotometro

Gli errori di misura del rivelatore di uno spettrofotometro possono essere dovuti a:

- non linearità (il controllo può essere effettuato mediante uno dei metodi dell'addizione luminosa o mediante filtri grigi tarati);
- uso prolungato (dipende dal tipo di rivelatore: più probabile per i fotomoltiplicatori che per le celle fotovoltaiche al silicio);
- deriva dello zero (sono richiesti controlli periodici);
- non uniformità della responsività della finestra sensibile del rivelatore (l'area colpita dal fascio luminoso deve essere la stessa durante la registrazione della linea di base e la misura sul campione);
- effetti di polarizzazione della radiazione incidente nel caso di misure in incidenza non normale al campione (tali effetti dipendono dalla geometria del sistema di irraggiamento e possono essere neutralizzati mediante metodi di depolarizzazione o utilizzando luce completamente polarizzata);
- effetti dei campi magnetici se il rivelatore non è protetto magneticamente (i fotomoltiplicatori sono particolarmente sensibili a tali effetti e l'influenza dipende dall'orientazione relativa campo-rivelatore).

Le prestazioni del rivelatore di uno spettrofotometro dovrebbero soddisfare ai requisiti stabiliti in [5]. La sua accuratezza fotometrica può essere verificata con procedure diverse che devono soddisfare a dei requisiti essenziali affinché possano essere impiegate in modo diffuso dai costruttori e utilizzatori di spettrofotometri [6].

Se uno spettrofotometro è soggetto ad errori di non linearità questi possono essere eliminati applicando una correzione  $\Delta T$  che converta la trasmittanza misurata  $T'$  nel valore

$$T = T' + \Delta T \quad (3)$$

L'eventuale errore sistematico  $\Delta T$  nella misura di uno spettrofotometro, può essere rimosso dal valore misurato solo se ne viene valutata l'entità per via sperimentale o teorica e se la causa che l'ha generato ha un peso preponderante rispetto ad altri fattori che possono alterare il risultato finale (scarsa taratura in lunghezza d'onda, dipendenza della trasmittanza o riflettanza del campione dalla temperatura, ecc.).

#### 4.1 Metodi dell'addizione luminosa

Metodi semplici e nello stesso tempo accurati per determinare la correzione  $\Delta T$  sono i metodi dell'addizione luminosa, basati sul fatto che un sistema lineare che fornisce le letture  $I(A)$  e  $I(B)$  per i flussi luminosi  $A$  e  $B$  darà una lettura  $I(A + B) = I(A) + I(B)$  quando i due flussi vengono sommati in modo incoerente. Il sistema non è lineare e deve essere applicata una correzione  $\Delta T$  se il rapporto

$$1 + \sigma(A, B) = I(A + B) / [I(A) + I(B)] \quad (4)$$

non è uguale all'unità. La procedura per determinare  $\Delta T$  partendo dalla misura di  $\sigma$  è riportata in [7].

Fasci luminosi provenienti da due sorgenti diverse possono ad esempio attraversare alternativamente o simultaneamente la fenditura di uscita del monocromatore grazie ad opportuni specchi di deflessione. Tuttavia uno dei metodi dell'addizione luminosa di più pratica applicazione è la tecnica della doppia apertura [8], nel quale i due flussi sono quelli trasmessi da una coppia di aperture che possono essere aperte separatamente o in combinazione.

Il metodo della doppia apertura non era mai stato impiegato dagli utilizzatori di spettrofotometri commerciali mentre è in uso negli istituti metrologici da diverse decine di anni.

Tuttavia una ditta produttrice di spettrofotometri fornisce attualmente un accessorio [9] per il controllo della linearità fotometrica di alcuni suoi spettrofotometri basato su tale metodo. Tale accessorio è costituito da una lastrina metallica forata in modo opportuno che viene posta perpendicolarmente al fascio campione dello strumento. Si ottengono così quattro configurazioni che corrispondono ad altrettanti "campioni fotometrici":

- 100% (il fascio campione non viene intercettato);
- 50% (viene intercettata la parte superiore del fascio campione);
- 50% (viene intercettata la parte inferiore del fascio campione);
- 0% (tutto il fascio campione viene intercettato).

Poiché in una misura diretta in trasmissione le due parti superiore e inferiore del fascio luminoso possono colpire punti della finestra del rivelatore con diversa responsività, l'effettivo controllo della linearità fotometrica dello spettrofotometro mediante tale accessorio può essere effettuato soltanto se lo strumento è dotato di sfera integrante [10].

#### **4.2 Standard per il controllo della linearità fotometrica**

Campioni di trasmittanza nota (standard) dovrebbero risultare ideali per le prove di linearità fotometrica dello spettrofotometro. Essi dovrebbero essere inseriti nel cammino ottico dopo aver imposto il valore 100% in assenza del campione. Il risultato della misura viene poi confrontato con il valore noto.

Tali campioni dovrebbero soddisfare ai seguenti requisiti [11]:

- essere trasparenti nell'intervallo spettrale di interesse;
- avere una trasmittanza indipendente dalla lunghezza d'onda (neutralità ottica);
- non avere effetti interferenziali;
- non essere fluorescenti;
- essere stabili, omogenei e liberi da tensioni;
- devono essere facili da realizzare con le normali tecniche dei laboratori ottici;
- si devono poter utilizzare in modo semplice con gli spettrofotometri commerciali;
- devono essere facilmente reperibili e relativamente poco costosi.

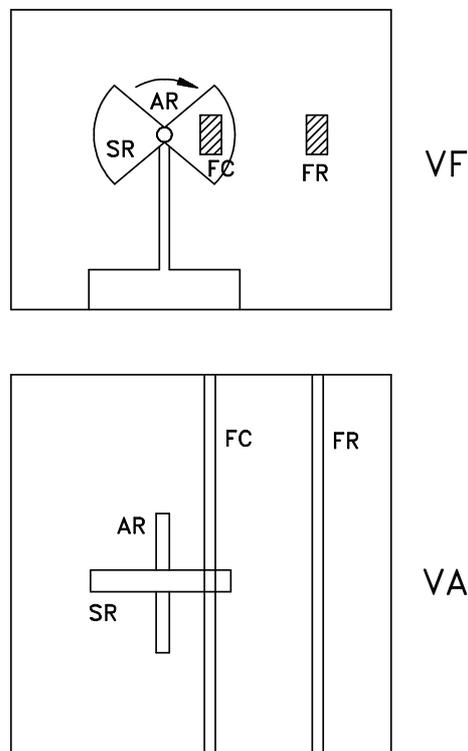
I materiali utilizzabili per realizzare degli standard possono essere delle lastre di vetro grigio, lastre di quarzo con depositi superficiali riflettenti, liquidi con colorazione grigia di varia intensità, griglie, settori rotanti, ecc.

Per quanto riguarda i filtri di vetro a diversi livelli di assorbimento i principali inconvenienti sono la non eccezionale neutralità ottica e l'impossibilità di mantenere una trasmittanza costante e sufficientemente elevata nell'intervallo ultravioletto. Il NIST ha tuttavia realizzato degli standard costituiti da lastre di vetro grigio omogenee e a facce piane e parallele i cui valori di trasmittanza sono dell'ordine del 10, 20 e 30% certificati ad alcune lunghezze d'onda [11]. A titolo di esempio la tabella II riporta i risultati del controllo periodico della calibrazione in linearità fotometrica sullo spettrofotometro Perkin-Elmer 330 utilizzando tali standard.

Film riflettenti depositati su lastre di vetro o di quarzo possono causare riflessioni multiple tra il campione e la finestra sensibile del rivelatore di entità tale da alterare il risultato della prova. Questo fenomeno si è riscontrato in alcuni spettrofotometri aventi un solo rivelatore posizionato in vicinanza del campione.

La tabella III riporta il confronto di risultati tra il Perkin-Elmer 330 (spettrofotometro a due rivelatori e con una serie di specchi di deflessione tra campione e rivelatore) e uno spettrofotometro Shimadzu UV 160A (ad un solo rivelatore): mentre si ha un notevole accordo tra i due strumenti nel caso della lastra non trattata, lo spettrofotometro Shimadzu registra una trasmittanza spettrale notevolmente più elevata nel caso di una lastra riflettente.

Il problema è stato risolto da Verrill [12] che ha rivalutato l'uso di standard realizzati mediante evaporazione di metallo su quarzo proponendo un sistema in cui lo standard può essere ruotato e la lettura effettuata a diversi angoli di incidenza prossimi a quella normale in modo di eliminare l'effetto delle riflessioni multiple.



**Fig. 7** Scomparto portacampioni dello spettrofotometro con il "chopper" inserito (VF: vista di fronte, VA: vista dall'alto, FC: fascio campione, FR: fascio di riferimento, SR: settore rotante, AR: asse di rotazione).

Vari tipi di barriere (setacci, griglie, reti, ecc.) possono essere utilizzati come possibili standard di trasmittanza. È tuttavia impossibile calcolare la trasmittanza delle barriere dalle sole condizioni geometriche: la trasmittanza effettiva è anche

influenzata da fenomeni di diffrazione della luce per cui essa può differire dal rapporto area aperta/area totale. La tabella IV mostra a titolo di esempio i risultati ottenuti mediante tre retini le cui trasmittanze non sono certificate. Tuttavia il test consente di verificare che non ci siano dipendenze della linearità fotometrica dalla lunghezza d'onda.

Alternativamente possono essere utilizzati dei settori rotanti intercambiabili ad area nota (metodo del "chopper"). I settori rotanti non attenuano il flusso di luce, essi lo lasciano passare integralmente per una parte del periodo e lo interrompono per la restante parte. Tali settori vanno utilizzati solo se non interferiscono con il chopper dello strumento e se il rivelatore non ha una risposta troppo rapida.

La fig. 7 mostra il sistema a dischi rotanti inserito nel comparto portacampioni dello spettrofotometro in modo tale da intercettare il fascio luminoso simulando un campione a trasmittanza spettrale costante. La tabella V mostra i risultati ottenuti con il Perkin-Elmer 330 con una serie di settori aventi un rapporto area vuota/area totale corrispondente ad una trasmittanza del 33.3, 50 e 66.6%.

### 4.3 Applicazione delle leggi di Bouguer-Lambert e di Beer

Alcuni laboratori sfruttano la legge di Bouguer-Lambert (cammino ottico) o di Beer (concentrazione) controllando la linearità fotometrica mediante provini di vetro grigio ottenuti dallo stesso campione, lucidati a facce piane e parallele ma di diverso spessore oppure soluzioni assorbenti con sufficiente neutralità ottica aventi diverse concentrazioni e contenute in celle aventi le stesse dimensioni geometriche. Tuttavia la verifica che tali leggi siano soddisfatte rappresenta soltanto una condizione necessaria ma non sufficiente. Supponiamo infatti che la relazione tra la lettura in trasmittanza  $T'$  e la trasmittanza vera  $T$  non sia lineare ma si abbia una dipendenza esponenziale:

$$T' = T^a \quad (5)$$

da cui segue

$$\log T' = a \log T \quad (6)$$

e

$$A' = -\log T' = -a \log T = a A \quad (7)$$

per cui tutte le assorbanze saranno perturbate dallo stesso fattore moltiplicativo. La relazione

$$A = A_1 l c / (l_1 c_1) \quad (8)$$

ottenuta dalle leggi di Bouguer-Lambert e di Beer sarà quindi valida sia con tali letture (eseguite con spessori o concentrazioni diverse) sia con le vere assorbanze.

Molte celle fotoelettriche danno una trasmittanza misurata che soddisfa all'equazione (5) con  $a \neq 1$  e i test secondo le leggi di Bouguer-Lambert e di Beer non possono distinguere tali rivelatori da quelli che sono realmente lineari.

## 5. Cause di errore in uno spettrofotometro dovute al campione

Le curve di trasmissione o di riflessione registrate da uno spettrofotometro su campioni che presentano una notevole selettività spettrale nell'intervallo di lunghezze d'onda considerato dipendono dal passabanda utilizzato dallo strumento [2]. Di conseguenza anche i parametri fotometrici o colorimetrici ottenuti per integrazione delle curve registrate risentono di tale dipendenza. In questi casi è necessario utilizzare il passabanda più stretto consentito dallo strumento che tuttavia permetta di avere un sufficiente rapporto segnale/rumore.

Campioni trasparenti spessi (es. lastre di spessore superiore a 1 cm) possono modificare il cammino ottico del fascio dello spettrofotometro rispetto alla situazione che si ha durante la registrazione della linea di base (assenza del campione) e perciò il fascio campione durante le due fasi della misura può colpire aree della finestra sensibile del rivelatore aventi diversa responsività. Un'analogia causa d'errore si ha se il campione presenta due superfici formanti un angolo di cuneo (mancanza di parallelismo) che deviano il fascio trasmesso (riflesso).

Nel caso di misure di riflessione su lastre trasparenti, il fascio riflesso dalla seconda superficie è spostato lateralmente rispetto al fascio di prima superficie causando un errore sistematico di misura se non viene utilizzato uno standard di riflettanza opportuno [14].

Le misure di trasmissione su campioni riflettenti (es. lastre con deposito superficiale avente indice di rifrazione maggiore del substrato) possono presentare un errore sistematico dovuto a riflessioni multiple tra campione e rivelatore (par. 4.2).

Nel caso di materiali diffondenti (o con una componente diffusa non trascurabile), tutto il fascio trasmesso o riflesso deve contribuire, e con uguale peso, alla lettura fornita dal rivelatore. Per misure di trasmittanza o riflettanza globale (regolare + diffusa) nei normali laboratori di ricerca o industriali vengono impiegati spettrofotometri aventi come accessorio una sfera integrante. Le misure devono essere effettuate utilizzando uno standard con proprietà (livello di trasmittanza o riflettanza e rapporto tra componente diretta e componente diffusa) analoghe a quelle del campione [15]. La sfera integrante deve avere una porta campione sufficientemente larga da poter raccogliere tutto il fascio trasmesso o

riflesso. In [16] viene descritta una procedura di correzione basata su misure complementari mediante un fotometro a sfera integrante di grande diametro che possiede una porta di grandi dimensioni nel caso in cui il campione diffonda ad angoli così elevati da causare una misura sottostimata da parte dello spettrofotometro.

## **6. Conclusioni**

Metodi diretti possono essere utilizzati periodicamente per controllare la taratura in lunghezza d'onda (utilizzando le righe spettrali emesse da una sorgente opportuna) e la linearità fotometrica ( ad es. con il metodo della doppia apertura) degli spettrofotometri. Tuttavia vengono più comunemente impiegati opportuni standard preparati da istituti metrologici:

- vetri o liquidi contenuti in opportune celle aventi bande di assorbimento centrate a lunghezze d'onda note;
- lastre di vetro grigio aventi alcuni valori di trasmittanza spettrale certificati ad alcune lunghezze d'onda nell'intervallo di interesse.

La verifica del buon funzionamento di uno spettrofotometro può anche essere effettuata utilizzando campioni che sono stati precedentemente misurati mediante uno spettrofotometro di classe superiore oppure grazie a confronti interlaboratorio che coinvolgono strumenti di diversa concezione (schemi ottici e rivelatori diversi).

**Tabella I** Controllo della taratura in lunghezza d'onda dello spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 mediante lo standard NBS SRM2010a.

Data	Lunghezze d'onda certificate [nm]		
	440.8	529.4	748.6
22/2/94	441	529	748
24/3	441	529	748
22/4	441	529	748
25/5	440	528	747
27/6	440	529	748
27/7	440	529	747
29/8	440	528	747
28/9	440	528	747
27/10	440	528	747
28/11	441	529	747
29/12	441	529	747
27/1/95	441	530	749
28/2	440	529	748
30/3	440	528	747
4/5	440	528	747
7/6	440	528	747
8/7	440	528	747
9/8	440	528	747
11/9	440	528	747
10/10	441	528	747
13/11	441	529	748
13/12	440	528	747
15/1/96	439	529	747
15/2	441	529	747
15/3	441	528	748
15/4	440	529	749
15/5	440	528	747

**Tabella II** Controllo in linearità fotometrica eseguito sullo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 mediante i tre standard NBS SRM930D.

Data	Valori percentuali certificati ( $\lambda=546.1$ nm)		
	<b>9.77</b>	<b>19.39</b>	<b>30.23</b>
1/3/94	9.7	19.3	30.2
24/3	9.7	19.3	30.2
22/4	9.7	19.3	30.2
25/5	9.8	19.4	30.3
27/6	9.75	19.4	30.3
27/7	9.8	19.4	30.3
29/8	9.7	19.3	30.2
28/9	9.8	19.3	30.2
27/10	9.7	19.3	30.2
28/11	9.7	19.3	30.2
29/12	9.8	19.4	30.3
27/1/95	9.8	19.4	30.2
28/2	9.7	19.2	30.1
30/3	9.6	19.2	29.9
4/5	9.7	19.25	30.1
7/6	9.7	19.2	30.2
8/7	9.6	19.2	30.1
9/8	9.7	19.3	30.2
11/9	9.8	19.4	30.3
10/10	9.8	19.2	30.3
13/11	9.7	19.5	30.3
13/12	9.8	19.4	30.3
15/1/96	9.6	19.2	30.3
15/2	9.8	19.4	30.3
15/3	9.8	19.3	30.2
15/4	9.8	19.4	30.2
15/5	9.8	19.4	30.3

**Tabella III** Confronto di misure di trasmittanza tra spettrofotometri aventi uno o due rivelatori.

Lastra verde non trattata

$\lambda$ [nm]	Shimadzu UV 160A	Perkin-Elmer mod. 330
414	73.4	73.2
445	75.0	74.7
468	79.6	79.4
490	80.4	80.3
509	80.5	80.3
530	79.7	79.6
552	78.8	78.8
570	76.8	76.8
590	73.2	73.2
612	69.9	70.0
632	66.3	66.3
654	62.2	62.3
676	58.7	58.8
698	55.0	55.1
722	50.0	50.5
750	45.0	45.2
780	40.1	40.2

Lastra riflettente

$\lambda$ [nm]	Shimadzu UV 160A	Perkin-Elmer mod. 330
414	41.6	37.3
445	43.4	39.1
468	45.0	40.6
490	46.4	42.0
509	47.7	43.2
530	49.3	44.8
552	51.2	46.8
570	52.4	48.0
590	53.4	49.1
612	54.3	50.1
632	54.9	50.7
654	55.4	51.3
676	56.0	51.8
698	56.5	52.4
722	57.5	53.3
750	59.1	55.1
780	61.0	57.1

**Tabella IV** Misure di trasmittanza eseguite con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 su una serie di retini non calibrati.

Retino A					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	37.0	36.8	36.8	36.9	36.6

Retino B					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	66.5	66.6	66.7	66.7	66.7

Retino C					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	71.8	71.7	71.6	72.8*	72.5*

\* Discontinuità della linea a circa 605 nm (altezza del gradino pari all'1.2%)

**Tabella V** Misure di trasmittanza eseguite con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 su una serie di settori rotanti.

"Chopper" 33.3%					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	33.3	32.8	32.8	33.0	33.0

"Chopper" 50%					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	50.1	49.9	49.8	49.8	50.1

"Chopper" 66.6%					
Lunghezza d'onda (nm)	400	500	600	700	800
Valore registrato (%)	66.1	66.2	66.3	66.0	66.2

## Bibliografia

- [1] Pubblicazione CIE N° 38 (1977), "Radiometric and photometric characteristics of materials and their measurements", Commission Internationale de l'Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [2] P. Polato, P. Segato, "Calibrazioni in lunghezza d'onda e linearità fotometrica degli spettrofotometri in dotazione alla Stazione Sperimentale del Vetro", *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, **5** (1987) pp. 223-231.
- [3] K. L. Eckerle, S. Chang, J. J. Hsia, "Calibration in 1976 and 1983 of didimium glass filters issued as NBS standard reference materials", *Color research and application* **10** (1985) 1 pp. 32-37.
- [4] Norma ASTM E387-72, "Standard method of estimating stray radiant energy", American Society for Testing and Materials, Filadelfia, Pa., USA, 1972.

- [5] Pubblicazione CIE N° 69 (1987) “Methods of characterizing illuminance meters and luminance meters: performance, characteristics and specifications”, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [6] R. C. Hawes, “Technique for Measuring Photometric Accuracy”, *Applied Optics* **10** (1971) 6 pp. 1246-1253
- [7] K. D. Mielenz, “Physical Parameters in High-Accuracy Spectrophotometry”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, Vol. **76A**, No. September-October 1972.
- [8] F. J. J. Clarke, “High accuracy spectrophotometry of three filters”, National Physical Laboratory, Report No. 3042 (1968), Teddington, Inghilterra.
- [9] Varian Double Aperture Accessory, P/N 10056000, Varian Instruments, Zurigo, Svizzera.
- [10] J. A. Jacquez, H. P. Kuppenheim, “Theory of the integrating sphere”, 45 (1955) 6 pp. 460-470.
- [11] NBS Special Publication 260-51 (1975), “Glass filters as a standard reference material for spectrophotometry - selection, preparation, certification, use SRM 930”, National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA.
- [12] J. Verrill, “A re-evaluation of metal film on silica neutral density filters”, UV Spectrometry Group Bulletin, Number Eleven (1983), National Physical Laboratory, Teddington, Inghilterra.
- [13] A. Reule, “Testing spectrophotometer linearity”, *Applied Optics*, **7** (1968) 6 pp. 1023-1028.
- [14] P. Polato, F. Geotti-Bianchini, “Error monitoring in the measurements of the spectral specular reflectance of transparent samples”, *Optik* **63** (1983) 3 pp. 239-246.
- [15] P. Polato, G. Bonicatto, “Reflectance measurements on coated architectural glasses using commercial spectrophotometers with integrating spheres accessories”, *Glass Technology* **28** (1987) 4 pp. 180-185.
- [16] E. Krochmann, J. Krochmann, “On the measurement of photometric characteristics of diffusing materials”, CIE 20th Session: Physical Measurements of Light and Radiation, 1983, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.

# **Errori sistematici e precauzioni nelle misure con fotometri a sfera integrante**

**Pietro Polato**

**stazione sperimentale del vetro**

Via Briati 10, 30141 Murano-Venezia

**Riassunto** - I parametri che consentono una caratterizzazione completa del comportamento luminoso di un materiale sono la riflessione luminosa e l'eventuale trasmissione luminosa (se il materiale non è opaco) per irraggiamento collimato in incidenza normale o angolare e per irraggiamento emisferico isotropo. Tali parametri possono essere determinati mediante fotometri a sfera integrante aventi configurazioni diverse.

Le cause di errore sistematico in queste misure fotometriche possono essere dovute a un non idoneo funzionamento del sistema di illuminazione o di rivelazione e alla cattiva geometria della sfera integrante. Tuttavia opportune precauzioni consentono di ridurre gli effetti di tali perturbazioni sui valori finali dei parametri luminosi misurati.

## **1. Introduzione**

I fotometri sono strumenti che consentono la valutazione dei parametri luminosi (generalmente trasmittanza e riflettanza) dei materiali.

Poiché gli oggetti che ci circondano vengono esaminati in innumerevoli modi diversi di illuminazione e osservazione esistono fotometri con schemi ottici notevolmente diversi tra loro. Un fotometro che illumina in modo diffuso e che misura la luce riflessa dalla superficie del campione in direzione normale alla superficie stessa riproduce le condizioni di un campione in posizione orizzontale, illuminato da un cielo uniforme e osservato dalla parte superiore in posizione perpendicolare ad esso. Per la legge di reciprocità di Helmholtz questa configurazione è equivalente ad illuminare in incidenza normale con una radiazione collimata e raccogliere la luce riflessa mediante una sfera integrante.

Tuttavia mentre l'illuminamento naturale o artificiale di un ambiente presenta variazioni spaziali e temporali, tali strumenti utilizzano condizioni costanti e uniformi (es. irraggiamento emisferico isotropo) per consentire una maggior riproducibilità delle misure eseguite con lo stesso strumento o con fotometri aventi lo stesso schema ottico.

La norma CIE N° 38 della Commission Internationale de l'Eclairage afferma che gli strumenti commercialmente disponibili per misure fotometriche sono soggetti ad errore sistematico e che pertanto forniscono dei valori riflettometrici piuttosto che riflettanze (o trasmittanze) [1]. Possibili cause di errori sistematici

possono essere la conicità del fascio luminoso incidente sul campione, la geometria non ideale della sfera integrante (porte di dimensioni non trascurabili, selettività e non uniformità del rivestimento, presenza di schermi, ecc.) e un comportamento non idoneo del rivelatore.

Per ragioni di semplicità in questo lavoro si utilizzeranno tuttavia i termini riflettanza e trasmittanza. Parallelamente alla trattazione teorica degli errori sistematici verranno forniti dei risultati sperimentali ottenuti utilizzando una sfera integrante Labsphere, 50 cm di diametro, in dotazione al Laboratorio Prove Ottiche della Stazione Sperimentale del Vetro (SSV).

## 2. Parametri luminosi

Le normative relative alle lastre per edilizia caratterizzano il comportamento luminoso di una vetrata mediante la sua trasmittanza luminosa,  $\tau_v$ , e la sua riflettanza luminosa,  $\rho_v$ , in corrispondenza ad un angolo di incidenza  $\theta = 0^\circ$  [2, 3]. Tali parametri possono essere ottenuti mediante integrazione della curva di trasmittanza o di riflettanza registrata con uno spettrofotometro in incidenza (quasi) normale. Così ad esempio la riflettanza luminosa viene determinata mediante la formula:

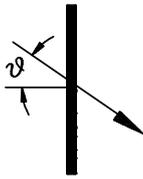
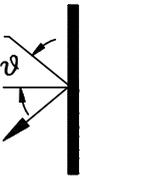
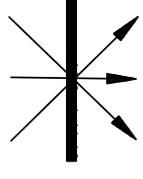
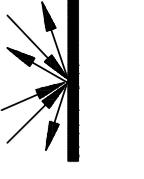
$$\rho_v = \frac{\int_{380}^{780} R(\lambda) S_\lambda V(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} S_\lambda V(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

dove  $R(\lambda)$  è la curva di riflettanza spettrale registrata nell'intervallo visibile (380÷780 nm),  $S_\lambda$  è lo spettro di emissione dell'illuminante  $D_{65}$  che simula la luce naturale e  $V(\lambda)$  è la funzione di efficienza luminosa fotopica che definisce l'osservatore standard per la fotometria [4]. L'integrale al denominatore è un fattore di normalizzazione:  $\rho_v = 1$  per  $R(\lambda) = \text{cost.} = 1$ .

Una formula analoga vale per la trasmissione se si sostituisce  $T(\lambda)$  al posto di  $R(\lambda)$  e  $\tau_v$  al posto di  $\rho_v$ .

Le normative ISO9050 [2] e CEN prEN410 [3] caratterizzano il comportamento luminoso delle vetrate mediante spettrofotometria in incidenza (quasi) normale. Tuttavia per valutare le prestazioni luminose delle lastre per edilizia in condizioni reali si deve tenere conto che la radiazione proveniente direttamente dal sole presenta un angolo di incidenza variabile e comunque diverso da  $0^\circ$  e che si ha un illuminamento proveniente dalla volta celeste. La caratterizzazione luminosa completa di una lastra prevede quindi la determinazione della sua trasmittanza e

riflettanza in funzione dell'angolo di incidenza  $\theta$  della radiazione solare diretta,  $\tau_v(\theta)$  e  $\rho_v(\theta)$  e sotto irraggiamento diffuso proveniente dal cielo,  $\tau_{v,dif}$  e  $\rho_{v,dif}$ . La situazione è schematizzata in Fig. 1.

	Trasmittanza	Riflettanza	
Incidenza angolare			$\tau_v(\vartheta)$ $\rho_v(\vartheta)$
Incidenza diffusa			$\tau_{v,dif}$ $\rho_{v,dif}$

**Fig. 1** Trasmittanza luminosa e riflettanza luminosa per irraggiamento collimato o emisferico.

I parametri luminosi per irraggiamento diffuso possono essere determinati mediante un'opportuna integrazione angolare dei corrispondenti parametri misurati con un irraggiamento collimato se è nota la distribuzione della luminanza del cielo.

Nel caso della riflettanza e di irraggiamento diffuso isotropo:

$$\rho_{v,dif} = \int_0^{2\pi} \rho_v(\theta) \sin(2\theta) d\theta \quad (2)$$

Una formula analoga vale per  $\tau_{v,dif}$  se  $\rho_v(\theta)$  viene sostituito da  $\tau_v(\theta)$ . La riflettanza e la trasmittanza luminosa corrispondenti ai vari angoli di incidenza non possono che essere misurate a passi angolari definiti e si deve eseguire

un'estrapolazione assumendo che  $\rho_V(\theta)$  e  $\tau_V(\theta)$  tendano rispettivamente a 1 e a 0 per  $\theta \rightarrow 90^\circ$ .

Le eq. (1) e (2) e le considerazioni sulle condizioni di illuminamento (collimato ad incidenza normale o angolare, emisferico) possono essere applicate a qualunque materiale, non solo al vetro. Inoltre nel caso più generale si possono considerare altri illuminanti (es. l'illuminante A [4]) per cui l'illuminante e le condizioni di illuminamento e di osservazione vanno specificate insieme al valore determinato per il parametro.

### 3. Fotometri a sfera integrante

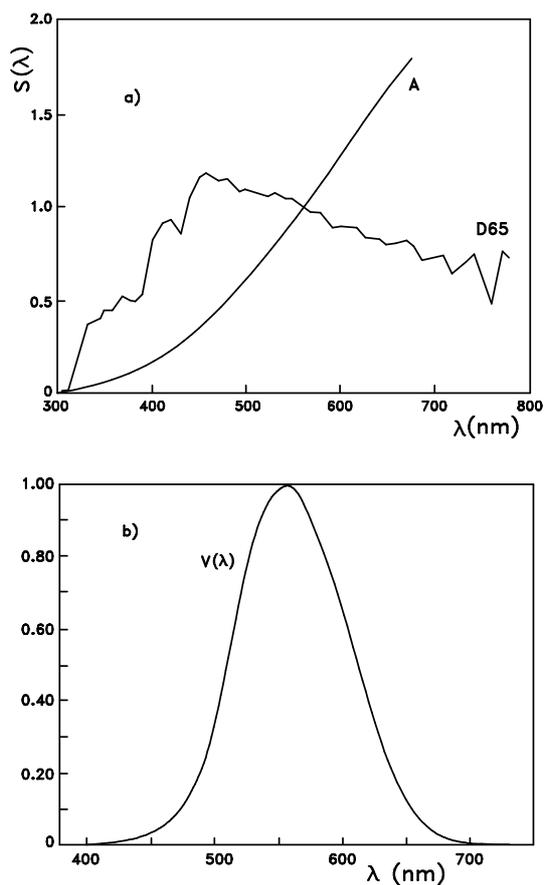
Un metodo alternativo per risolvere le eq. (1) e (2) è rappresentato dal metodo diretto che consiste nell'utilizzare uno strumento (fotometro) che dia il valore di  $\rho_V$  e  $\tau_V$  direttamente come risultato della misura. L'integrazione sulle lunghezze d'onda (ed eventualmente sugli angoli di incidenza) viene cioè eseguita direttamente dallo strumento contrariamente a quello che accade nel metodo spettrofotometrico.

I fotometri forniscono una lettura della riflessione e/o trasmissione luminosa sotto le condizioni di illuminamento (collimato o emisferico) e tipo di sorgente (illuminante A o D<sub>65</sub>, fig. 2a) richiesti. Inoltre davanti al rivelatore dello strumento deve essere inserito un filtro correttore secondo la funzione di efficienza luminosa fotopica (fig. 2b).

Per le misure dirette dei parametri luminosi dei materiali vengono utilizzati generalmente dei fotometri a sfera integrante. La sfera integrante è una cavità ricoperta internamente da un materiale altamente riflettente e diffondente. Essa deve necessariamente presentare almeno due porte: una dove va posizionato il campione (fig. 3) ed una dove è situata la finestra sensibile del rivelatore. Uno schermo inserito tra le due porte impedisce a qualunque fascio proveniente direttamente dal campione di influire sulla lettura del rivelatore. Questo infatti deve esclusivamente misurare l'illuminamento indiretto causato dalle riflessioni multiple che avvengono all'interno della sfera integrante. Se infatti il campione è posizionato sulla porta della sfera e questa raccoglie il fascio riflesso o trasmesso,  $\phi_R$  o  $\phi_T$ , in seguito alle riflessioni si ha un illuminamento  $E$  della sua superficie interna proporzionale al flusso luminoso proveniente dal campione. Tale illuminamento viene misurato dal rivelatore. Vale la relazione:

$$\phi_R(\phi_T) = \frac{E}{A} \frac{(1 - r_{SI})}{r_{SI}} \quad (3)$$

Il coefficiente di proporzionalità tra  $E$  ed il flusso entrante nella sfera è rappresentato dal prodotto tra l'area interna  $A$  della sfera integrante ed il termine  $(1 - r_{SI}) / r_{SI}$  dove  $r_{SI}$  è la riflettanza media della sfera.

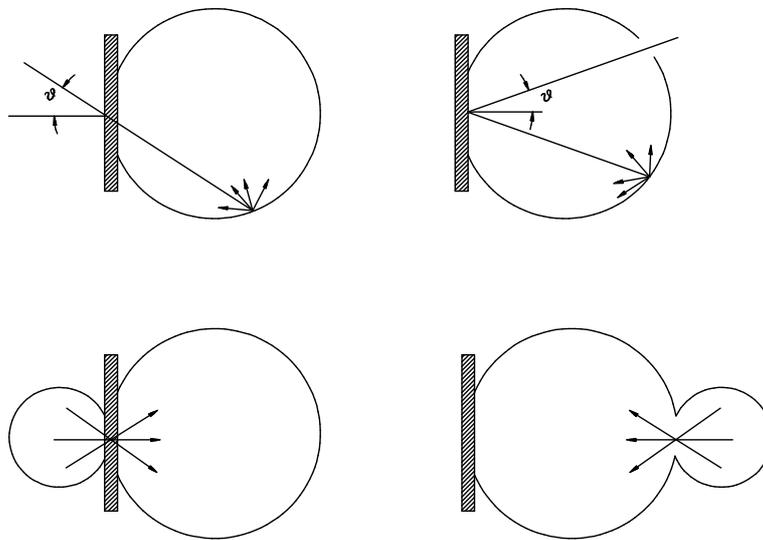


**Fig. 2 a)** Distribuzione spettrale degli illuminanti A e D<sub>65</sub>; **b)** curva  $V(\lambda)$ .

Poiché un fotometro a sfera integrante di produzione commerciale è uno strumento affetto da errori sistematici non è possibile utilizzare l'eq. (3) per misurare direttamente il flusso luminoso trasmesso o riflesso dal campione e da questo risalire al parametro luminoso corrispondente (metodo assoluto). E' invece necessario ricorrere all'uso di uno standard. Così nel caso di una misura di riflettanza per illuminazione collimata, detti  $E_X$  ed  $E_S$  gli illuminamenti indiretti registrati dal rivelatore quando campione e standard vengono alternativamente posti sulla porta campione, la riflettanza del campione viene ottenuta mediante la formula:

$$\rho_x = \frac{E_x}{E_s} \rho_s \quad (4)$$

dove  $\rho_s$  è la riflettanza nota dello standard. Generalmente la misura sullo standard viene effettuata in incidenza quasi normale ( $\theta \leq 10^\circ$ ) per cui  $E_s$  e  $\rho_s$  corrispondono ad un angolo di incidenza prossimo a  $0^\circ$ . Invece  $E_x$  viene misurato in corrispondenza all'angolo per il quale è richiesta la misura di riflettanza.



**Fig. 3** Configurazioni del fotometro che consentono la determinazione dei parametri luminosi considerati in fig. 1. Il rivelatore non è visibile in quanto si trova nel piano perpendicolare.

Per la trasmittanza con illuminamento collimato vale una formula analoga sostituendo  $\tau_s$  al posto di  $\rho_s$ . Nel caso si utilizzi la porta aperta come standard  $\tau_s = 1$  e l'eq. (4) diventa  $\tau_x = E_x / E_s$ .

L'eq. (4) e l'analoga equazione per la trasmissione possono essere applicate solo nel caso di sfera integrante con comportamento ideale. Tali equazioni devono essere opportunamente modificate se la luce diffusa ("stray light") non è trascurabile e se la riflettanza media all'interno della sfera cambia durante le misure sul campione e sullo standard.

Misure dirette di  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$  (integrazione spettrale e angolare) possono essere effettuate mediante una sfera integrante con porta campione di grandi dimensioni

che consenta la cattura del fascio riflesso o trasmesso anche a forti angoli di incidenza. Il campione, posizionato su tale porta, può essere illuminato (direttamente nelle misure di trasmissione, tramite la sfera integrante principale nelle misure di riflessione) da un irradiatore emisferico.

Gli schemi ottici dei fotometri a sfera integrante e le procedure per la determinazione di  $\rho_v(\theta)$ ,  $\tau_v(\theta)$ ,  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$  sono riportati in [5]. Lo strumento basato sulla sfera integrante Labsphere in dotazione alla SSV consente la determinazione di tutti questi parametri. La riflettanza luminosa per irraggiamento collimato può essere ottenuta in corrispondenza agli angoli di incidenza di 8, 20, 40 e 60 gradi mentre la trasmittanza luminosa può essere determinata per qualsiasi angolo compreso tra  $0^\circ$  e  $80^\circ$ . Per gli altri angoli di incidenza  $\rho_v$  e  $\tau_v$  possono essere calcolati mediante interpolazione ed estrapolazione dei risultati sperimentali. Una seconda sfera integrante, diametro 25 cm, realizzata dalla PRC Krochmann, Berlino, viene utilizzata come irradiatore emisferico per la misura di  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$ .

Il rivelatore della sfera integrante Labsphere presenta un filtro correttore  $V(\lambda)$  ed in entrambe le condizioni di illuminamento (collimato o emisferico) la sorgente luminosa simula l'illuminante A.

La sfera integrante Labsphere (eventualmente accoppiata alla sfera PRC) consente la determinazione dei parametri luminosi di campioni (regolari o diffondenti) di piccole o grandi dimensioni in quanto la porta campione può essere di 5 o 20 cm di diametro. Le tabelle I e II riportano i risultati ottenuti per una lastra chiara non trattata dello spessore di 10 mm utilizzata in edilizia e per una tenda schermante da finestra.

## **4. Accorgimenti per ridurre gli errori di misura**

### **4.1 Standard di trasmittanza o riflettanza**

Opportuni standard devono essere utilizzati per le misure di riflettanza o di trasmittanza. Solo nel caso di misure di trasmissione su campioni non diffondenti è corretto non ricorrere ad uno standard ed utilizzare l'aria (trasmittanza pari al 100%) come riferimento.

Nel caso di campioni diffondenti gli standard devono essere essi pure diffondenti (es. vetro diffusore anziché porta aperta per le misure di trasmittanza). Gli istituti metrologici utilizzano come standard primario polvere di solfato di bario opportunamente pressata per certificare gli standard di riflettanza che vengono impiegati dai normali laboratori di ricerca o industriali.

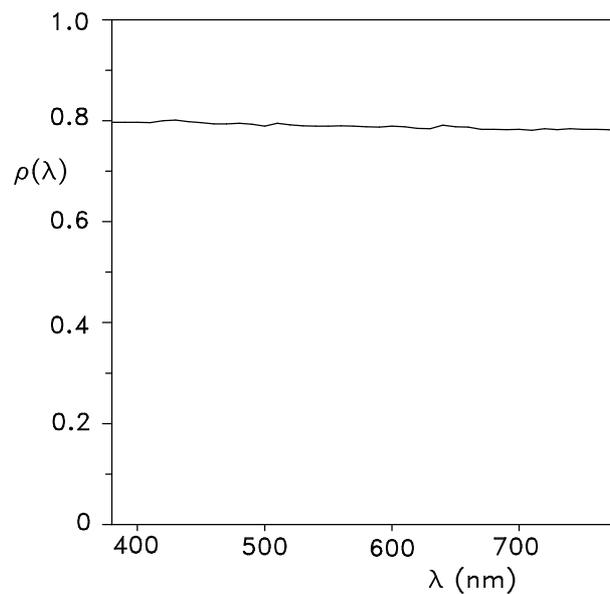
Nel caso di campioni speculari con elevata riflettanza (es. lastre trattate con deposito superficiale) vanno utilizzati specchi riflettenti di prima o seconda

superficie. Se la riflettanza del campione è bassa (es. lastre non trattate) conviene invece impiegare una lastrina di quarzo purissimo (assorbimento nullo) la cui riflettanza può essere determinata dall'indice di rifrazione.

Per la sfera Labsphere con porta di 20 cm vengono tarati degli opportuni standard di lavoro di grandi dimensioni rispetto a standard di forma quadrata o circolare certificati da istituti metrologici che generalmente non superano i 5 cm di lato o di diametro. Per tali tarature vengono utilizzati la stessa sfera integrante con la porta campione piccola ed il metodo del confronto (par. 4.3).

#### 4.2 Rivestimento interno della sfera integrante

Il rivestimento interno della sfera integrante dovrebbe riflettere in modo lambertiano, non selettivo ed essere uniforme su tutta la sfera. Non deve presentare fenomeni di ingiallimento (dovuto ad esposizione prolungata al fascio luminoso) o di luminescenza.



**Fig. 4** Riflettanza spettrale del rivestimento interno di una sfera integrante per misure fotometriche.

Detta  $r_{RI}$  la riflettanza del rivestimento interno viene definito un fattore  $K(\lambda)_{rel}$  come [6]:

$$K_{rel}(\lambda) = \frac{r_{RI}(\lambda)}{r_{RI,max}} \frac{1 - r_{RI,max}(\lambda)}{1 - r_{RI}(\lambda)} \quad (5)$$

$r_{RI}(\lambda)$  riflettanza spettrale del rivestimento della sfera;  
 $r_{RI,max}$  massimo della riflettanza spettrale del rivestimento.

La riflettanza media all'interno della sfera integrante corrisponderà alla media pesata tra la riflettanza del rivestimento interno della sfera, la riflettanza del campione e le riflettanze delle porte assumendo come pesi le aree corrispondenti. Nel caso ideale di sfera integrante con porte di dimensioni trascurabili,  $r_{SI} \cong r_{RI}$ .

In base all'eq. (3)  $K_{rel}(\lambda)$  dovrebbe essere il più possibile costante (indipendente dalla lunghezza d'onda) nell'intervallo visibile per consentire misure fotometriche accurate. Tuttavia anche piccoli cambiamenti relativi della riflettanza spettrale possono causare cambiamenti significativi in  $K_{rel}(\lambda)$ . Al diminuire di  $r_{RI}$  tale effetto diminuisce ma diminuiscono anche le proprietà integranti della sfera. Come compromesso, per la misura delle caratteristiche luminose Krochmann [6] raccomanda un rivestimento della sfera con riflettanza intorno a 0.8 (fig. 4).

### 4.3 Metodo di sostituzione e metodo di confronto

Cause di errore sistematico riguardano condizioni operative differenti durante le misure sul campione e sullo standard dovute all'uso di sfere integranti semplificate. Il risultato è poco accurato se:

- la riflettanza viene misurata mediante il metodo di sostituzione (sostituzione del campione e dello standard in corrispondenza alla stessa porta);
- la trasmittanza viene misurata lasciando inizialmente la porta aperta e ponendo successivamente il campione in corrispondenza ad essa.

In entrambi i casi la riflettanza media della sfera integrante ( $r_{SI}$  nell'eq. (3)) è diversa nelle due fasi di misura e quindi è poco accurato il risultato ottenuto eseguendo il rapporto  $E_X / E_S$  considerato nell'eq. (4).

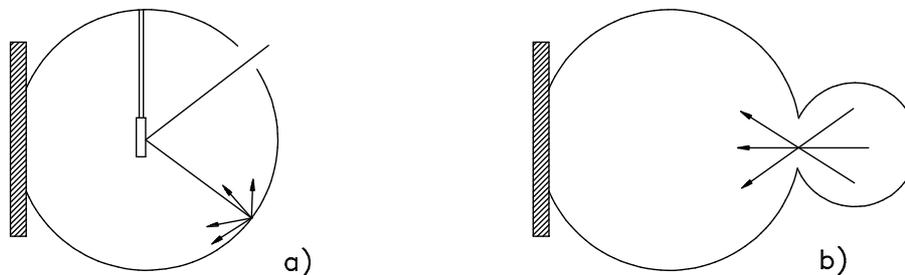
Il problema viene risolto mediante il metodo del confronto: campione e standard sono posizionati su due porte diverse aventi lo stesso diametro; la loro posizione viene scambiata durante la misura sul campione o sullo standard e in questo modo la riflettanza media non cambia.

### 4.4 Sfera integrante con porta campione di grandi dimensioni

Una sfera con porta campioni di grandi dimensioni è richiesta nel caso di campioni trasparenti e diffondenti affinché la porta non intercetti il fascio diffuso a forti angoli.

Le sfere integranti di grandi dimensioni sono generalmente strumenti a singolo raggio (un sistema a doppio raggio a rapporto di registrazione richiederebbe un'ottica ed un'elettronica sofisticata). Inoltre, in conseguenza al diametro elevato della porta campioni, non può essere applicato il metodo del confronto in quanto richiederebbe una seconda porta avente le stesse dimensioni.

Per correggere l'errore di misura dovuto alla diversa riflettanza media all'interno della sfera integrante durante le determinazioni degli illuminamenti  $E_X$  ed  $E_S$  richiesti dall'eq. (4), la CIE [5] consiglia di applicare il metodo dello specchio ausiliario o della sorgente ausiliaria.



**Fig. 5** Metodo dello specchio ausiliario (a) e metodo della sorgente ausiliaria (b). Il rivelatore non è visibile in quanto si trova nel piano perpendicolare.

Dopo aver utilizzato la sfera integrante nella sua normale configurazione e misurato gli illuminamenti indiretti dovuti al campione e allo standard viene inserito uno specchio ausiliario (fig. 5a) che viene poi irradiato in modo collimato attraverso una porta opportuna. Il rivelatore misurerà un illuminamento  $E_{X,aus}$  ( $E_{S,aus}$ ) quando il campione (lo standard) si trova in corrispondenza alla porta campione. L'effetto dello specchio ausiliario sugli illuminamenti registrati dal rivelatore non influisce sul risultato finale della misura in quanto viene neutralizzato dal rapporto  $E_{X,aus} / E_{S,aus}$  che rappresenta il fattore correttivo da applicare all'eq. (4).

Il fattore correttivo  $E_{X,aus} / E_{S,aus}$  può essere determinato utilizzando in alternativa il metodo della sorgente ausiliaria (fig. 5b). In questo caso il flusso che penetra all'interno della sfera integrante principale è prodotto da un irradiatore emisferico. Anche in questo caso  $E_{X,aus}$  ed  $E_{S,aus}$  vengono determinati dal rivelatore quando campione e standard sono posizionati alternativamente sulla porta campione.

Tali metodi possono essere applicati qualunque sia il parametro  $\rho_v(\theta)$ ,  $\tau_v(\theta)$ ,  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$  da determinare. Mediante la sfera integrante Labsphere e nel caso di misure di  $\rho_v(\theta)$  e  $\tau_v(\theta)$  viene utilizzato il metodo dello specchio ausiliario irradiato dalla stessa sorgente impiegata per determinare  $E_x$  ed  $E_s$  (eq. (4)). Vengono così riprodotte, nella fase di correzione dei risultati sperimentali, le stesse condizioni di misura dei parametri per illuminazione collimata.

Analogamente la sfera integrante PRC viene utilizzata come irradiatore emisferico sia per la misura che per la correzione nel caso dei parametri  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$ .

## 5. Ulteriori cause di errore nelle misure fotometriche

Oltre alle cause di errore già considerate e per le quali sono state fornite le opportune precauzioni per evitarne o ridurne gli effetti sui risultati delle misure vengono di seguito elencati gli ulteriori possibili errori sistematici.

### 5.1 Sistema di illuminazione

La distribuzione spettrale della sorgente può non coincidere con la curva teorica dell'illuminante di riferimento.

La conicità del fascio luminoso incidente sul campione può essere causa di errore quando si eseguono misure con irraggiamento collimato. La CIE [1] consiglia che l'angolo fra l'asse di simmetria e qualunque raggio del fascio non superi  $5^\circ$ . Per misure di trasmissione o riflessione in incidenza (quasi) normale l'angolo di incidenza del fascio luminoso sul campione non deve superare i  $10^\circ$  rispetto all'asse normale al campione stesso.

Nel caso di irraggiamento emisferico per la determinazione dei parametri  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$  tale irraggiamento può non essere isotropo o può non estendersi a tutto il semispazio. Non sono consentite deviazioni dall'uniformità pari al 5% valutate per le varie orientazioni attraverso la porta dell'irradiatore emisferico mediante un misuratore di luminanza [5].

### 5.2 Sfera integrante

Qualunque deviazione dal comportamento ideale del rivestimento interno della sfera integrante (riflettanza non lambertiana e dipendente dalla lunghezza d'onda nell'intervallo visibile, rivestimento con caratteristiche riflettenti diverse in vari punti della sfera) e qualunque perturbazione alle riflessioni multiple (perdite causate dalle porte, intercettazioni dovute agli schermi) possono causare errori sistematici. Tali errori possono essere ridotti utilizzando uno standard avente

caratteristiche fotometriche (livello di riflettanza o trasmittanza, rapporto tra le componenti regolare e diffusa) simili a quelle del campione.

L'area totale delle porte della sfera integrante non deve superare il 10% dell'area della sfera riflettente internamente [1]. La porzione di sfera illuminata direttamente dal fascio incidente, in assenza del campione, deve avere la stessa riflettanza del resto della parete interna.

### 5.3 Luce diffusa

Anche in assenza di fascio luminoso incidente sul campione il rivelatore può misurare un segnale  $E_O$  dovuto alla luce diffusa ("stray light") all'interno della sfera integrante e causata da ottiche sporche o da radiazione proveniente dall'esterno.

Per evitare errori dovuti alla "stray light"  $E_O$  deve essere sottratta dagli illuminamenti registrati per il campione e lo standard ( $E_X$  ed  $E_S$  nell'eq. (4)) prima di applicare la formula che consente la determinazione di  $\rho_V$  o di  $\tau_V$ .

Per la determinazione di  $E_O$  nel caso di misure di riflessione viene raccomandato in [1] di utilizzare una trappola di luce in corrispondenza alla porta campione mentre per le misure di trasmissione viene invece bloccato il fascio luminoso incidente sul campione.

### 5.4 Campione

Per gli strumenti a sfera integrante lo spessore del campione non costituisce un problema nel caso di misure in incidenza (quasi) normale se il campione si comporta in modo regolare (non diffondente) [7]. Per misure a forti angoli di incidenza una parte del fascio trasmesso o riflesso può non entrare nella sfera integrante. A causa del fascio proveniente dalla seconda superficie del campione il rischio di avere un errore sistematico nella misura è maggiore nel caso di  $\rho_V(\theta)$  rispetto a  $\tau_V(\theta)$ . Analogamente, nelle misure per illuminazione diffusa e anche per campioni relativamente sottili, la sfera integrante principale non riesce a raccogliere tutto il fascio emisferico proveniente dal campione.

Per la lastra di vetro considerata in Tabella I i valori di  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$  calcolati applicando l'eq. (2) sono risultati rispettivamente 14.7% e 77.9%. Tali valori risultano sensibilmente diversi rispetto ai valori direttamente misurati mediante l'irradiatore emisferico e riportati nella stessa tabella a causa dello spessore notevole (10 mm) del campione. Nel caso del tessuto i valori calcolati ( $\rho_{v,dif} = 43.2\%$  e  $\tau_{v,dif} = 22.6\%$ ) risultano più prossimi a quelli misurati (Tabella II) in quanto lo spessore del campione è molto più sottile.

Estrapolazioni eseguite su risultati ottenuti variando il diametro della porta campione possono consentire di ridurre l'entità dell'errore sistematico (associato a tali perdite di fascio) sui valori finali di  $\rho_v(\theta)$ ,  $\tau_v(\theta)$ ,  $\rho_{v,dif}$  e  $\tau_{v,dif}$ .

Nel caso di materiali diffondenti, tutto il fascio trasmesso o riflesso deve contribuire, e con uguale peso, alla lettura fornita dal rivelatore. La porta campione della sfera integrante deve avere diametro notevole rispetto al fascio luminoso incidente sul campione per evitare intercettazioni che porterebbero ad una sottostima del parametro misurato. Per campioni diffondenti a forti angoli sono necessarie delle indagini goniometriche [8] per valutare la frazione di fascio luminoso trasmesso o riflesso dal campione che non riesce a penetrare nella sfera integrante.

Allo scopo di misurare valori mediati nel caso di campioni macrostrutturati il fascio luminoso incidente deve avere una sezione tale da interessare una struttura completa. Il diametro della porta campione della sfera integrante deve essere di conseguenza elevato.

## 5.5 Rivelatore

La principale causa di errore del rivelatore è dovuta a discrepanze tra l'andamento della sua responsività spettrale e la curva  $V(\lambda)$ . In fotometria tali deviazioni vengono quantificate dal parametro  $f_1$  [9].

Errori significativi possono essere dovuti alle deviazioni dalla linearità della scala fotometrica. Tali deviazioni possono essere dovute alla sfera integrante e/o al rivelatore. Il controllo della linearità può essere effettuata mediante filtri grigi tarati.

Altri errori di misura del rivelatore possono essere dovuti a:

- cambi di scala;
- effetti associati alla temperatura (la quale dovrebbe essere mantenuta la più costante possibile);
- deriva dello zero (richiede controlli periodici).

Le prestazioni del rivelatore dovrebbero soddisfare i requisiti richiesti dalla norma CIE No. 69 [10].

## 6. Correzione delle misure fotometriche

Il risultato di una misura fotometrica è perturbato principalmente dalle differenze tra la distribuzione spettrale della sorgente e la responsività spettrale del rivelatore dalle corrispondenti curve teoriche.

È sufficiente conoscere i valori relativi delle funzioni spettrali per calcolare il fattore correttivo. Nel caso della riflettanza luminosa il fattore correttivo  $c$  può essere determinato applicando la seguente formula (non valida per materiali fluorescenti):

$$c = \frac{\int S_{\lambda} W(\lambda) K_{rel}(\lambda) d\lambda \int I(\lambda) V(\lambda) \rho_X(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) V(\lambda) \rho_S(\lambda) d\lambda \int S_{\lambda} W(\lambda) K_{rel}(\lambda) \rho_X(\lambda) d\lambda} \quad (6)$$

dove  $\rho_X(\lambda)$  è la riflettanza spettrale del campione;

$\rho_S(\lambda)$  è la riflettanza spettrale dello standard;

$W(\lambda)$  è la responsività spettrale del rivelatore;

$K_{rel}(\lambda)$  fattore correttivo che tiene conto della selettività spettrale del rivestimento della sfera integrante;

$V(\lambda)$  è la funzione di efficienza luminosa fotopica;

$S_{\lambda}$  è la distribuzione spettrale della sorgente;

$I(\lambda)$  è la distribuzione spettrale dell'illuminante considerato (A o D<sub>65</sub>).

Le integrazioni nell'eq. (6) sono estese a tutto l'intervallo visibile. In tale equazione è sufficiente conoscere le curve relative in quanto le funzioni spettrali compaiono sia al numeratore che al denominatore. La riflettanza luminosa corretta da tali perturbazioni viene ottenuta come

$$\rho_V = c \rho_{V_m} \quad (7)$$

dove il pedice  $m$  si riferisce al valore misurato.

Una formula analoga all'eq. (6) può essere utilizzata per correggere le misure di trasmittanza, basta sostituire  $\tau_X(\lambda)$  e  $\tau_S(\lambda)$  rispettivamente a  $\rho_X(\lambda)$  e  $\rho_S(\lambda)$ . Quando lo standard è costituito dalla porta aperta  $\tau_S(\lambda) = \text{cost.} = 1$ .

Il fattore correttivo  $c$  può essere utilizzato per rimuovere l'errore sistematico dal valore misurato solo se le cause che l'hanno generato ( $S(\lambda) \neq I(\lambda)$  e  $W(\lambda) K_{rel}(\lambda) \neq V(\lambda)$ ) hanno un peso preponderante rispetto ad altri fattori che possono alterare il risultato finale (instabilità della sorgente luminosa, spessore del campione, dipendenza della trasmittanza o riflettanza del campione dalla temperatura, ecc.).

Nel caso della sfera integrante Labsphere la differenza relativa espressa come  $[W(\lambda) K_{rel}(\lambda) - V(\lambda)] / V(\lambda)$  tra la responsività del rivelatore (corretta per tenere

conto della selettività del rivestimento della sfera) e la funzione di efficienza luminosa risultava superiore a 0.02 soltanto ai bordi dell'intervallo visibile dove l'occhio è meno sensibile. Poiché è la curva  $V(\lambda)$  ad influire maggiormente sul risultato finale dei parametri luminosi a causa della sua forma a gaussiana molto stretta non è necessario correggere i risultati sperimentali applicando l'eq. (7) per la riflettanza e l'equazione analoga per la trasmittanza.

## **7. Sommario delle precauzioni e conclusioni**

Per misure di trasmittanza o riflettanza luminosa globale (regolare + diffusa) dei materiali nei normali laboratori di ricerca o industriali vengono impiegati fotometri a sfera integrante. Tali fotometri devono essere opportunamente progettati per evitare errori di misura dovuti alla cattiva geometria della sfera. Particolare attenzione deve essere posta nella scelta del rivestimento interno della sfera, nel posizionamento e nelle dimensioni delle porte e degli schermi, ecc.

Le misure devono essere effettuate utilizzando uno standard avente proprietà (livello di trasmittanza o riflettanza e rapporto tra componente diretta e componente diffusa) analoghe a quelle del campione.

L'entità della luce diffusa ("stray light") deve essere verificata e nel caso non sia trascurabile deve essere opportunamente sottratta dalle letture del rivelatore.

Si possono eseguire opportune correzioni dei valori misurati se la distribuzione spettrale della sorgente e la responsività spettrale del rivelatore differiscono rispettivamente dalla distribuzione spettrale dell'illuminante e dalla funzione di efficienza fotopica.

La verifica del buon funzionamento di un fotometro può essere effettuata utilizzando campioni che sono stati precedentemente misurati mediante uno spettrofotometro perfettamente tarato oppure grazie a confronti interlaboratorio che coinvolgono strumenti di classe superiore.

**Tabella I** Parametri luminosi di una lastra chiara non trattata di spessore 10 mm ottenuti mediante la sfera integrante Labsphere. I valori di  $\rho_v(\theta)$  per  $\theta = 70^\circ$  e  $\theta = 80^\circ$  sono stati ottenuti per estrapolazione dei dati sperimentali. I parametri  $\tau_{v,dif}$  e  $\rho_{v,dif}$  sono stati misurati utilizzando anche l'irradiatore emisferico PRC ( $x = \tau \circ \rho$ ).

$\theta [^\circ]$	$\tau_v$	$\rho_v$
0	85.6	7.7
10	85.5	7.7
20	85.3	7.7
30	85.0	7.9
40	84.2	8.6
50	81.9	10.6
60	76.2	15.7
70	63.5	28.1
80	38.8	54.4
90	0	100
$x_{v,dif}$	80.2	13.5

**Tabella II** Parametri luminosi di una tenda per finestre ottenuti mediante la sfera integrante Labsphere. I valori di  $\rho_v(\theta)$  per  $\theta = 70^\circ$  e  $\theta = 80^\circ$  sono stati ottenuti per estrapolazione dei dati sperimentali. I parametri  $\tau_{v,dif}$  e  $\rho_{v,dif}$  sono stati misurati utilizzando anche l'irradiatore emisferico PRC ( $x = \tau \circ \rho$ ).

$\theta [^\circ]$	$\tau_v$	$\rho_v$
0	27.7	38.0
10	27.2	38.0
20	26.5	38.3
30	25.2	38.8
40	24.0	39.5
50	22.1	40.6
60	20.1	42.7
70	18.4	53.2
80	15.6	70.0
90	0	100
$x_{v,dif}$	23.2	43.2

## Bibliografia

- [1] Pubblicazione CIE n. 38 (1977), "Radiometric and photometric characteristics of materials and their measurement", Commission Internationale de l'Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [2] ISO 9050 (1990), "Glass in building - Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance and ultraviolet

- transmittance, and related glazing factors”, International Organization for Standardization, Ginevra.
- [3] CEN prEN 410, Rev. 10 (1994), “Glass in building - Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance and ultraviolet transmittance and related characteristics”, European Committee for Standardization, Brussel.
- [4] Pubblicazione CIE n. 15 (1971), “Colorimetry”, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [5] Rapporto Tecnico CIE TC2-14 (rev. 9, 1995), “Practical methods for reflectance and transmittance measurements”, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [6] G. Geutler, J. Krochmann, K.-D. Reißmann, K. Steglich, “Über eine Anordnung zur genauen Messung von Reflexionsgrad und Transmissionsgrad”, *Optik* **54** (1979/80) 5 pp. 397-408.
- [7] P. Polato, G. Bonicatto, “Reflectance measurements on coated architectural glasses using commercial spectrophotometers with integrating sphere accessories”, *Glass Technology* **28** (1987) 4 pp. 180-185.
- [8] P. Polato, G. Macrelli, G. Bonicatto, G. Rossi, “Variable angle photometric characterization of commercial large area liquid crystal devices”, Atti del Convegno “Window Innovations’95”, 5-6 giugno 1995, Toronto, Canada, pp. 471-480.
- [9] Pubblicazione CIE n. 53 (1982), “Methods of characterizing the performance of radiometers and photometers”, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.
- [10] CIE No. 69 (1987), “Methods of characterizing illuminance meters and luminance meters: performance, characteristics and specifications”, Commission Internationale de l’Eclairage, CIE, Vienna, Austria.

# **Procedure per valutare il corretto funzionamento degli spettrofotometri commerciali**

**Pietro Polato**

***stazione sperimentale del vetro***

Via Briati 10, 30141 Murano-Venezia

**Riassunto** - Controlli periodici devono essere effettuati sugli spettrofotometri commerciali per verificarne la taratura in lunghezza d'onda e la linearità fotometrica. A tale scopo vengono normalmente impiegati dei materiali standard di riferimento calibrati da istituti metrologici. Oltre ad effettuare questi controlli è inoltre opportuno eseguire indagini preliminari considerando spettrofotometri aventi diverso schema ottico ed utilizzando dei campioni che siano rappresentativi di quelli caratterizzati normalmente dal laboratorio.

## **1. Introduzione**

Gli schemi ottici degli spettrofotometri attualmente in commercio sono notevolmente diversi a seconda dell'intervallo spettrale che può essere scansionato. Gli spettrofotometri che coprono gli intervalli UV-visibile-NIR (180÷2500 nm) presentano due rivelatori (generalmente un fotomoltiplicatore ed una cella a solfuro di piombo) ed uno specchio di deflessione viene automaticamente inserito quando deve avvenire il cambio del rivelatore. Esiste tuttavia una nuova generazione di spettrofotometri ad un solo rivelatore a fotodiode che permettono di registrare la curva di trasmissione o di riflessione del campione nell'intervallo spettrale 190÷1100 nm.

Le procedure per valutare il corretto funzionamento degli spettrofotometri commerciali devono quindi consentire:

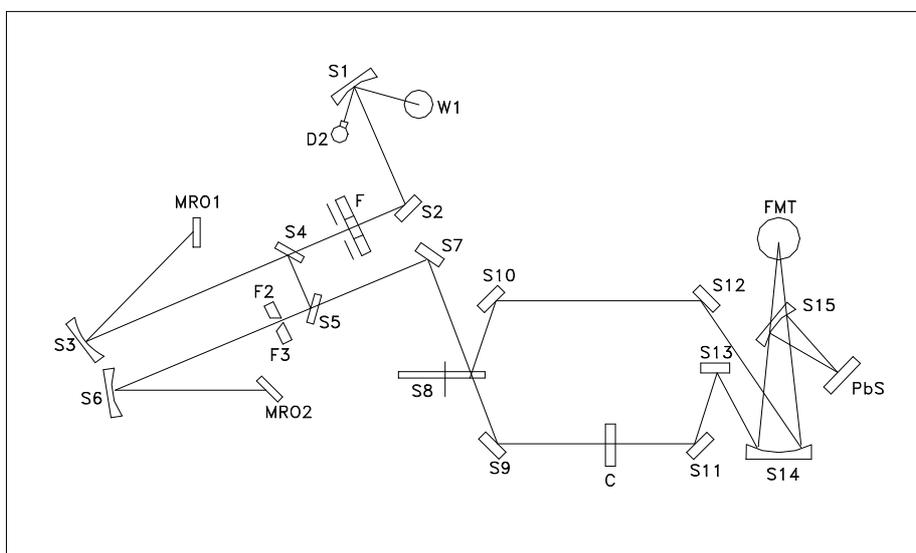
- di verificare che il comportamento dello spettrofotometro non cambi nel tempo a causa dell'invecchiamento dei componenti ottici o cattivo funzionamento dell'elettronica;
- di confrontare i risultati ottenuti da strumenti di tipo diverso per verificare che non siano presenti errori di tipo sistematico dovuti allo schema ottico adottato.

Poiché i controlli che devono essere effettuati periodicamente su un singolo strumento sono già stati ampiamente descritti dall'autore [1, 2], in questo lavoro vengono forniti i risultati ottenuti da due confronti interlaboratorio. Dato che il presente convegno ha per tema la Colorimetria, le indagini spettrofotometriche sono state limitate all'intervallo visibile.

## 2. Parte teorica

### 2.1 Spettrofotometri a due rivelatori

Uno spettrofotometro a due rivelatori ha uno schema ottico notevolmente diverso a seconda del modello e della ditta produttrice. A titolo di esempio la fig. 1 riporta quello dello spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 in dotazione al Laboratorio Prove Ottiche della Stazione Sperimentale del Vetro.



**Fig. 1** Schema ottico dello spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 (si veda il testo per il significato dei simboli).

Il fascio prodotto dalla lampada al deuterio D2 o al tungsteno W1 (a seconda dell'intervallo spettrale scansionato) viene riflesso mediante gli specchi curvi S1, S2 ed S3 verso il monocromatore a reticolo olografico MRO1. Da tale reticolo viene inviata su S3 la radiazione con la lunghezza d'onda selezionata (a tale selezione contribuisce anche una serie di filtri F). La radiazione monocromatica ottenuta, dopo essere stata riflessa dai due "beam splitter" S4 ed S5 e dallo specchio S6, subisce un'ulteriore selezione in lunghezza d'onda grazie ad un secondo reticolo olografico MRO2. Si ottiene così una radiazione quasi monocromatica caratterizzata da una lunghezza d'onda "media"  $\lambda$  ed un passabanda  $\Delta\lambda$ . Il passabanda (in nanometri) può essere modificato variando lo spessore (in millimetri) della fenditura F2-F3.

Uno specchio a settori rotanti S8 ed una serie di specchi S9-S14 consente di ottenere un sistema biraggio costituito dal fascio campione e dal fascio di riferimento. Il fascio di riferimento consente di garantire la stabilità dello strumento anche nell'eventualità di fluttuazioni dell'intensità della sorgente luminosa o della risposta del rivelatore (e dell'elettronica associata per l'elaborazione del segnale).

Il fascio campione viene utilizzato per il posizionamento del campione (ad esempio una lastrina di vetro C) direttamente nel percorso compreso tra gli specchi S9-S11 per le misure di trasmittanza e, previo inserimento in questo percorso ottico dell'accessorio di riflettanza speculare, nel caso di misure di riflettanza. Tramite lo specchio S14 i due fasci vengono focalizzati sulla finestra sensibile del fotomoltiplicatore FMT od eventualmente, a seconda dell'intervallo spettrale considerato, sulla cella a solfuro di piombo PbS, grazie all'inserimento dello specchio mobile S15. Ciascun rivelatore esegue il rapporto fra le intensità dei due fasci campione e riferimento che lo colpiscono e, dopo un'opportuna elaborazione, il segnale viene inviato ad un registratore  $xy$ . La variabile sull'asse delle ascisse è rappresentata dalla lunghezza d'onda (in nanometri) mentre sull'asse delle ordinate si ha la trasmittanza o riflettanza percentuale del campione.

La velocità di scansione può essere variata a seconda delle caratteristiche della curva di trasmittanza o riflettanza da registrare. Rapide registrazioni possono essere fatte nel caso di curve "grigie" mentre se sono presenti bande di assorbimento strette e profonde o forti oscillazioni di tipo interferenziale (dovute ad es. a un film sottile depositato su un materiale che funge da substrato) è necessario eseguire una scansione molto lenta.

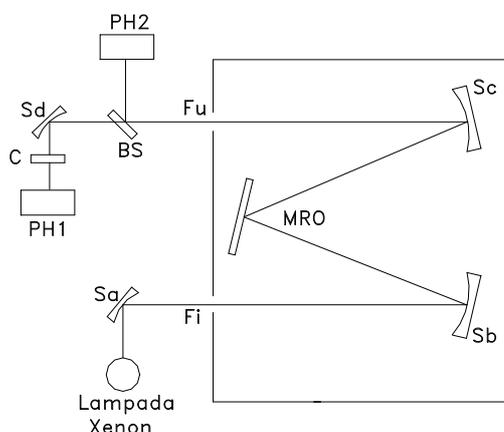
Lo spettrofotometro è a registrazione automatica ed i cambi delle lampade o dei rivelatori avvengono senza l'intervento diretto dell'operatore. Le due lampade D2 e W1 vengono utilizzate rispettivamente negli intervalli spettrali 180÷350 nm e 350÷2500 nm; il fotomoltiplicatore e la cella a solfuro di piombo vengono utilizzati negli intervalli 180÷750 nm e 750÷2500 nm.

## 2.2 Spettrofotometri ad un solo rivelatore

Lo schema ottico dello spettrofotometro ad un solo rivelatore commercializzato da ditte produttrici diverse è riportato in fig. 2.

Una lampada allo Xeno emette la radiazione che, tramite lo specchio  $S_a$  viene focalizzata sulla fenditura di ingresso  $F_i$  del monocromatore e reso parallelo dallo specchio curvo  $S_b$ . Da  $S_b$  il fascio viene inviato al reticolo MRO che seleziona una radiazione quasi monocromatica inviandola allo specchio curvo  $S_c$ . Tale specchio focalizza il fascio sulla fenditura di uscita  $F_u$  e, grazie al "beam-splitter" BS vengono ottenuti i due fasci campione e riferimento. Il primo va al comparto portacampioni dove il campione C va inserito in posizione perpendicolare al fascio

nel caso di misure di trasmittanza o posizionato su un opportuno accessorio nel caso di misure di riflettanza: il fascio trasmesso o riflesso va a colpire il fotodiodo PH1 che funge da rivelatore. Il secondo fascio va a colpire direttamente il rivelatore ausiliario PH2. L'elettronica associata ai due fotodiodi esegue il rapporto dei due segnali e lo spettrofotometro presenta quindi un sistema biraggio che consente di garantire la stabilità dello strumento anche nell'eventualità di fluttuazioni dell'intensità della sorgente luminosa. I fotodiodi sono caratterizzati da una notevole stabilità della risposta e non richiedono precauzioni particolari come nel caso dei fotomoltiplicatori.



**Fig. 2** Schema ottico dello spettrofotometro Varian Cary 50 (si veda il testo per il significato dei simboli).

Lo spettrofotometro è a passabanda costante (generalmente 2 nm) e la scansione nell'intero intervallo spettrale dura meno di 3 secondi.

### 3. Parte sperimentale

#### 3.1 Taratura di spettrofotometri a due rivelatori

Degli spettrofotometri Perkin-Elmer mod. 330, Perkin-Elmer Lambda 9 e Varian Cary 5E sono stati sottoposti a taratura mediante standard calibrati dal NIST (National Institute of Standards and Technology, precedentemente chiamato

National Bureau of Standards). La scala delle lunghezze d'onda dei due spettrofotometri Perkin-Elmer è stata controllata utilizzando gli standard NBS SRM 2034 (soluzione di ossido di olmio) ed NBS SRM 2010a (lastrina di vetro al didimio). La linearità fotometrica (scala delle ordinate) di tutti e tre gli strumenti è stata verificata mediante i filtri NBS SRM 930D le cui trasmittanze spettrali erano dell'ordine di 10, 20 e 30%. I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle I e II.

**Tabella Ia** Controllo della taratura degli spettrofotometri Perkin-Elmer utilizzando lo standard NBS SRM 2034 (soluzione di ossido d'olmio).

	PE mod. 330	PE Lambda 9
$\lambda$ [nm] certificato	$\lambda$ [nm] misurato	$\lambda$ [nm] misurato
416.62	416.0	416.0
467.94	467.0	468.0
485.33	485.0	485.0
536.97	535.0	536.5
640.84	640.0	640.5

**Tabella Ib** Controllo della taratura degli spettrofotometri Perkin-Elmer utilizzando lo standard NBS SRM 2010a (filtro di vetro al didimio).

	PE mod. 330	PE Lambda 9
$\lambda$ [nm] certificato	$\lambda$ [nm] misurato	$\lambda$ [nm] misurato
440.8	440.0	441.0
472.6	472.0	472.6
481.1	480.0	480.5
513.7	513.0	513.5
573.3	572.0	573.5
585.6	585.0	585.0
629.4	629.0	628.0
684.7	684.0	685.0
739.5	739.0	739.5
748.6	748.0	748.6

Le tabelle Ia ed Ib confrontano le lunghezze d'onda certificate e misurate dei minimi delle bande di assorbimento rispettivamente nel caso della soluzione di ossido d'olmio e del vetro al didimio. La tabella II mostra i valori di trasmittanza certificata e misurata a cinque diverse lunghezze d'onda per i filtri grigi dell'NBS. Per eseguire il controllo delle due scale  $x$  e  $y$  dello spettrofotometro si sono seguite le procedure raccomandate dall'NBS per l'utilizzo degli standard.

**Tabella II** Controllo della linearità fotometrica dei tre spettrofotometri utilizzando i filtri NBS SRM 930D: in tabella sono riportati i valori di trasmittanza percentuale certificata o misurata dagli strumenti.

Filtro NBS1

$\lambda$ [nm]	Certificata	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
440	9.32	9.29	9.30	9.34
465	10.67	10.54	10.70	10.69
546	9.77	9.70	9.75	9.70
590	8.62	8.58	8.60	8.60
630	9.3	9.26	9.25	9.27

Filtro NBS2

$\lambda$ [nm]	Certificata	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
440	18.77	18.68	18.70	18.77
465	20.61	20.40	20.60	20.62
546	19.39	19.28	19.40	19.36
590	17.78	17.73	17.80	17.74
630	18.75	18.68	18.70	18.70

Filtro NBS3

$\lambda$ [nm]	Certificata	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
440	27.87	27.86	27.90	27.95
465	31.47	31.32	31.40	31.55
546	30.23	30.17	30.20	30.26
590	28.28	28.26	28.30	28.30
630	29.54	29.55	29.50	29.54

Per completare il controllo della linearità fotometrica si sono utilizzate come standard interni di riferimento delle lastre a facce piane e parallele di vetro di composizione rigorosamente omogenea e con curve di trasmittanza sufficientemente “grigie” corrispondenti ad altri punti della scala delle ordinate. Di tali lastre non si avevano i valori certificati da un istituto metrologico e pertanto anziché l’accuratezza delle misure è stata verificata la riproducibilità delle misure effettuate dai tre strumenti nell’intervallo visibile (Tabella III). Le lunghezze d’onda considerate per verificare la linearità fotometrica corrispondono ai massimi e ai minimi delle curve di trasmittanza per evitare che una non adeguata taratura in lunghezza d’onda degli spettrofotometri potesse influire sui risultati della misura.

Una lastra di silice pura di forma quadrata ( $60 \times 60 \times 6$ ) mm<sup>3</sup> è stata infine usata per verificare il punto della scala fotometrica corrispondente al 90%. La trasmittanza teorica della silice pura per uno spessore di 6 mm è stata ottenuta applicando l’equazione riportata in [3] per l’indice di rifrazione e calcolando il coefficiente di assorbimento.

**Tabella III** Valori di trasmittanza percentuali ottenuti con i tre spettrofotometri sui filtri grigi utilizzati come standard interni.

Filtro n. 1

$\lambda$ [nm]	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
418	6.43	6.35	6.34
440	6.79	6.73	6.75
465	8.84	8.88	8.89
510	7.57	7.56	7.54
546	8.21	8.17	8.17
590	6.79	6.78	6.76
630	7.30	7.26	7.25
725	12.11	12.08	12.06

Filtro n. 2

$\lambda$ [nm]	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
418	41.28	41.11	41.16
440	41.95	41.93	41.94
465	45.43	45.55	45.57
510	43.37	43.36	43.40
546	44.50	44.49	44.46
590	42.10	41.99	42.05
630	43.05	42.94	42.94
725	50.14	49.95	50.00

Filtro n. 3

$\lambda$ [nm]	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
418	24.23	23.98	24.03
440	24.86	24.82	24.79
465	28.40	28.48	28.47
510	26.27	26.24	26.22
546	27.38	27.36	27.29
590	24.93	24.93	24.83
630	25.85	25.82	25.72
725	33.34	33.24	33.17

Filtro n. 4

$\lambda$ [nm]	Perkin-Elmer mod. 330	Perkin-Elmer Lambda 9	Varian Cary 5E
418	61.60	61.60	61.64
440	61.98	62.22	62.18
465	65.07	65.32	65.38
510	63.52	63.74	63.77
546	64.29	64.49	64.55
590	62.08	62.23	62.30
630	62.09	62.24	62.31
725	64.00	64.26	64.26

La determinazione del coefficiente di assorbimento è stata fatta considerando il rapporto delle trasmittanze perpendicolari alle aree ( $6 \times 60$ ) e ( $60 \times 60$ ) mm<sup>2</sup>. Il vantaggio di utilizzare questo rapporto di trasmittanze consiste nel fatto che eventuali possibili errori sistematici di misura sono largamente compensati [4]. La tabella IV considera l'intervallo 400-800 nm e confronta i valori teorici della trasmittanza della lastrina di quarzo con quelli misurati con i tre strumenti.

**Tabella IV** Controllo della linearità fotometrica dei tre spettrofotometri utilizzando la lastrina di quarzo come standard interno: in tabella sono riportati i valori di trasmittanza percentuale teorica o misurata dagli strumenti.

$\lambda$ [nm]	PE mod. 330		PE Lambda 9	Varian Cary 5E
	Teorico	Misurato	Misurato	Misurato
400	92.94	93.0	92.6	92.3
450	93.05	93.1	92.7	92.4
500	93.14	93.2	92.7	92.5
550	93.20	93.3	92.7	92.6
600	93.25	93.5	92.8	92.7
650	93.28	93.4	92.8	92.7
700	93.31	93.4	92.9	92.7
750	93.34	93.4	93.0	92.8
800	93.36	93.4	93.1	92.8

### 3.2. Confronto tra spettrofotometri ad uno e a due rivelatori

Un'indagine preliminare effettuata sullo spettrofotometro Shimadzu UV-160A, uno dei primi spettrofotometri ad un solo rivelatore, aveva evidenziato la presenza di riflessioni multiple fra campione e finestra sensibile del rivelatore [5]. Tali riflessioni causavano un errore sistematico nella misura della trasmittanza di entità trascurabile per una lastrina di vetro non trattata ma che diventava notevole se la lastrina presentava trattamenti superficiali riflettenti. Per eseguire tale indagine sono stati utilizzate due lastre colorate in massa contrassegnate campione rosa, e campione verde ed una lastrina con deposito superficiale contrassegnata campione Bronzo. I risultati ottenuti con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 e lo spettrofotometro ad un solo rivelatore sono riportati in Tabella V. Si sono considerate 17 lunghezze d'onda distribuite nell'intervallo visibile che fanno parte delle 30 coordinate scelte che consentono la determinazione della trasmissione solare diretta se i vetri esaminati vengono utilizzati per applicazioni in edilizia [6]. Risulta evidente che le discrepanze tra i due strumenti aumentano sensibilmente nel caso della lastra trattata e lo spettrofotometro ad un solo rivelatore fornisce un valore più elevato rispetto a quello avente due rivelatori. Per ovviare alla sovrastima nelle misure di trasmissione le case produttrici hanno inclinato

leggermente il fotodiodo annullando così la formazione delle riflessioni multiple tra campione e rivelatore [7].

Come secondo esempio vengono riportati i risultati ottenuti mediante caratterizzazioni colorimetriche eseguite con il Perkin-Elmer mod. 330 ed il nuovo spettrofotometro ad un solo rivelatore Cary 50 della Varian. Tale strumento è stato infatti acquistato recentemente da una vetreria per eseguire controlli giornalieri sul vetro prodotto. Sono stati perciò ricavate delle lastrine rappresentative della produzione commerciale mediante taglio, abrasione e lucidatura. Le lastrine avevano il massimo spessore consentito dagli articoli realizzati.

**Tabella V** Confronto di risultati ottenuti con lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 ed uno dei primi spettrofotometri ad un solo rivelatore.

$\lambda$ [nm]	Campione rosa		Campione verde		Campione Bronzo	
	P.E. 330	Shimadzu 160A	P.E. 330	Shimadzu 160A	P.E. 330	Shimadzu 160A
414	63.9	62.8	73.2	73.4	41.6	40.1
445	64.0	62.8	74.7	75.0	43.4	38.1
468	61.3	60.1	79.4	79.6	45.0	38.7
490	59.3	58.4	80.3	80.4	46.4	40.0
509	61.4	60.6	80.3	80.5	47.7	43.7
530	67.3	66.6	79.6	79.7	49.3	50.1
552	74.8	73.8	78.8	78.8	51.2	57.7
570	79.7	78.4	76.8	76.8	52.4	62.1
590	82.9	81.5	73.2	73.2	53.4	64.4
612	84.2	82.6	70.0	69.9	54.3	65.6
632	83.8	82.2	66.3	66.3	54.9	65.3
654	82.5	80.9	62.3	62.2	55.4	64.6
676	80.6	79.1	58.8	58.7	56.0	64.4
698	78.6	77.1	55.1	55.0	56.5	63.4
722	76.8	75.5	50.5	50.4	57.5	62.3
750	75.6	74.4	45.2	45.0	59.1	60.7
780	75.5	74.6	40.2	40.1	61.0	59.0

**Tabella VIa** Valori del tristimolo, coordinate di Breckenridge e Schaub,  $x''$  e  $y''$ , e fattore di non colore  $F$  per due vetri incolori (gli spessori dei campioni sono riportati tra parentesi).

Parametri	B1 (12.3 mm)		V2 (21.8 mm)	
	Perkin-Elmer mod. 330	Varian Cary 50	Perkin-Elmer mod. 330	Varian Cary 50
$X$	85.6	87.1	85.8	85.8
$Y$	87.4	88.9	87.8	87.7
$Z$	102.7	104.8	103.2	103.5
$x''$	0.0004	0.0016	0.0003	0.0007
$y''$	0	0.0018	0.0004	0.0058
$F$	0.024	0.044	0.023	0.043

**Tabella VIb** Valori del tristimolo e coordinate  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  per due vetri verdi (gli spessori dei campioni sono riportati tra parentesi).

Parametri	V1 (3.4 mm)		V2 (3.7 mm)	
	Perkin-Elmer mod. 330	Varian Cary 50	Perkin-Elmer mod. 330	Varian Cary 50
X	16.8	17.2	5.7	5.8
Y	28.2	28.0	13.8	13.7
Z	6.3	6.4	3.9	3.8
$L^*$	-49.8	-47.2	-64.5	-63.0
$a^*$	55.9	55.2	39.1	39.5
$b^*$	60.0	59.9	43.9	43.8

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle VIa e VIb: i campioni B1 e B2 sono di vetro incolore mentre V1 e V2 rappresentano vetri verdi. La caratterizzazione colorimetrica viene effettuata presso la Stazione Sperimentale del Vetro utilizzando le coordinate di Breckenridge e Schaub (tabella VIa) nel caso dei vetri incolore e le coordinate  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  nel caso dei vetri colorati (tabella VIb) [8].

**Tabella VII** Medie delle differenze dei valori di trasmittanza registrate con i vari standard considerando come riferimento i risultati ottenuti con lo spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 9.

Standard/Livello di trasmittanza	P.E. 330 - P.E. Lambda 9	Varian Cary 5E - P.E. Lambda 9
NBS1 / ~10 %	- 0.04	0.00
NBS2 / ~20 %	- 0.09	+0.01
NBS3 / ~30 %	- 0.03	+0.06
Filtro n. 1 / ~8%	+0.04	0.00
Filtro n. 2 / ~40%	+0.06	+0.01
Filtro n. 3 / ~25%	+0.05	- 0.04
Filtro n. 4 / ~60%	+0.18	+0.04
Lastrina di quarzo / ~90%	+0.48	- 0.20

#### 4. Discussione dei risultati

Considerando i controlli effettuati per lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 mediante i due standard NBS SRM 2034 ed NBS SRM 2010a è risultato che la lunghezza d'onda indicata dallo spettrofotometro è leggermente inferiore rispetto a quella effettiva con uno scarto medio  $\delta\lambda$  pari a  $- 0.80$  nell'intervallo visibile. Nel caso del Perkin-Elmer Lambda 9 si è ottenuto invece  $\delta\lambda = 0.25$ : tale spettrofotometro è più recente rispetto all'altro spettrofotometro Perkin-Elmer e può essere considerato di classe leggermente superiore.

Per quanto riguarda la linearità fotometrica verificata con gli standard NBS SRM 930D i due spettrofotometri Perkin-Elmer Lambda 9 e Varian Cary 5E hanno

fornito valori di trasmittanza in perfetto accordo con quelli certificati. Considerando anche gli standard di riferimento interni ed utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 9 come riferimento, la tabella VII riassume i risultati ottenuti con i tre strumenti. Le differenze in trasmissione  $\delta T$  risultano generalmente inferiori tra i due spettrofotometri Perkin-Elmer Lambda 9 e Varian Cary 5E che sono di fatto di più recente produzione. Tuttavia anche lo spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330 ha dato dei risultati che sono in buon accordo con gli altri due strumenti. Le discrepanze maggiori sono state registrate con la lastrina di quarzo con un valore di  $\delta T$  pari a 0.72 tra il Perkin-Elmer mod. 330 ed il Varian Cary 5E.

Considerando infine il confronto tra le misure colorimetriche eseguite con lo spettrofotometro in dotazione alla Stazione Sperimentale del Vetro e quello acquistato dalla vetreria si sono ottenuti dei risultati soddisfacenti ad esclusione di un campione che ad un esame visivo è risultato inomogeneo e che la cui curva di trasmissione, nel caso dello spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 330, doveva essere registrata utilizzando una sfera integrante come accessorio.

## Bibliografia

- [1] P. Polato, P. Segato, “Calibrazioni in lunghezza d’onda e linearità fotometrica degli spettrofotometri in dotazione alla Stazione Sperimentale del Vetro”, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* **5** (1987) pp. 223-231.
- [2] P. Polato, “Misure spettrofotometriche: errori sistematici e precauzioni”, *Laboratorio 2000* **10** (1996) 8 pp. 56-64.
- [3] I. H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica”, *Journal of Optical Society of America* **55** (1965) 10 pp. 1205-1209.
- [4] P. van Nijnatten, “Calibration of a 6 mm pure quartz plate for directional optical properties”, *TNO Institute of Applied Physics (TPD)*, Eindhoven, Olanda, rapporto HAM-RPT-97-069, 1997.
- [5] K. D. Mielenz, “Physical parameters in high-accuracy spectrophotometry”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **76A** (1972) 5 pp. 455-467.
- [6] P. Polato, “Dipendenza dalla funzione peso dei parametri luminosi, energetici e termici delle lastre per edilizia”, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* **6** (1987) pp. 297-306.
- [7] J. F. Verrill, “A re-evaluation of metal film on silica neutral density filters”, National Physical Laboratory (NPL), Teddington, *UV Spectrometry Group Bulletin* (1983) no. 11 pp. 30-38.
- [8] P. Polato, S. Hreglich, A. Daneo, “Utilizzo dello spettrofotometro per il controllo del cambio colore nella produzione del vetro cavo”, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, **2** (1995) pp. 57-64.

# Misurazioni gonioriflettometriche per la colorimetria

**G. Rossi, P. Iacomussi, M. Sarotto, P. Soardo**  
**Istituto Elettrotecnico Nazionale**  
**Galileo Ferraris**  
Strada delle Cacce 91, 10135 Torino

Vengono descritti il gonioriflettometro IEN e le tecniche per la caratterizzazione fotometrica e colorimetrica di materiali, eseguita con definite geometrie angolari di incidenza e riflessione.

Il gonioriflettometro IEN è uno strumento progettato con il preciso scopo di tarare campioni di riferimento per misurazioni riflettometriche e colorimetriche. Permette la misurazione del coefficiente di luminanza o di radianza in ogni condizione di incidenza e per ogni direzione di riflessione/diffusione. La particolare tecnica di misurazione utilizzata, non richiedendo tarature fotometriche dello strumento, è di tipo assoluto e sfrutta le peculiari caratteristiche di un rivelatore CCD (Charge Couple Devices).

La caratterizzazione colorimetrica di un materiale, in funzione dell'angolo di incidenza e di riflessione, è particolarmente complessa dovendo spesso misurare piccolissime variazioni di colore accompagnate a notevoli disparità nei valori della luminanza del campione. La corretta scelta dello strumento di misura in base alle proprie caratteristiche nominali e un'attenta valutazione di tutte le cause di incertezza, sono pre-requisiti indispensabili per ottenere risultati adeguati alle odierne richieste applicative.

## **1. La taratura di campioni diffondenti**

### **1.1 La caratterizzazione gonioradiometrica dei materiali**

Dal punto di vista spettroradiometrico, un materiale viene caratterizzato determinando, rispetto ad una radiazione elettromagnetica incidente, la frazione di energia che viene riflessa, trasmessa, assorbita o diffusa.

Una caratterizzazione completa richiederà, pertanto, la determinazione di queste frazioni per ogni lunghezza d'onda della radiazione e per ogni condizione geometrica di incidenza e di osservazione.

Per motivi di praticità, si ricorre spesso all'uso di grandezze globali, ossia ad integrazioni, sia nel campo spettrale che geometrico, delle frazioni di energia definite mediante la caratterizzazione completa.

L'uso di strumentazione appositamente sviluppata per eseguire direttamente questo tipo di integrazioni, rende le misurazioni veloci ed economiche. Per contro, è necessario ricorrere a campioni di riferimento tarati, sia per disporre di una verifica sperimentale dell'incertezza di misura stimata, sia, in molti casi, per poter eseguire la misurazione stessa.

Infatti le più diffuse tecniche di misurazione riflettometrica di tipo globale utilizzano una sfera integratrice e campioni di riferimento tarati essendo, in linea di principio, la misura ottenuta come rapporto tra due letture eseguite con il campione in esame e con il campione di taratura. Questo tipo di misurazione è detta relativa, mentre sono considerate assolute le misurazioni effettuate per la caratterizzazione del campione di riferimento.

Per la taratura di questi campioni, sebbene esistano tecniche assolute di misurazione globale [1], si preferisce ricorrere a misurazioni di tipo gonioriflettometrico, in quanto la conoscenza della ripartizione direzionale del fascio riflesso o trasmesso (indicatrice di diffusione) è essenziale nella valutazione delle incertezze delle misure relative che verranno eseguite utilizzando quel campione.

Solo nel caso di diffusore isotropo o lambertiano, essendo il comportamento indipendente dalle direzioni di incidenza e riflessione, è sufficiente una caratterizzazione di tipo globale.

Purtroppo, tutti i materiali presentano, in modo più o meno accentuato, forme di anisotropia. Parametri quali:

- l'indice di diffusione, usato per i materiali fortemente diffondenti:

$$\sigma = \frac{L(20^\circ) - L(70^\circ)}{2 L(5^\circ)}$$

ove  $L(5^\circ)$ ,  $L(20^\circ)$  e  $L(70^\circ)$  sono rispettivamente le luminanze del campione agli angoli di osservazione, riferiti alla normale del provino di  $5^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $70^\circ$ ;

- l'angolo di metà luminanza  $\gamma$ ; usato nel caso di campioni debolmente diffondenti, per il quale vale la condizione:

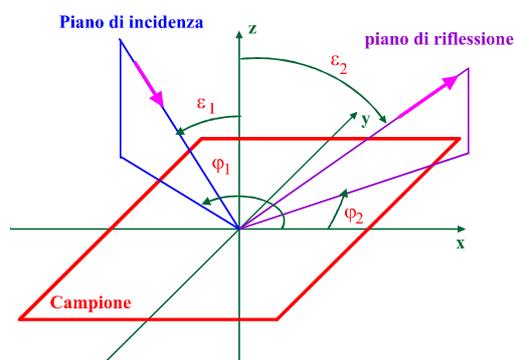
$$L(\gamma) = \frac{1}{2} L(0^\circ)$$

quando il campione è illuminato con radiazione ad incidenza perpendicolare;

- forniscono un'indicazione del grado di anisotropia non sufficiente per i materiali utilizzati in molte tarature fotometriche e/o colorimetriche.

È quindi necessario eseguire misurazioni di tipo goniometrico, nelle quali il comportamento del materiale viene valutato per ogni direzione della luce incidente e per ogni direzione della luce diffusa.

Queste sono particolarmente elaborate e necessitano di strumentazione complessa, in quanto le condizioni geometriche di misura devono essere ottenute con elevata accuratezza e i livelli di segnale presenti richiedono una elevata dinamica dei rivelatori usati.



**Figura 1** Sistema di coordinate polari per le misurazioni goniometriche.

Inoltre, per il ristretto numero di condizioni geometriche possibili, esse non possono essere eseguite con le usuali tecniche che prevedono l'uso di una sfera integratrice. La serie completa di misurazioni deve essere ottenuta mediante un goniometro, mediante il quale può essere realizzata ogni combinazione delle direzioni di illuminazione e di osservazione.

In genere, la geometria di misura viene specificata per mezzo di un sistema di coordinate polari centrate nel punto O sulla superficie del provino e con gli angoli azimutali riferiti a una opportuna direzione sul provino (figura 1, nel caso della riflessione). In particolare:

- $\varepsilon_1$  è l'angolo tra la perpendicolare al campione (asse z) e la direzione di incidenza,
- $\varepsilon_2$  è l'angolo tra la perpendicolare al campione (asse z) e la direzione di osservazione,
- $\varphi_1$  è l'angolo tra un asse di riferimento (asse x) e il piano di incidenza,
- $\varphi_2$  è l'angolo tra un asse di riferimento (asse z) e il piano di osservazione.

## 1.2 Le grandezze per la caratterizzazione spettrofotometrica di materiali

Dovendo soddisfare le differenti esigenze applicative, sono state introdotte diverse grandezze di tipo radiometrico per la caratterizzazione di materiali. Con l'eccezione del fattore di riflessione, queste grandezze sono di tipo vettoriale, essendo dipendenti dalle direzioni di incidenza e osservazione. Sul loro valore numerico, normalmente, influiscono anche altri fattori che qui non consideriamo quali: la polarizzazione della radiazione incidente, le ampiezze dell'angolo solido formato dai coni di incidenza e di osservazione, ecc.

Nel caso fotometrico di riflessione, le grandezze coinvolte sono le seguenti (analoghe definizioni valgono nel caso radiometrico e per la trasmissione) [2].

**Coefficiente di luminanza  $q$**  indicato anche come BDRF (bi-directional reflectance distribution function):

$$q = \frac{L_r}{E_i} [sr^{-1}]$$

ove:

$L_r$  è la luminanza del campione misurata nella direzione  $r$  di osservazione,

$E_i$  è l'illuminamento generato sul campione dalla radiazione incidente secondo la direzione  $i$ .

$R$  per un dato cono, con vertice sul campione, individuante una definita direzione:

$$R = \frac{\Phi_r}{\Phi_{rw}}$$

ove:

$\Phi_r$  è il flusso riflesso dal campione nel cono definito, quando illuminato da una data direzione,

$\Phi_{rw}$  è il flusso riflesso dal diffusore perfetto nelle stesse condizioni di riflessione e illuminazione.

**Fattore di luminanza  $\beta$ :**

$$\beta = \frac{L_r}{L_{rw}}$$

ove:

$L_r$  è la luminanza del campione misurata nella direzione  $r$  di riflessione,

$L_{rw}$  è la luminanza del diffusore perfetto illuminato nelle stesse condizioni.

**Fattore di riflessione  $\rho$ :**

$$\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i}$$

ove:

$\Phi_r$  è il flusso riflesso in ogni direzione dal campione quando illuminato in una data condizione,

$\Phi_i$  è il flusso incidente.

Il fattore di riflessione è quindi una grandezza scalare che caratterizza globalmente il campione senza tener conto delle direzioni di riflessione.

Poiché, in molti casi, i campioni diffondenti sono usati in condizioni di illuminazione o di osservazione normalizzati, si ricorre, per comodità, a una notazione angolare semplificata, ove il primo simbolo rappresenta le condizioni di illuminazione e il secondo le condizioni di osservazione. Nella Tabella 1. sono riportati i casi più comuni. Ovviamente per il fattore di riflessione sono possibili le sole condizioni di riflessione diffusa.

La conoscenza della matrice completa del coefficiente di luminanza, ossia del valore di  $q$  per tutte le direzioni del semispazio di incidenza per tutte le possibili direzioni di riflessione:

$$q = q(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varphi_1, \varphi_2)$$

permette il calcolo di qualsiasi altro parametro definito precedentemente in qualsiasi configurazione di misura.

**Tabella 1 Configurazioni tipiche di caratterizzazione riflettometrica**

Condizioni di illuminazione	condizioni di riflessione	notazione
diretta (angolo di incidenza 0°)	diretta (angolo di osservazione 45°)	0/45
diretta (angolo di incidenza 45°)	diretta (angolo di osservazione 0°)	45/0
diretta (angolo di incidenza 0°)	diffusa	0/d
diffusa	diffusa	d/d
diffusa	diretta (angolo di osservazione 0°)	d/0

Ad esempio, il fattore di riflessione diretto-diffuso viene calcolato approssimando, mediante una sommatoria, il seguente integrale:

$$\rho_{0/d} = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} q_{0/\varepsilon_2} \sin \varepsilon_2 \cos \varepsilon_2 d\varepsilon_2$$

Le grandezze ora definite possono essere riferite a una radiazione complessa o monocromatica, il legame tra la caratteristica spettrale, indicata con  $\alpha(\lambda)$ , e quella globale è fornito dalle seguenti formule:

**caratteristica radiometrica:**

$$\alpha_e = \frac{\int_0^{\infty} S_\lambda \alpha(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S_\lambda d\lambda}$$

**caratteristica fotometrica:**

$$\alpha_v = \frac{\int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} S_\lambda \alpha(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} S_\lambda V(\lambda) d\lambda}$$

**caratteristica colorimetrica:**

$$X = \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} S_\lambda \bar{x}(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} S_\lambda \bar{y}(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda$$

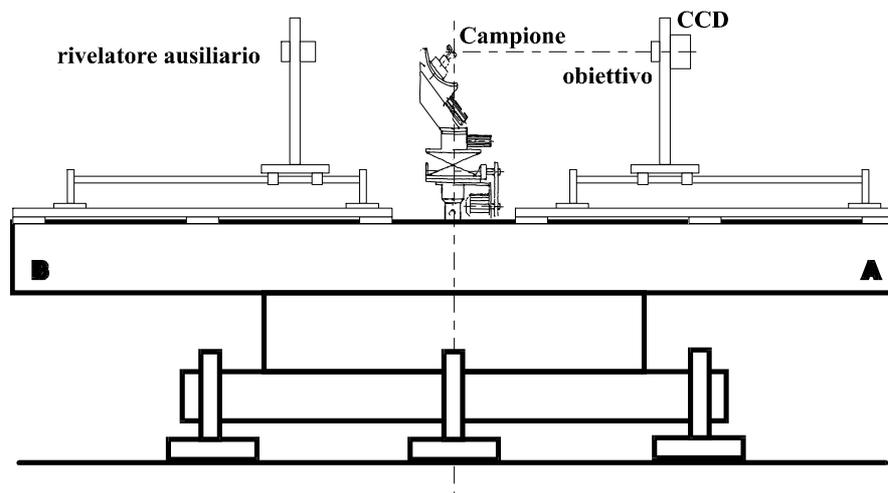
$$Z = \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} S_\lambda \bar{z}(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda$$

ove:

$S_\lambda$  è la distribuzione spettrale relativa dell'energia della radiazione incidente sul materiale,  
 $V(\lambda)$  è la risposta spettrale dell'osservatore fotometrico CIE,  
 $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  sono le funzioni colorimetriche CIE 1931,  
 $X, Y, Z$  sono le componenti tricromatiche CIE 1931 del materiale.

## 2. Il goniofotometro IEN

Presso l'IEN è stato realizzato un gonioriflettometro [3] che consiste essenzialmente in un doppio banco ottico (lungo complessivamente 4 m e largo 60 cm) che ruota intorno al suo asse centrale verticale e fa da supporto ai sensori fotometrici o radiometrici di misura (figura 2.).



**Figura 2** Il gonioriflettometro IEN.

Il sistema goniometrico è realizzato mediante 8 movimentazioni motorizzate e completamente automatizzate:

- due di tipo lineare sono impiegate per la scelta della zona, sulla superficie del provino da misurare;
- una, sempre lineare, compensa i differenti spessori dei campioni utilizzati;
- quattro di tipo rotativo impongono gli angoli di incidenza e di osservazione, tre ruotando il provino, una ruotando sul piano orizzontale il rivelatore;

- l'ultima, viene utilizzata, spostando il campione fuori dall'area di misura del rivelatore, allo scopo di permettere la misurazione della luminanza della sorgente.

Per progetto gli assi di rotazione di tutti i movimenti si intersecano nel punto O, coincidente con l'origine del sistema di riferimento del campione (figura 1.). Nello stesso punto si intersecano le rette orizzontali che determinano la direzione di osservazione (definita dalla posizione del rivelatore) e di incidenza (fissa rispetto al laboratorio).

È facile verificare che in questo modo il campione può essere illuminato e osservato da ogni direzione nello spazio.

Tutti i movimenti sono controllati mediante calcolatore. L'incertezza di movimentazione è  $10^{-2}$  mm sui posizionamenti lineari e  $10^{-2}$  rad per le rotazioni angolari. Le ridotte deformazioni della struttura meccanica del goniometro e l'accuratezza ottenuta nell'allineamento degli assi permettono di raggiungere un'incertezza di  $5 \times 10^{-2}$  rad sulla definizione degli angoli  $\varepsilon_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varphi_2$  di incidenza e osservazione [4].

La sorgente normalmente utilizzata, fissa rispetto al laboratorio, simula l'illuminante A e genera un fascio di luce focalizzato sul provino. L'area illuminata può variare da un minimo di 2 mm a un massimo di 40 mm. Anche l'iride di uscita del sistema ottico di focalizzazione può essere regolata, permettendo la generazione di fasci con angolo solido compreso tra 300 e 10  $\mu$ sr. Un sistema di controllo elettronico, utilizzando un fotorivelatore, mantiene stabile l'uscita della sorgente tra le tarature.

Per caratterizzazioni radiometriche e colorimetriche, viene usata una sorgente con lampada allo xeno e monocromatore. In questo caso, la taratura viene eseguita lunghezza d'onda per lunghezza d'onda e il sistema di controllo mantiene stabile l'uscita globale della sorgente.

Per caratterizzazioni riguardanti superfici quasi speculari è disponibile una sorgente laser.

In teoria, qualsiasi tipo di sensore può essere montato sul banco rotante anche se all'IEN è normalmente usata una matrice CCD composta da 512 per 512 pixel quadrati con lato pari a 27  $\mu$ m. Il sensore può essere utilizzato con un obiettivo (misure di luminanza) o senza, nel caso di misure di illuminamento.

Le caratteristiche peculiari di questo tipo di rivelatore hanno determinato il metodo di misurazione descritto nel paragrafo seguente e le caratteristiche metrologiche globali dello strumento.

Le dimensioni del rivelatore CCD non permettono di eseguire misurazioni in un angolo morto di circa 4° attorno alla direzione di incidenza. Questo angolo può essere ridotto mediante l'uso di un prisma associato all'obiettivo del rivelatore.

### 3. La procedura per la misurazione del coefficiente di luminanza

Sia  $D$  la distanza tra la sorgente luminosa e il campione in O e  $\varepsilon_1$  l'angolo di incidenza, considerato costante per tutti gli elementi  $\Delta S_{1i}$  della sorgente, ipotesi senz'altro corretta considerata la piccola estensione di questa.

L'illuminamento  $E_1$  in O può essere semplicemente scritto come:

$$E_1 = \frac{\cos \varepsilon_1}{D^2} \sum_i L_{1i} \Delta S_{1i}$$

dove  $L_{1i}$  è la luminanza in ogni elemento  $\Delta S_{1i}$  e la somma è estesa su tutta la superficie della sorgente.

Se la luminanza della sorgente luminosa è uniforme, come per gli altri goniofotometri [5] tutte le  $L_{1i}$  sono costanti e la sommatoria coincide con la luminanza  $L_1$  della sorgente moltiplicata per la sua area complessiva  $S_1$ .

Nel nostro caso, questo requisito non è necessario in quanto, mediante il rivelatore CCD, tutti i valori  $L_{1i}$  possono essere accuratamente misurati.

Nel caso di illuminamento uniforme e introducendo il parametro  $G$ :

$$G = \left( \cos \varepsilon_1 \frac{S_1}{D^2} \right)^{-1}$$

il valore di  $q$  può essere misurato mediante l'equazione:

$$q = G \frac{L_2}{L_1}$$

ove  $L_2$  è la luminanza del campione illuminato dalla sorgente di luminanza  $L_1$ .

Sfortunatamente, questo tipo di misura non è semplice poiché il rapporto tra  $L_1$  e  $L_2$  può superare anche 4 ordini di grandezza. Il peculiare funzionamento del rivelatore a matrice CCD permettere di risolvere questo problema attraverso differenti tempi di esposizione. Infatti il segnale in uscita dal CCD è proporzionale al prodotto della luminanza per il tempo di integrazione. Nel gonioriflettometro IEN il tempo di integrazione viene definito mediante un otturatore rotante appositamente progettato. Operando in questo modo, è possibile effettuare le due misure in condizioni di linearità del rivelatore. L'equazione finale utilizzata per la misurazione è quindi:

$$q = G \frac{T_2}{T_1} k$$

ove:

$T_1$  è il tempo di esposizione usato per la misurazione della luminanza della sorgente,

$T_2$  è il tempo di esposizione usato per la misurazione della luminanza del campione,

$k$  è un parametro correttivo dipendente dalle letture del CCD nelle due condizioni di misura.

Le condizioni di misura e la metodologia seguita per la misurazione assicurano:

- la riduzione dell'incertezza di misura, non essendo richiesti campioni di riferimento o eventuali tarature di tipo fotometrico,
- la linearità nel funzionamento del CCD, al fine di evitare l'uso di sorgenti ausiliarie [5],
- la compensazione delle disuniformità della sorgente.

#### **4. Fattori che influenzano l'incertezza della misura**

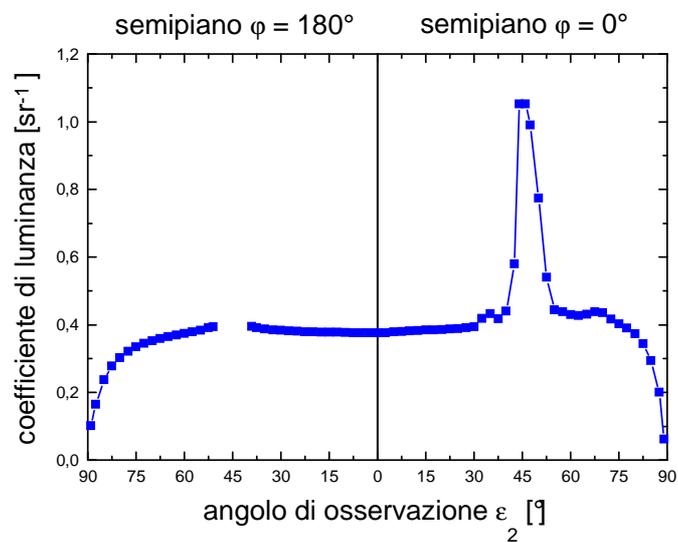
Sia nelle misurazioni di tipo assoluto, come quelle possibili con il gonioriflettometro IEN, che in quelle relative, l'incertezza di misura complessiva è influenzata da un numero notevole di parametri. Il seguente elenco non è certo esaustivo, ma vuole fornire esclusivamente una traccia per la corretta analisi dei singoli contributi all'incertezza.

- 1) Sorgente
  - distribuzione spettrale,
  - polarizzazione,
  - stabilità durante il ciclo di misura.
- 2) Geometria
  - accuratezza degli allineamenti angolari,
  - dimensione del fascio incidente - riflesso,
  - uniformità del fascio.
- 3) Rivelatore
  - risposta spettrale,
  - sensibilità alle condizioni di polarizzazione,
  - caratteristiche del sistema ottico,

- incertezza dei tempi di esposizione,
  - rumore e risoluzione del convertitore A/D.
- 4) Campione
- tipo di superficie,
  - omogeneità della superficie,
  - stabilità nel tempo,
  - stabilità al variare della sua temperatura,
  - spessore.
- 5) Laboratorio
- temperature,
  - pulizia.

## 5. Esempi di risultati

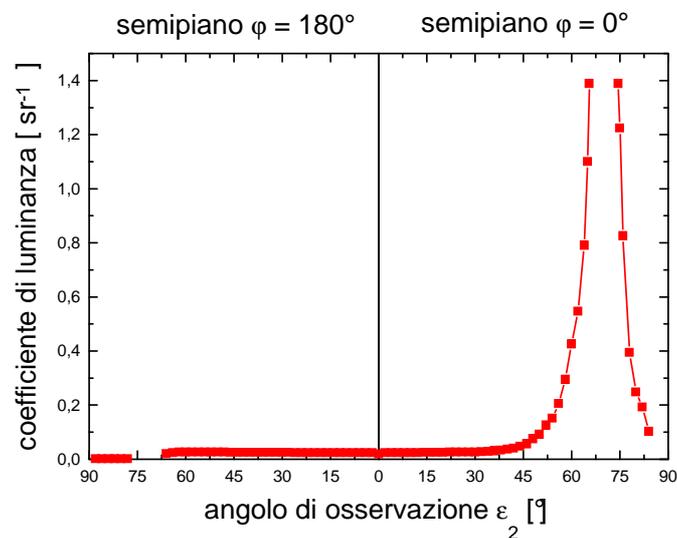
Nel seguito, a titolo esemplificativo, sono illustrati alcuni risultati di misurazioni eseguite con il gonioriflettometro IEN.



**Figura 3** Esempio di risultati di misurazione: condizioni di incidenza:  $\varphi_1=180^\circ$ ,  $\varepsilon_1=45^\circ$ .

Per quanto riguarda la caratterizzazione goniometrica di materiali nella figura 3. è riportato il grafico dell'andamento di  $q$  per un campione commerciale di  $\text{BaSO}_4$ . Si nota la componente regolare del fascio riflesso e la zona lambertiana centrale. È pure evidente, in corrispondenza dell'angolo polare di incidenza, la presenza della zona morta non misurabile a causa dell'ingombro del rivelatore.

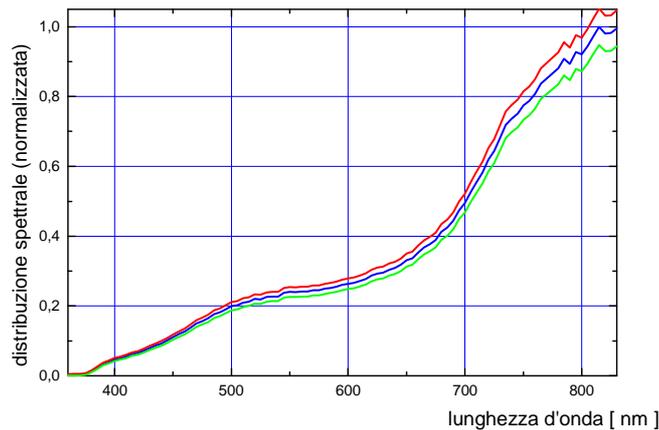
Nella figura 4. un grafico analogo riguarda un campione ceramico. In questo caso la componente regolare della riflessione risulta notevolmente superiore.



**Figura 4** Esempio di risultati di misurazione: condizioni di incidenza:  $\varphi_1=180^\circ$ ,  $\varepsilon_1=70^\circ$ .

La figura 5. rappresenta una misurazione della distribuzione spettrale di un campione colorato. In questo caso occorre considerare sia l'incertezza associata alla lunghezza d'onda, sia quella associata al valore della grandezza radiometrica misurata. L'incertezza sulla lunghezza d'onda dipende essenzialmente dall'accuratezza dei campioni di taratura utilizzati e dalla precisione meccanica dello strumento di misura. L'incertezza sulla grandezza radiometrica viene in genere espressa come somma di tre componenti proporzionali rispettivamente alla lettura e al fondo scala dello strumento di misura e al gradiente della curva di distribuzione spettrale.

Nel grafico sono riportati (incrementando sensibilmente, per motivi esplicativi, i coefficienti di proporzionalità) i limiti di incertezza calcolati secondo questa convenzione.

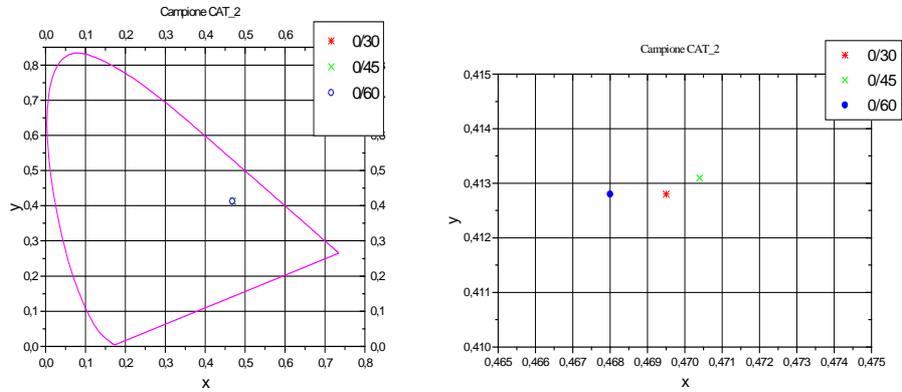


**Figura 5** Esempio di risultati di misurazione spettrale con indicazione dell'incertezza di misura.

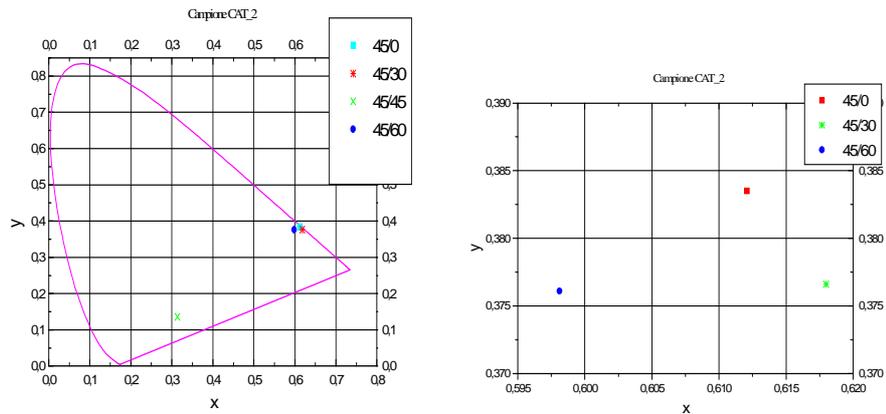
Nel caso di calcolo delle coordinate tricromatiche mediante la conoscenza dei valori spettrali, la valutazione dell'incertezza di quest'ultimi deve essere trasferita sull'incertezza associata alle coordinate tricromatiche. All'IEN si utilizza il metodo Montecarlo, valutando le coordinate tricromatiche di un certo numero di distribuzioni spettrali compatibili con quella effettivamente misurata.

Nelle misurazioni gonio-colorimetriche sono comuni i casi ove, ad elevate variazioni del coefficiente di luminanza (come nella figura 4.), sono associate variazioni minime delle coordinate tricromatiche (figura 6.). In questo caso, soltanto una corretta valutazione delle incertezze permette di discernere le effettive variazioni del comportamento del campione dalle conseguenze dell'accuratezza della strumentazione o della metodologia di misura.

La misurazione della componente speculare (figura 7.) crea in genere notevoli problemi di dinamica nella strumentazione e richiede un'accurata valutazione delle condizioni geometriche di misura.



**Figura 6** Esempio di risultati di misurazione: coordinate tricromatiche.



**Figura 7** Esempio di risultati di misurazione: coordinate tricromatiche, caso con riflessione speculare

## 6. Strumentazione

Nella presente analisi ci limiteremo ad alcune considerazioni sulla strumentazione fotometrica, adatta sia per misurazioni di tipo globale che di tipo

goniometrico. Non considereremo, invece, le caratteristiche dei gonioriflettometri perché si tratta di strumenti attualmente poco diffusi in ambito industriale.

Per eseguire misurazioni colorimetriche esistono essenzialmente due classi di strumenti: gli spettroradiometri e i colorimetri.

I primi, generalmente più costosi, permettono un'analisi spettrale della radiazione incidente e riflessa e il calcolo, per via numerica, delle coordinate tricromatiche. I vantaggi, in questo caso, sono evidenti potendo correggere i risultati per lo spettro della sorgente o eseguire valutazioni con illuminanti diversi da quello usato per la misurazione.

Concettualmente questi possono raggiungere accuratèzze elevate, anche se problemi di tipo tecnico, non sempre di semplice ed economica soluzione, ne possono ridurre le prestazioni. I parametri essenziali che caratterizzano lo strumento sono:

- scelta del dispositivo che effettua la dispersione della radiazione misurata (reticolo o prisma);
- metodo di misurazione (singolo rivelatore con rotazione dell'elemento che esegue la dispersione o sistema a multirivelatore con elemento fisso);
- accuratezza nella definizione della lunghezza d'onda;
- larghezza di banda e risoluzione spettrale;
- luce parassita;
- linearità, sensibilità e rumore dell'elettronica di lettura del segnale radiometrico;
- tempo di misura;
- disponibilità di accessori e sistemi ottici per ottenere adeguate condizioni di misura.

I colorimetri sono generalmente meno costosi e presentano accuratèzze inferiori. La loro limitazione principale consiste nell'impossibilità di apportare correzioni ai valori misurati per compensare, ad esempio, l'influenza della distribuzione spettrale della sorgente, se questa non è normalizzata o tarata.

Le prestazioni metrologiche dello strumento sono in gran parte determinate dalle caratteristiche ottiche (stabilità nel tempo e grado di correzione spettrale apportata) dei filtri utilizzati per ottenere le sensibilità spettrali necessarie alla valutazione delle coordinate tricromatiche.

Qualunque sia la tipologia di strumento utilizzato, è necessario seguire una definita procedura di taratura utilizzando campioni tarati da un laboratorio accreditato.

## 7. Conclusioni

Sono state fornite alcune indicazioni di base sulla misurazione goniometrica di materiali, evidenziando le cause che determinano l'incertezza delle misure. Le metodologie di misura e la strumentazione appositamente realizzata all'IEN permettono la taratura di campioni di riferimento adatti per misurazioni di tipo globale con livelli di incertezza commisurati alle odierne esigenze industriali.

## Riferimenti

- [1] CIE Publication No. 44 (TC-2.3) "Absolute Methods for Reflection Measurements", Commission International d'Eclairage, Paris 1079.
- [2] CIE Publication No 17.4, CEI Publication 50(845) "International Lighting Vocabulary", Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale, Genève 1987.
- [3] G. ROSSI, G. FUSCO, P. SOARDO "Photometric Characterization of Materials Through Gonioreflectometry" in CIE Proceedings 23rd Session pp 91-94, New Delhi 1995.
- [4] G. ROSSI, P. SOARDO " A new gonioreflectometer" in CIE Proceedings 22nd Session pp 59-60, Melbourne 1991.
- [5] W. ERB, "Computer controlled gonioreflectometer for the measurement of spectral reflection characteristics", *Applied Optics*. Vol. **19** (22), pp. 3789-3794, 1980.

## **Sistemi Ottici Innovativi (MIOS)**

**Raffaella Bisconti  
MINOLTA Italia Srl**

Via Stephenson, 37 – 20157 Milano

Tel. 02-39011342, Fax. 02-39011283 – E\_mail: biscon1@ibm.net

**Riassunto** - Minolta è lieta di annunciare la nuova e rivoluzionaria tecnologia MIOS (Minolta Innovative Optical System), frutto di un'approfondita ricerca e sviluppo e dell'elevato know-how nel settore optoelettronico, impiegata nella nuova generazione di spettrofotometri da banco.

Il primo spettrofotometro che utilizza questa nuova tecnologia è il CM-3600d. Dalla tecnologia MIOS l'utente trae notevoli benefici, poiché oltre a facilitare le misurazioni tradizionali in termini di migliore precisione, prestazioni, versatilità, operabilità e manutenzione, permette di affrontare nuovi campi d'applicazione. Grazie all'esclusiva tecnologia MIOS, il CM-3600d non possiede più alcuna parte meccanica in movimento (eccetto la sola lente di zoom) e inoltre non necessita più di ricalibrizioni continue ad ogni cambiamento dei parametri strumentali, garantendo all'operatore un notevole risparmio di tempo.

### **1. Introduzione**

Minolta è un'azienda leader nel campo della misurazione del colore, la cui filosofia è volta alla soddisfazione delle richieste dei suoi clienti con sviluppi innovativi: un caso significativo è dato dall'introduzione - negli anni '80 - dei colorimetri tristimolo portatili, che hanno segnato un'importantissima svolta a livello mondiale e che, ancor oggi, riportano un grande successo, soprattutto perché hanno reso popolare la misurazione del colore nelle industrie e nei laboratori.

In seguito, Minolta ha lanciato i suoi primi spettrofotometri portatili, per portare anche al di fuori dei laboratori l'elevata precisione e la versatilità di applicazione. Gli spettrofotometri da banco di riferimento con prestazioni elevate, hanno recentemente completato la gamma e hanno fatto sì che Minolta si affacciasse anche nei settori di mercato dove tradizionalmente non era mai stata presente.

### **2. Il mercato del colore**

Vista l'ampia scelta di apparecchiature offerta da molti fornitori diversi oggi sul mercato e particolarmente nel campo della strumentazione da banco, la clientela deve fronteggiare qualche difficoltà nella scelta dello strumento che più risponde alle proprie esigenze. Le differenze tra i prodotti non sono talvolta così facili da

comprendere.

Un fatto è però chiaro, cioè che tutti richiedono precisione, affidabilità, efficienza, semplicità di utilizzo e non ultimo un buon prezzo. Minolta pensa che queste richieste da parte dei clienti, a pochi mesi dal 21° secolo, siano normali. Ecco perché ha sviluppato la nuova tecnologia MIOS!

### 3. Minolta Innovative Optical System (MIOS)

Il Sistema Ottico Innovativo Minolta (MIOS) sostituisce i tradizionali movimenti meccanici degli elementi ottici all'interno degli spettrofotometri, con avanzati calcoli numerici.

MIOS, che consiste in un'insieme di numerose caratteristiche esclusive brevettate Minolta (Fig. 1), offre all'operatore la possibilità di effettuare varie combinazioni di misura simultanee, garantisce sicurezza a lungo termine, le più alte prestazioni ad un costo contenuto, un miglioramento dell'accordo inter-strumentale e comodità d'utilizzo nella pratica quotidiana.



Fig. 1. Caratteristiche principali della tecnologia MIOS

#### *Numerical Gloss Control (NGC)*

Il metodo tradizionale per la misura della Riflettanza con Componente Speculare Inclusa (SCI) e Componente Speculare Esclusa (SCE) prevede la movimentazione meccanica di una trappola di luce, collocata sulla sfera d'integrazione. Quando la trappola è chiusa si effettua la misura con SCI e quando è aperta la riflessione speculare viene fatta uscire dalla trappola e si effettua la misura con SCE. Sebbene le misure effettuate con questo metodo siano precise, la movimentazione meccanica della trappola di luce può talvolta dare dei problemi. Inoltre il sistema di movimentazione della trappola aumenta i costi di fabbricazione e rende le dimensioni dello strumento meno compatte.

Un metodo alternativo utilizzato in alcuni spettrofotometri, prevede un sensore CCD che posizionato nella sfera all'incirca nella zona della trappola di luce, misura il gloss. Con questo metodo si effettua contemporaneamente la misura della

riflettanza con specularità inclusa ed esclusa.

Tuttavia, questo sistema presenta due notevoli svantaggi:

- il CCD rileva il gloss ad un'unica lunghezza d'onda, tipicamente ad una lunghezza d'onda di circa 550 nm, pertanto il calcolo di SCE risulta molto impreciso.
- solitamente il CCD ha dimensioni molto ridotte e non copre completamente la zona della trappola di luce, rilevando un segnale piuttosto piccolo che minimizza il rapporto segnale/rumore;

Il metodo NGC è completamente differente dai due precedentemente illustrati. Con la tecnica Numerical Gloss Control, in una singola misura (entro 5 secondi), si ottengono le letture reali SCI e SCE su tutto lo spettro, senza ulteriori manipolazioni. Ciò è reso possibile dalla nuova illuminazione brevettata (doppio scatto di flash sequenziale, un flash diffuso ed un flash direzionale) oltre che dall'esclusivo calcolo optoelettronico, che evitano l'uso di una trappola di luce azionata meccanicamente.

Le singole fasi sono possibili in meno di 4 secondi.

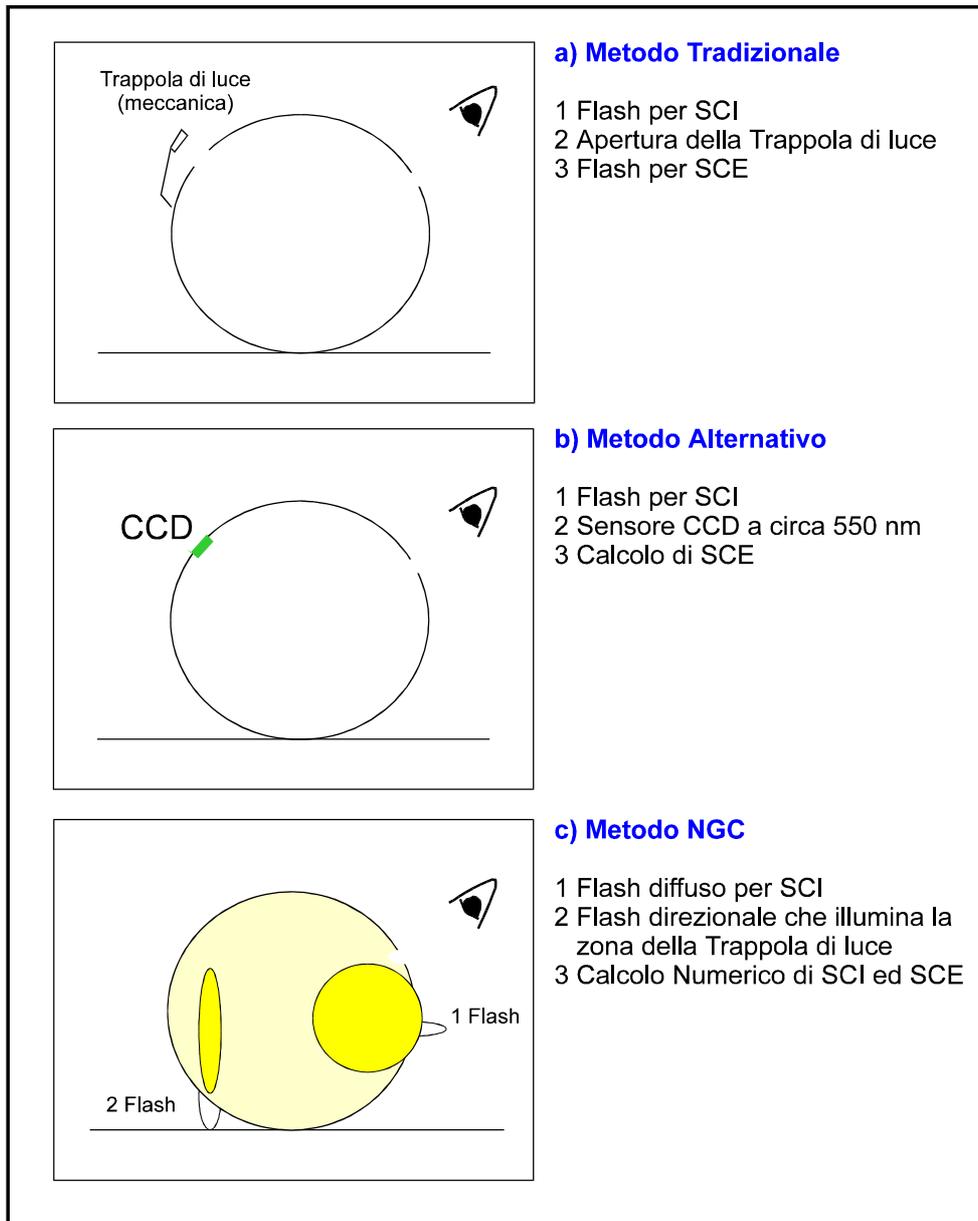
#### ***Numerical UV Control (NUVC)***

Il controllo numerico della componente UV serve a sostituire la tradizionale, confusa e lenta calibrazione UV che veniva effettuata spostando uno o più filtri di esclusione UV.

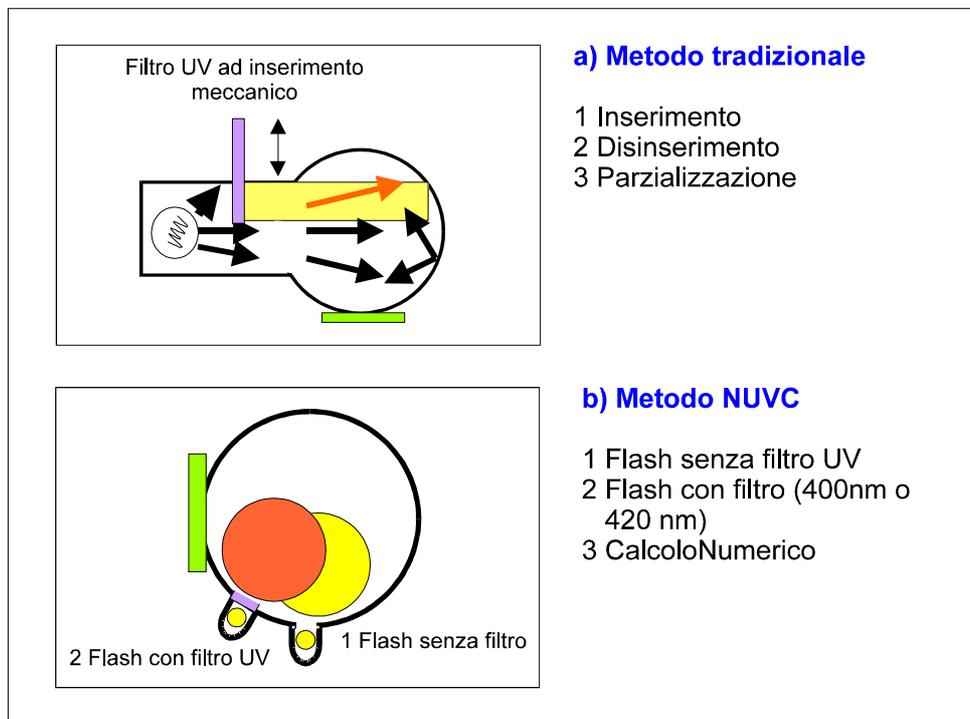
Il brevettato NUVC permette di effettuare calcoli ad alta velocità, molto accurati ed affidabili nei casi in cui viene richiesta la gestione e l'esatta regolazione dell'energia UV, come ad esempio in industrie che utilizzano candeggianti ottici per tessuti, carta o detersivi.

Due flash vengono scattati sequenzialmente, uno con piena energia UV, l'altro con un filtro di esclusione UV ed i valori misurati vengono corretti numericamente per ottenere le caratteristiche spettrali o l'indice di bianco dello standard di fluorescenza prescelto.

Vengono fornite in configurazione standard due lampade filtrate, rispettivamente da 400 nm e da 420 nm, che escludono gli UV; ciascun filtro viene selezionato senza alcuna manipolazione meccanica.



**Fig. 2. a)** Metodo tradizionale, **b)** Metodo alternativo, **c)** «Numerical Gloss Control» (NGC)



**Fig. 3.** a) Metodo tradizionale, b) Numerical UV Control NUVC

#### 4. Altre soluzioni tecniche adottate con la tecnologia MIOS

##### *Doppio raggio reale*

Il sistema ottico utilizzato nella tecnologia MIOS può essere considerato un *sistema a doppio raggio reale* poiché utilizza un monocromatore con un unico reticolo olografico piatto (sia per il fascio riflesso dal campione sia per quello di riferimento) ed un doppio array di fotodiodi al Silicio. Anche quest'ultimo elemento di brevetto Minolta è stato appositamente sviluppato per massimizzare la risposta spettrale a lunghezze d'onda critiche ed il rapporto segnale/rumore.

Il principale vantaggio dell'utilizzo di un sistema di feedback a *doppio raggio reale* con unico reticolo di diffrazione, è la riduzione della possibilità di errore dovuta all'utilizzo di due monocromatori da tarare.

##### *Utilizzo di Dinamic Link Libraries (DLL)*

La tecnologia MIOS prevede che nessun calcolo venga effettuato sulla EPROM nello strumento e che pertanto vengano forniti i dati grezzi in uscita da esso. Gli

strumenti con tecnologia MIOS risultano interamente controllabili da PC, infatti tutti i calcoli e le calibrazioni vengono effettuati via software in DLL. L'utilizzo di DLL comporta una serie di benefici in termini di rapidità e precisione di calcolo e non ultimo di risparmio di tempo evitando la necessità di ricalibrare gli strumenti ad ogni variazione dei parametri strumentali. Con un'unica calibrazione completa al momento dell'accensione, per esempio, l'operatore può poi effettuare, alternandole secondo necessità, misure in riflettanza, trasmittanza, con SCI ed SCE (o con entrambe simultaneamente), con UV inclusi, esclusi o parzializzati ed infine indistintamente tutto ciò è possibile con tutte le aperture a disposizione.

Spec.	Apertura	UV
SCI	$\left\{ \begin{array}{l} \varnothing 4 \text{ mm} \\ \varnothing 8 \text{ mm} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{UV esclusi} \\ \text{UV inclusi da 400nm} \end{array} \right.$
SCE	$\varnothing 25 \text{ mm}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CIE Indice Bianco} \\ \text{CIE IB e Tinta} \\ \text{Riflettanza Spettrale} \end{array} \right.$

Fig. 4. Varie combinazioni di misura possibili

## 5. Il nuovo spettrofotometro da banco Minolta CM-3600d

Il primo strumento che utilizza la nuova tecnologia MIOS è lo spettrofotometro da banco CM-3600d.

Caratteristiche ad alto livello, finora disponibili solo su strumenti di fascia alta, sono di serie su CM-3600d. Il monocromatore che comprende un unico reticolo olografico piatto e un doppio array di fotodiodi al Silicio per un sistema di feed back a doppio raggio reale, la gamma spettrale da 360 a 740 nm con intervallo di 10 nm, l'ampia sfera integratrice ( $\varnothing 152 \text{ mm}$ ) interamente ricoperta di  $\text{BaSO}_4$  e le quattro lampade Xe-pulsate ad alta intensità, assicurano un'alta precisione e le migliori prestazioni in grado di soddisfare persino le più rigorose esigenze di un Laboratorio di Ricerca e Sviluppo.

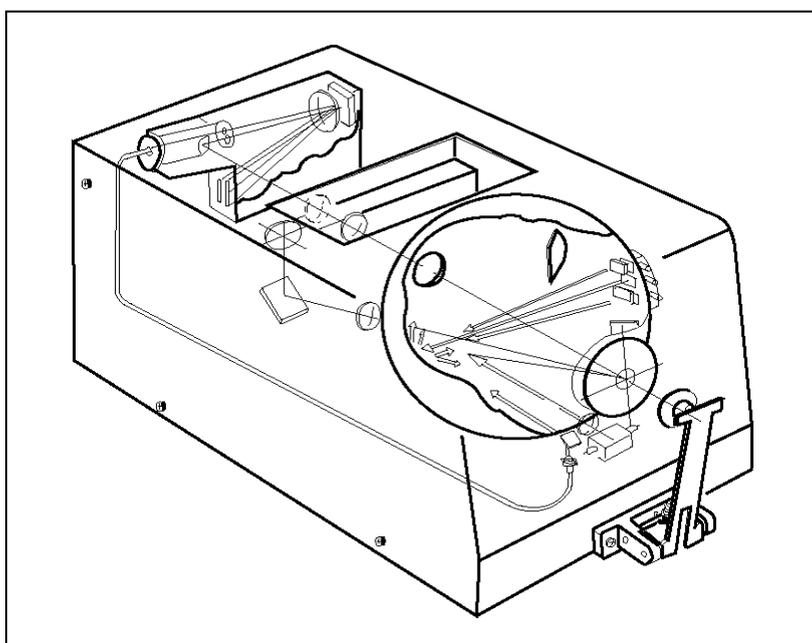
I componenti allo stato solido che compongono lo strumento resistono all'usura e permettono a ciascun CM-3600d di superare con successo il severo programma di prova a cui è sottoposto per soddisfare i più alti standard qualitativi Minolta in conformità alla normativa ISO 9001.

Qualunque sia l'aspetto del campione da misurare, CM-3600d permette la sua misurazione in modo Riflettanza per campioni coprenti, in modo Trasmittanza per

solidi e liquidi trasparenti in modo Trasmittanza diffusa per materiali traslucidi come la plastica. Per coprire tutti i tipi di campione, è possibile disporre di 3 aperture diverse: i diametri LAV di  $\varnothing$  25,4 mm, MAV di  $\varnothing$  8 mm e SAV di  $\varnothing$  4 mm. I risultati delle misurazioni sono indipendenti dall'apertura usata. Lo zoom ottico con regolazione automatica della messa a fuoco è completamente controllato da PC.

Misurazioni simultanee con specularità inclusa ed esclusa e la precisa regolazione dell'energia UV vengono compiute in modo semplice, affidabile e rapido grazie ai controlli NGC e NUVC.

Il sistema di visione dei campioni utilizza uno specchio luminoso che consente all'utilizzatore di posizionare con precisione il campione da seduto.



**Fig. 5.** Scheletro dello Spettrofotometro CM-3600d

Molteplici test effettuati sullo strumento nei principali laboratori di riferimento internazionali hanno confermato, con un ampio margine di sicurezza, i valori di ripetibilità e di accordo inter-strumentale dichiarati da Minolta. La selezione accurata, la fabbricazione e l'assemblaggio di elementi essenziali garantiscono precisione assoluta, alta affidabilità e stabilità nel tempo. Tutti gli elementi sono di uguale livello e si combinano perfettamente tra loro. Inoltre, grazie alla tecnologia MIOS, non ci sono parti mobili all'interno dello strumento (tranne l'obiettivo zoom), a garanzia di una maggior stabilità a lungo termine.

Infine, un'altra innovazione in via di brevetto, consente di ottenere un accordo inter-strumentale superiore, assolutamente necessario per l'«*Inter-Companies Color Data Exchange*» nell'odierna economia mondiale e di selezionare la migliore combinazione degli strumenti Minolta, richiesto in un'azienda grazie alla piena compatibilità di lettura tra questi diversi modelli. Ecco pertanto, grazie all'innovazione apportata dalla tecnologia MIOS, l'introduzione di una nuova specifica destinata a diventare fondamentale nel mondo della strumentazione per la misurazione del colore: l'accordo Inter-modello.

Tutte le funzioni del CM-3600d sono supportate dal nuovo software di Controllo Qualità SpectraMagic 2.0 (per ambiente MS Windows), che permette di controllare al meglio le caratteristiche avanzate dello strumento, con un'operatività ed un'interfaccia operatore molto semplice.

### Caratteristiche tecniche dello spettrofotometro Minolta CM-3600d

Geometria di misura	riflettanza: d/8 (illuminazione diffusa/ osservazione 8°); SCI ed SCE simultanee. trasmittanza: d/0 (illuminazione diffusa/ osservazione 0°)
Rilevatore	array di fotodiodi al Silicio con reticolo olografico piatto
Gamma lunghezze d'onda	da 360 a 740 nm
Passo lunghezze d'onda	10 nm
Gamma fotometrica	da 0 a 200%; risoluzione: 0.01%
Mezza larghezza d'onda	circa 10 nm in media
Diametro sfera	152 mm (6»)
Area di illuminazione/misura	riflettanza: modificabile tra LAV, MAV e SAV LAV: illum. Ø 30.0 mm/misura Ø 25.4 mm MAV: illum. Ø 11.0 mm/misura Ø 8.0 mm SAV: illum. Ø 7.0 mm/misura Ø 4.0 mm trasmittanza: circa Ø 17 mm
Sorgenti luminose e Regolazione UV	lampade ad arco Xe pulsate (4 unità); 1 flash diffuso non filtrato 2 flash direzionale non filtrato 3 flash diffuso filtrato a 400nm 4 flash diffuso filtrato a 400nm con selezione alimentazione (flash a intensità massima o ridotta) controllabile da PC
Ripetibilità	riflettanza spettrale: deviazione standard entro 0.10% cromaticità: deviazione standard entro 0.02 $\Delta E^*ab$
Spostamento di temperatura	riflettanza spettrale: entro 0.10% $C^\circ$ differenza cromatica: entro 0.05 $\Delta E^*ab$
Accordo inter-strumentale	entro 0.15 $\Delta E^*ab$ (SCI)
Tempo di misurazione	circa 1,5 secondi (per iniziare l'emissione di dati)
Intervallo di misurazione	5 sec. (tutti i flash)
Osservazione campione	Visore con specchio luminoso
Alimentazione	AC 100V/120V/230V/ 50/60Hz (usando l'adattatore AC incluso)
Interfaccia	RS-232c standard; D-Sub da 9 pin
Temperatura operativa/umidità	da 13 a 33°C/inferior e a 80% di umidità relativa senza condensa
Temperatura di conservazione/umidità	da 0 a 40°C/inferiore a 80% di umidità relativa senza condensa
Dimensioni	244 x 208 x 378 mm
Peso	12 Kg

# **Sistemi di controllo cromatico e analisi colorimetrica basati su filtri tricromatici**

**Antonio Zoggia**  
**INGENIA srl**

Via Leonardo da Vinci 20, 35035 Mestrino (PD)

**Riassunto** - Vengono presentati sistemi di controllo e analisi del colore basati su filtri ottici costituiti da tre settori colorati (RGB). In una prima applicazione viene discusso un sistema di controllo cromatico per stampa fotografica, in cui il filtro tricromatico, posto nella “pupilla” del sistema di proiezione, determina il peso relativo dei tre colori principali. In un'altra applicazione viene analizzato un semplice colorimetro a riflessione o trasmissione, in cui il filtro tricromatico permette di misurare in parallelo il peso relativo dei tre colori nella luce riflessa o trasmessa da un campione. Per entrambe le applicazioni vengono in particolare analizzati gli accoppiamenti filtro / fotorivelatori.

## **1. Introduzione**

L'uso sempre più esteso di metodi colorimetrici nelle più disparate applicazioni industriali ha portato allo sviluppo di strumentazioni molto sofisticate, nelle quali spesso però le elevate prestazioni sono accompagnate da una non trascurabile complessità di funzionamento (almeno quando si vogliono sfruttare a pieno le potenzialità della apparecchiatura) e, soprattutto, da un elevato costo. Ci è sembrato quindi opportuno studiare e sviluppare dei sistemi di controllo cromatico che potessero unire alta sensibilità, grande rapidità di misura, semplicità di costruzione e -quindi- di esercizio, a costi contenuti.

Dal punto di vista concettuale alla base di questi sistemi vi è un semplice filtro tricromatico [1], cioè un filiro suddiviso in tre settori, che trasmettono rispettivamente la radiazione rossa (*R*), verde (*G*) e blu (*B*). Utilizzando un fascio luminoso focalizzato, la scomposizione cromatica effettuata dal sistema dipende dalla posizione relativa del filtro rispetto al fascio di luce. Si può quindi avere una scomposizione spazialmente uniforme, in cui le aree di ciascun settore del filtro sono egualmente illuminate, come pure una scomposizione disuniforme, in cui le porzioni illuminate di ciascun settore sono diverse. Nel primo caso il filtro tricromatico agisce da analizzatore della radiazione incidente, mentre nel secondo caso agisce da controllore della distribuzione spettrale della radiazione stessa. Nel seguito illustreremo sommariamente due sistemi in cui si fa uso delle diverse funzioni del filtro tricromatico.

## 2. Sistema di controllo cromatico per stampa fotografica

Nella stampa fotografica il controllo cromatico del fascio luminoso riveste un'importanza fondamentale. Nel sistema proposto tale controllo viene assicurato dal filtro ottico a tre settori posto nella "pupilla" del sistema di proiezione. Le intensità luminose trasmesse dai tre settori del filtro sono misurate da tre fotorivelatori, posti dietro ciascun settore colorato. Indicando con  $I_r$ ,  $I_g$ ,  $I_b$  tali valori di intensità, è possibile conoscere i "pesi" relativi dei tre colori calcolando i rapporti:

$$P_r = \frac{I_r}{I_r + I_g + I_b}$$

$$P_g = \frac{I_g}{I_r + I_g + I_b}$$

$$P_b = \frac{I_b}{I_r + I_g + I_b}$$

Se i "pesi" misurati sono diversi da quelli considerati ottimali, il filtro ottico viene mosso sul piano focale del sistema ottico, fino a che si giunge nella posizione in cui i "pesi" misurati coincidono con quelli voluti. L'intero sistema di controllo è quindi costituito dai seguenti moduli:

- i) *Modulo fotorivelatore*, solidale con il filtro ottico ma rimovibile, costituito da tre fotodiodi posti dietro ai tre settori del filtro e capaci quindi di misurare l'intensità della luce trasmessa su ciascuna banda cromatica. Questo modulo viene sganciato dal filtro e allontanato dal sistema ottico allorchè il filtro risulta posizionato in modo ottimale.
- ii) *Modulo di processamento elettronico*, costituito essenzialmente da un microprocessore, che trasforma i segnali elettrici provenienti dai fotorivelatori in valori di intensità luminosa (utilizzando le curve di dettività dei rivelatori stessi e le curve di trasmissione dei filtri), calcola i "pesi" cromatici e li confronta con quelli desiderati (inizialmente memorizzati).
- iii) *Modulo attuatore elettromeccanico*, basato su trasduttori piezoelettrici, che effettua la movimentazione del filtro tricromatico sul piano focale in base al segnale ricevuto dal modulo di processamento elettronico.

## 3. Sistema di controllo colorimetrico per riflessione / trasmissione

Il controllo del colore in impianti di produzione richiede sistemi affidabili, economici e di semplice utilizzo. Per rispondere a tali requisiti proponiamo un

sistema basato sull'uso di filtri tricromatici e costituito dalle parti di seguito descritte (vedi anche figura 1).

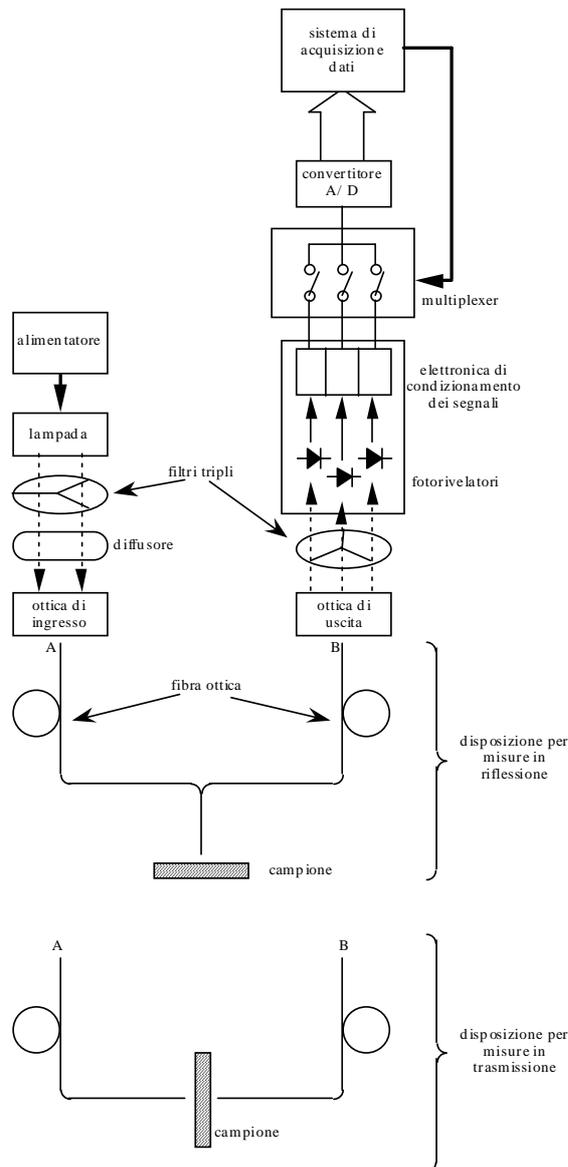


Fig. 1 Colorimetro a riflessione e/ o trasmissione basato su filtro tricromatico.

- i) *Modulo di illuminazione*, contenente una lampada ad alta brillantezza, l'ottica di focalizzazione, un filtro tricromatico, un diffusore ed una fibra ottica. Il filtro

tricromatico, la cui posizione su un piano focale può essere variata in modo automatico o manuale, permette di regolare in un ampio intervallo la distribuzione spettrale della luce incidente, in funzione delle caratteristiche del materiale da controllare (ad esempio, aumentando l'intensità della componente maggiormente assorbita dal campione). Il diffusore è introdotto per mescolare spazialmente l'uscita luminosa del filtro tricromatico prima di effettuare la focalizzazione sulla fibra ottica che illumina il materiale da testare.

- ii) *Modulo di fotorivelazione*, nel quale la luce riflessa o trasmessa dal campione e prelevata da un'altra fibra ottica è inviata su un secondo filtro a tre colori, dietro il quale sono posti tre fotodiodi. Differentemente da quanto avviene nel sistema di controllo cromatico descritto nel paragrafo precedente, qui i fotorivelatori sono fissati al filtro tricromatico. Le correnti di ciascun fotodiodo sono convertite in tensioni e amplificate prima di essere inviate al modulo di acquisizione dati.
- iii) *Modulo di acquisizione / elaborazione dati*, nel quale i dati provenienti dai fotorivelatori, opportunamente digitalizzati (tipicamente con un convertitore a 12 bit), vengono inviati ad un microprocessore (o ad un PC) e letti. Anche in questo caso vengono calcolati i “pesi” relativi dei singoli colori, secondo le relazioni presentate nel paragrafo precedente. Tali “pesi” vengono rapportati a quelli di un opportuno materiale di riferimento, memorizzati inizialmente nella fase di taratura del sistema.

#### **4. Struttura dell'apparato di fotorivelazione**

Per l'apparato di fotorivelazione, presente in ognuno dei sistemi precedentemente discussi, sono possibili due soluzioni costruttive alternative.

Nella prima soluzione, che chiameremo ibrida, i fotorivelatori sono costituiti da tre distinti fotodiodi *p-n* o *p-i-n* di silicio cristallino, con preamplificatore incorporato, ciascuno affacciato ad un settore del filtro ottico. È anche possibile utilizzare un unico rivelatore “custom”, sempre in silicio cristallino, suddiviso al suo interno in tre settori che si giustappongono ai settori del filtro (tale dispositivo è costruttivamente analogo ai fotorivelatori a due o a quattro quadranti, utilizzati nei sistemi di allineamento ottico).

Nella seconda soluzione, di tipo integrato, i fotorivelatori formano una unica struttura con il filtro ottico e anzi sono depositati, sotto forma di film sottili, direttamente sul filtro ottico. Ciò è possibile utilizzando la tecnologia del silicio amorfo idrogenato [2], che permette di realizzare strutture *p-i-n* con risposta spettrale piatta nel visibile, tipicamente tra 400 e 650 nm. Si noti che con questa tecnologia appare possibile distribuire gli elementi fotorivelatori lungo una corona circolare posta sulla zona esterna del filtro: in tal modo, nell'applicazione al sistema di controllo cromatico, risulta possibile misurare le componenti cromatiche e -al tempo stesso- lasciar passare una larga parte della luce incidente.

## **Ringraziamenti**

Si ringrazia il Prof. F. Galluzzi della Terza Università di Roma per le discussioni e i suggerimenti sui sistemi di fotorivelazione

## **Bibliografia**

- [1] A. Zoggia, brevetto n° 01262641 (1996).
- [2] vedi ad esempio J. Kanicki (ed.), *Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Optoelectronic devices*, Artech House, Boston (1994).

# Deconvoluzione del fattore di riflessione spettrale e calcoli colorimetrici con sviluppo in serie locale al 2° ordine

Claudio Oleari

Dipartimento di Fisica dell'Università di Parma, 43100 Parma  
tel 0521-905214, FAX 0521-905223, E\_mail oleari@fisica.unipr.it

**Riassunto** - La misurazione spettrofotometrica del fattore di riflessione spettrale viene analizzata in funzione della trasmittanza spettrale del monocromatore al fine di operare una deconvoluzione sui dati sperimentali e calcolare i valori del tristimolo.

## 1. Introduzione

Solitamente, con le parole *calcoli colorimetrici* si intendono quelle operazioni che,

1. dato un insieme di misure spettrofotometriche  $R_s(\lambda_i)$  corrispondenti alle lunghezze d'onda  $\lambda_i$  relativi ad un campione,
2. scelto un illuminante  $S(\lambda)$ ,
3. scelto l'Osservatore standard CIE 1931 o quello supplementare CIE 1964 (o altro, per es. Judd-Vos),

permettono di ottenere i valori del tristimolo corrispondenti. Tali operazioni seguono raccomandazioni CIE [1], ma non sono definiti alcuni procedimenti che riguardano

- a) la *deconvoluzione* dei dati spettrofotometrici,
- b) l'*ottimizzazione dei pesi* (tecnica questa che dovrebbe sostituire la laboriosa interpolazione del fattore di riflessione spettrale).

Per quanto riguarda il punto b), tavole dei pesi ottimizzati sono state date prima da Stearns [2] e poi dalla ASTM [3] ed oggi questi dati possono ritenersi soddisfacenti (per una analisi di tali problemi vedi [4-13]).

Per quanto riguarda il punto a) il problema è assai complesso. Esiste una formula generale ed approssimata dovuta a Stearns & Stearns [9], la quale, nell'ipotesi che la funzione di banda passante sia triangolare e che il passo con cui si effettuano le misurazioni sia uguale alla larghezza di tale funzione a metà altezza (come raccomanda la CIE), corregge i dati sperimentali non deconvoluti  $R_s(\lambda_i)$  corrispondenti alle lunghezze d'onda  $\lambda_i$  nel modo seguente:

$$R_c(\lambda_i) = \begin{cases} (1+k)R_s(\lambda_{\min}) - k R_s(\lambda_{\min+1}) & \text{per } \lambda_i = \lambda_{\min} \\ -k R_s(\lambda_{i-1}) + (1+2k)R_s(\lambda_i) - k R_s(\lambda_{i+1}) & \text{per } \lambda_i \neq \lambda_{\min}, \lambda_{\max} \\ -k R_s(\lambda_{\max-1}) + (1+k)R_s(\lambda_{\max}) & \text{per } \lambda_i = \lambda_{\max} \end{cases} \quad (1)$$

dove la costante  $k$  viene posta solitamente uguale a 0.1, ma in alcune pubblicazioni assume il valore 0.09 e in altre  $1/12 = 0.0833..$

In questo lavoro si propone una tecnica di deconvoluzione dei dati spettrofometrici  $R_s(\lambda_i)$  non rigida come la (1) ma che si adegua ai dati sperimentali secondo uno sviluppo in serie di potenze locale, troncato virtualmente al terzo ordine ma di fatto troncato al secondo ordine, avendo ruolo solo i termini pari.

## 2. Misurazione spettrofotometrica del fattore di riflessione spettrale

La misura del fattore di riflessione di un dato campione mediante spettrofotometro consiste di un insieme di dati  $R_s(\lambda_i)$  corrispondenti alle lunghezze d'onda  $\lambda_i$ , ciascuno dei quali è dato da

$$R_s(\lambda_i) = \frac{J(\lambda_i)}{J_{WS}(\lambda_i)} R_{WS}(\lambda_i) \quad (2)$$

dove  $J(\lambda_i)$  e  $J_{WS}(\lambda_i)$  sono i segnali del fotorivelatore dello spettrofotometro riconducibili ai risultati di due operazioni di *convoluzione*, una eseguita sul campione in esame e rappresentata dal seguente integrale

$$J(\lambda_i) = \int_{\lambda_i - \Delta\lambda}^{\lambda_i + \Delta\lambda} S_\lambda R(\lambda) T(\lambda - \lambda_i) E(\lambda) d\lambda \quad , \quad (3)$$

e una eseguita sulla superficie di riferimento, nota come *Working Standard*, il cui fattore di riflessione è certificato da un laboratorio metrologico

$$J_{WS}(\lambda_i) = \int_{\lambda_i - \Delta\lambda}^{\lambda_i + \Delta\lambda} S_\lambda R_{WS}(\lambda) T(\lambda - \lambda_i) E(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

dove

$S_\lambda$  è la densità spettrale di potenza della lampada presente nello spettrofotometro,

$R(\lambda)$  è il fattore di riflessione spettrale del campione in esame, grandezza incognita,

$R_{WS}(\lambda)$  è il fattore di riflessione spettrale del riferimento,

$T(\lambda - \lambda_i)$  è la trasmittanza spettrale del monocromatore, spesso detta *funzione strumento* e anche *funzione di banda passante*,

$E(\lambda)$  è la risposta spettrale del fotorivelatore dello spettrofotometro,

$\Delta\lambda$  è la larghezza della funzione di banda passante, qui rappresentata dalla  $T(\lambda - \lambda_i)$ .

La CIE raccomanda che

- 1) la  $T(\lambda - \lambda_i)$  sia una funzione triangolare con base uguale a  $2\Delta\lambda$

$$T(\lambda - \lambda_i) = \begin{cases} 0 & \text{per } \lambda < \lambda_i - \Delta\lambda \\ \Delta\lambda + \lambda - \lambda_i & \text{per } (\lambda_i - \Delta\lambda) \leq \lambda < \lambda_i \\ \Delta\lambda - \lambda + \lambda_i & \text{per } \lambda_i \leq \lambda \leq (\lambda_i + \Delta\lambda) \\ 0 & \text{per } \lambda_i + \Delta\lambda < \lambda \end{cases} \quad (5)$$

(ciò si ottiene nei monocromatori con reticolo di diffrazione ponendo le fenditure d'ingresso e uscita uguali tra loro e con i componenti ottici che precedono e seguono il reticolo simmetrici);

- 2) le misurazioni siano eseguite con un passo uguale alla larghezza  $\Delta\lambda$  della funzione di banda passante  $\lambda_{i+1} = \lambda_i + \Delta\lambda$  per ogni  $i$ ;  
3) la larghezza della funzione di banda passante valga  $\Delta\lambda \leq 1$  nm.

Se le raccomandazioni della CIE sono soddisfatte  $R_s(\lambda_i)$  può essere considerata una buona approssimazione del fattore di riflessione vero  $R(\lambda_i)$ . In particolare per  $\Delta\lambda \leq 1$  nm le grandezze  $S_\lambda$ ,  $E(\lambda)$ ,  $R(\lambda)$  e  $R_{ws}(\lambda)$  possono ritenersi costanti nell'intervallo d'integrazione per cui

$$R_s(\lambda_i) = \frac{J(\lambda_i)}{J_{ws}(\lambda_i)} R_{ws}(\lambda_i) \cong R(\lambda_i) \quad (6)$$

Tale approssimazione non vale più per  $\Delta\lambda > 1$  nm e occorre operare una *deconvoluzione*, cioè risalire alla funzione incognita  $R(\lambda)$  dai dati sperimentali  $R_s(\lambda_i)$ .

### 3. Fattore di riflessione spettrale e deconvoluzione dei dati spettroscopici

Per analizzare il processo di deconvoluzione consideriamo la grandezza  $J(\lambda_i)$  e supponiamo ancora che  $S_\lambda$ ,  $R_{ws}(\lambda)$  ed  $E(\lambda)$  possano considerarsi costanti in ogni intervallo d'integrazione e quindi si abbia

$$J(\lambda_i) \cong \kappa(\lambda_i) \int_{\lambda_i - \Delta\lambda}^{\lambda_i + \Delta\lambda} R(\lambda) T(\lambda - \lambda_i) d\lambda \quad (7)$$

con

$$\kappa(\lambda_i) = \frac{J_{WS}(\lambda_i)}{R_{WS}(\lambda_i) \Delta\lambda}$$

Si attui lo sviluppo in serie di Taylor sulla funzione incognita  $R(\lambda)$  con punto iniziale  $\lambda_i$

$$R(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} R_{n,i} (\lambda - \lambda_i)^n \quad (8)$$

dove le costanti  $R_{n,i}$  con  $n = 0, 1, 2, \dots$  a fissato  $\lambda_i$  sono incognite.

Dalle relazioni (7) e (8) risulta

$$\begin{aligned} J(\lambda_i) &\cong \kappa(\lambda_i) \sum_{n=0}^{\infty} R_{n,i} \int_{\lambda_i - \Delta\lambda}^{\lambda_i + \Delta\lambda} (\lambda - \lambda_i)^n T(\lambda - \lambda_i) d\lambda = \\ &= \kappa(\lambda_i) \sum_{j=0}^{\infty} R_{2j,i} \frac{(\Delta\lambda)^{2(j+1)}}{(j+1)(2j+1)}, \end{aligned} \quad (9)$$

cioè solo i termini pari dello sviluppo (8) contribuiscono all'integrale  $J(\lambda_i)$ .

Sempre considerando lo sviluppo (8) con punto iniziale  $\lambda_i$  si possono affrontare gli integrali  $J(\lambda_{i+1})$  e  $J(\lambda_{i-1})$

$$\begin{aligned} J(\lambda_{i\pm 1}) &\cong \kappa(\lambda_{i\pm 1}) \sum_n R_n(\lambda_i) \int_{\lambda_{i\pm 1} - \Delta\lambda}^{\lambda_{i\pm 1} + \Delta\lambda} (\lambda - \lambda_{i\pm 1})^n T(\lambda - \lambda_{i\pm 1}) d\lambda = \\ &= \kappa(\lambda_{i\pm 1}) \left[ R_{0,i} (\Delta\lambda)^2 \pm R_{1,i} (\Delta\lambda)^3 + \frac{7}{6} R_{2,i} (\Delta\lambda)^4 + \dots \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Considerando le equazioni (7) e (10) troncate ai contributi del secondo ordine della  $R(\lambda)$ , si ottiene il sistema di tre equazioni lineari

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{J(\lambda_{i-1})}{\kappa(\lambda_{i-1})} = R_{0,i}(\Delta\lambda)^2 - R_{1,i}(\Delta\lambda)^3 + \frac{7}{6}R_{2,i}(\Delta\lambda)^4 \\ \frac{J(\lambda_i)}{\kappa(\lambda_i)} = R_{0,i}(\Delta\lambda)^2 + \frac{1}{6}R_{2,i}(\Delta\lambda)^4 \\ \frac{J(\lambda_{i+1})}{\kappa(\lambda_{i+1})} = R_{0,i}(\Delta\lambda)^2 + R_{1,i}(\Delta\lambda)^3 + \frac{7}{6}R_{2,i}(\Delta\lambda)^4 \end{array} \right. \quad (11)$$

da cui si possono ricavare  $R_{0,i}$ ,  $R_{1,i}$  e  $R_{2,i}$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{0,i} = \frac{1}{12(\Delta\lambda)^2} \left[ -\frac{J(\lambda_{i-1})}{\kappa(\lambda_{i-1})} + 14\frac{J(\lambda_i)}{\kappa(\lambda_i)} - \frac{J(\lambda_{i+1})}{\kappa(\lambda_{i+1})} \right] \\ R_{1,i} = \frac{1}{2(\Delta\lambda)^3} \left[ -\frac{J(\lambda_{i-1})}{\kappa(\lambda_{i-1})} + \frac{J(\lambda_{i+1})}{\kappa(\lambda_{i+1})} \right] \\ R_{2,i} = \frac{1}{2(\Delta\lambda)^4} \left[ \frac{J(\lambda_{i-1})}{\kappa(\lambda_{i-1})} - 2\frac{J(\lambda_i)}{\kappa(\lambda_i)} + \frac{J(\lambda_{i+1})}{\kappa(\lambda_{i+1})} \right] \end{array} \right. \quad (12)$$

Il fattore di riflessione incognito risulta così determinato fino al contributo del secondo ordine, compatibilmente con le ipotesi fatte.

#### 4. Calcolo dei valori del tristimolo

Noto il fattore di riflessione  $R(\lambda)$  di un campione e scelto un illuminante  $S(\lambda)$ , il calcolo dei valori del tristimolo richiede l'esecuzione degli integrali

$$\begin{aligned} X &= K \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= K \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= K \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (13)$$

dove  $K$  è una costante di normalizzazione e

$$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$$

sono le note funzioni colorimetriche CIE 1931 (la scelta di un osservatore diverso comporta l'uso di altre funzioni colorimetriche, ma l'analisi qui condotta è indipendente dall'osservatore e vale per ogni osservatore).

I calcoli eseguiti qui di seguito si riferiscono alla componente X, ma valgono, *mutatis mutandis*, per ogni valore del tristimolo.

L'integrale che definisce il valore del tristimolo può essere decomposto in tanti contributi in corrispondenza delle varie lunghezze d'onda  $\lambda_i$

$$X = K \sum_i \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad , \quad (14)$$

ciascuno dei quali, a sua volta, può essere scritto come addizione di due integrali, nei quali compaiono le funzioni di banda passante  $T(\lambda-\lambda_i)$  e  $T(\lambda-\lambda_{i+1})$  e  $\Delta\lambda = |\lambda_i - \lambda_{i+1}|$ ,

$$\begin{aligned} X &= K \frac{1}{\Delta\lambda} \sum_i \left\{ \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) T(\lambda - \lambda_i) d\lambda + \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) T(\lambda - \lambda_{i+1}) d\lambda \right\} = \\ &= K \frac{1}{\Delta\lambda} \sum_i \left\{ \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) (\lambda - \lambda_i) d\lambda + \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) [\Delta\lambda - (\lambda - \lambda_i)] d\lambda \right\} = \\ &= K \frac{1}{\Delta\lambda} \sum_i \int_{\lambda_{i-1}}^{\lambda_{i+1}} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) T(\lambda - \lambda_i) d\lambda \quad . \quad (15) \end{aligned}$$

In analogia con la (9), agli integrali presenti nella (15) contribuiscono solo i termini pari dello sviluppo in serie di Taylor della funzione

$$\begin{aligned} W_X(\lambda) &= S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) = \\ &= (S_{0,i} R_{0,i} x_{0,i}) + \\ &+ (S_{1,i} R_{0,i} x_{0,i} + S_{0,i} R_{1,i} x_{0,i} + S_{0,i} R_{0,i} x_{1,i})(\lambda - \lambda_i) + \\ &+ (S_{2,i} R_{0,i} x_{0,i} + S_{0,i} R_{2,i} x_{0,i} + S_{0,i} R_{0,i} x_{2,i} + S_{1,i} R_{1,i} x_{0,i} + S_{1,i} R_{0,i} x_{1,i} + S_{0,i} R_{1,i} x_{1,i})(\lambda - \lambda_i)^2 + \\ &+ \dots \quad (16) \end{aligned}$$

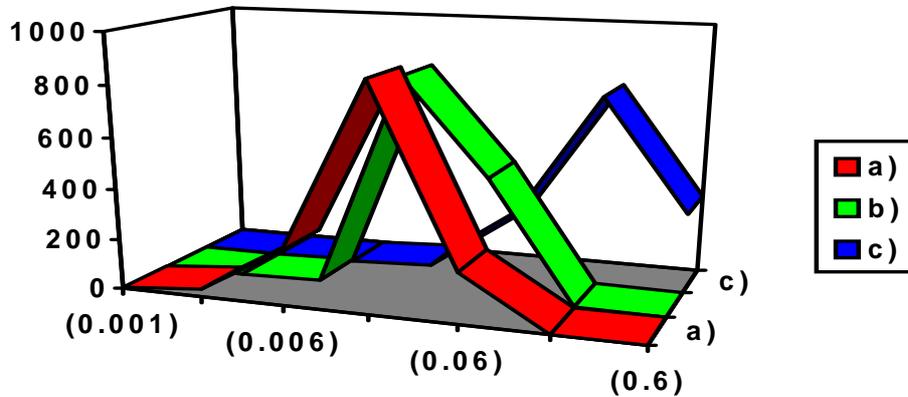
dove  $S_{n,i}$  e  $x_{n,i}$  sono i coefficienti degli sviluppi di Taylor delle funzioni  $S(\lambda)$  e  $\bar{x}(\lambda)$  con punto iniziale  $\lambda = \lambda_i$  e i coefficienti  $R_{n,i}$  sono definiti dalle equazioni (12). Si sottolinea che tale tecnica opera di fatto con uno sviluppo di Taylor locale al terzo ordine, pur limitando il calcolo al secondo ordine, poichè gli ordini dispari non contribuiscono agli integrali (15).

## 5. Valutazione dell'algoritmo

Per verificare la bontà della deconvoluzione del fattore di riflessione, rappresentato dalle equazioni (8) e (12), e del calcolo colorimetrico secondo le equazioni (15) e (16) si è operata una simulazione secondo il seguente schema:

- 1) si considerano i fattori di riflessione sperimentali relativi ai 1325 campioni del sistema Standard di Munsell misurati con passo  $\Delta\lambda = 10$  nm nell'intervallo  $360 \div 760$  nm\*;
- 2) con la formula di Lagrange (come raccomandato dalla CIE) si ottengono dati interpolati con passo di 1 nm, che, al fine della simulazione, sono considerati come “veri” fattori di riflessione;
- 3) si costruiscono 40 dati, corrispondenti alle lunghezze d'onda  $\lambda_i$  e con passo  $\Delta\lambda = 10$  nm, da considerarsi come dati “sperimentali” al fine della simulazione, supponendo che: *i)* la trasmittanza del monocromatore sia triangolare con  $\Delta\lambda = 10$  nm; *ii)* la distribuzione spettrale di potenza della sorgente e la sensibilità spettrale del fotorivelatore presenti nello spettrofotometro siano approssimabili a costanti nell'intervallo  $2\Delta\lambda$  in cui si ha la convoluzione;
- 4) si considera l'Osservatore standard supplementare CIE 64;
- 5) si considera l'illuminante D<sub>65</sub>;
- 6) si calcolano i valori del tristimolo relativi ai dati simulati del punto 3), applicando la tecnica dello sviluppo locale al 2° ordine (15) (16), e quindi si specifica il colore nel sistema CIELAB;
- 7) si specifica il colore CIELAB relativo ai dati simulati del punto 3) con nessuna deconvoluzione;
- 8) si specifica il colore CIELAB relativo ai dati simulati del punto 3) con la deconvoluzione di Stearns & Stearns (1);
- 9) si specifica il colore CIELAB relativo ai dati “veri” del punto 2).

A questo punto è possibile raffrontare i risultati ottenuti secondo le tecniche dei punti 6), 7) e 8) con quelli “veri” e quindi esprimere un giudizio sulla qualità delle varie tecniche. I risultati sono riportati su istogramma (Fig. 1.), da cui emerge chiaramente la potenza della tecnica di calcolo qui proposta, pur mostrando la qualità della formula di Stearns & Stearns (1). Tali risultati devono considerarsi preliminari e sicuramente incompleti perchè tale tipo di confronto deve essere esteso a tutti gli illuminanti, comprese le lampade fluorescenti, il cui spettro a righe pare a priori essere incompatibile con dati spettrali con passo e larghezza di banda superiore a 5 nm.



**Fig. 1.** Istogramma della distribuzione del  $\Delta E_{\text{CIELAB}}$  (scala logaritmica) presentato dai 1325 campioni del sistema Standard di Munsell relativo a tre tecniche di calcolo differenti: **a)** deconvoluzione e calcoli colorimetrici con sviluppo locale al secondo ordine, **b)** deconvoluzione secondo Stearns & Stearns [9] con  $k = 0.1$ , **c)** senza deconvoluzione.

## 6. Conclusioni

La tecnica di calcolo qui proposta pare essere decisamente efficace ed è un miglioramento evidente anche rispetto alla pur buona formula di Venable. L'ipotesi su cui si basa è che la distribuzione spettrale di potenza e la sensibilità spettrale del fotorivelatore presenti nello spettrofotometro siano da ritenersi costanti nell'intervallo di lunghezze d'onda considerato in ogni singola misurazione centrata in  $\lambda_i$ . E' probabile che ciò non valga per tutti gli strumenti e quindi l'accordo interstrumentale non sia possibile. In accordo con Venable [10] e Fairman [13] si ritiene che i fabbricanti dovrebbero dichiarare tre caratteristiche dei loro strumenti:

1. la trasmittanza del monocromatore alle varie lunghezze d'onda;
2. la distribuzione spettrale di potenza della sorgente dello strumento;
3. la sensibilità spettrale del fotorivelatore;
4. nel caso di strumenti multicanale (abridged) dichiarare come vengono sommati i segnali generati dai singoli elementi della batteria di fotorivelatori (fotodiodi, CCD, ...) al fine di ottenere i dati forniti dallo strumento.

Qualora la distribuzione spettrale di potenza e la sensibilità spettrale del fotorivelatore presenti nello spettrofotometro non potessero ritenersi costanti nell'intervallo di lunghezze d'onda considerato in ogni singola misurazione si potrebbe tenerne conto sviluppando una tecnica di calcolo analoga a quella qui proposta (in tal senso l'indagine è in corso).

## Bibliografia

- [1] Publication CIE N° 15.2, *Colorimetry*, 2nd edition, Central Bureau of the CIE, A-1033 Vienna, P.O. BOX 169 Austria (1986)
- [2] E. I. Stearns, Weights for Calculation of Tristimulus Values, *Clemson Rev. Ind. Manage. Text. Sci.* **14** No. 1, 79-113 (1975).
- [3] ASTM E 308-90 Standard Test Method for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, *Annual book of ASTM Standard*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- [4] E. I. Stearns, Influence of Spectrophotometer Slits on Tristimulus Calculations, *Color Research and Application* **6**, 78-84 (1981)
- [5] E. I. Stearns, A New Look at the Calculation of Tristimulus Values, *Color Research and Application* **6**, 203-206 (1981).
- [6] E. I. Stearns & R.E. Stearns, Calculations of Tristimulus Weights by Integration, *Color Research and Application* **6**, 207 (1981)
- [7] E. I. Stearns, The Determination of Weights for Use in Calculating Tristimulus Values, *Color Research and Application* **6**, 210-212 (1981).
- [8] R. S. Berns & K. H. Petersen, Empirical Modelling of Systematic Spectrophotometric Errors, *Color Research and Application* **13**, 243-256 (1988).
- [9] E.I. Stearns & R.E. Stearns, An Example of a Method for Correcting Radiance Data for Bandpass Error, *Color Research and Application* **13**, 257-259 (1988).
- [10] W. H. Venable, Accurate Tristimulus Values from Spectral Data, *Color Research and Application* **14**, 260-267 (1989).
- [11] B. Smith, C. Spiekermann & R. Sember, Numerical Methods for Colorimetric Calculations: A Comparison of Integration Methods, *Color Research and Application* **17**, 384-393 (1992).
- [12] B. Smith, C. Spiekermann & R. Sember, Numerical Methods for Colorimetric Calculations: Sampling Density Requirements, *Color Research and Application* **17**, 394-401 (1992).
- [13] H.S. Fairman, Results of the ASTM field test of tristimulus weighting functions, *Color Research and Application* **20**, 44-49 (1995).

---

\* Si ringrazia la Ditta NOSELAB srl per averci messo a disposizione uno spettrofotometro Macbeth Color Eye® 7000 e il sistema Standard di Munsell, al fine di attuare le misurazioni utili al lavoro qui esposto.

## La formulazione strumentale nella riproduzione del colore

Pietro Moniga  
**MONIGA - GREMMO s.r.l.**  
**Industrial Colour Control**  
Corso Sempione, 32/A - 20154 MILANO  
E\_mail: moniga\_gremmo@iol.it

### 1. Introduzione

Lo scopo della formulazione coloristica è quello di ottenere una miscela di componenti che consenta di riprodurre con sufficiente precisione un determinato colore, cioè il grado di riflessione e/o trasmissione della luce.

A seconda del settore applicativo, questi componenti possono essere pigmenti e coloranti, loro derivati quali i master e le paste concentrate, od anche, nei settori vernici ed inchiostri, prodotti finiti. Per semplicità chiameremo comunque “pigmenti” tutti questi componenti.

Il metodo tradizionale, usato da migliaia di anni, è quello basato sul giudizio visivo di un colorista che, con un certo numero di tentativi, arrivava a scegliere e dosare i “pigmenti” necessari.

Purtroppo l'occhio umano ha una percezione solo approssimativa del colore (percezione tristimolo) ed è quindi tale anche l'imitazione che ad occhio si riesce ad ottenere. Una corretta imitazione deve dimostrarsi tale sia alla luce diurna che sotto qualunque lampada. Questo si può ottenere solo riproducendo fedelmente le caratteristiche di riflessione della luce alle lunghezze d'onda comprese nel campo del visibile.

Sono proprio le differenze spettrali, percepibili solo in modo indiretto con il metodo visivo e quindi estremamente difficili da eliminare, che danno origine al metamerismo, quel fenomeno per cui due oggetti possono apparire dello stesso colore in determinate condizioni di illuminazione, ma di colore diverso quando queste condizioni vengono cambiate.

I metodi strumentali oggi disponibili consentono invece di ottenere risultati nettamente superiori proprio per la possibilità di effettuare un controllo spettrale, e non solo tristimolo, delle caratteristiche di un colore: da una misura spettrofotometrica del colore si ottengono almeno sedici informazioni contro le tre fornite dall'osservazione visiva.

La superiorità del metodo strumentale si manifesta in termini di efficienza, per il minor numero di correzioni richieste, ma soprattutto in termini di efficacia, per una corretta scelta dei “pigmenti” da utilizzare.

Se infatti il dosaggio dei componenti può essere effettuato con sufficiente precisione anche col metodo visivo, è solo la scelta razionale dei “pigmenti” che consente di ottimizzare una formula, sia in termini di costo che di metamerismo.

In termini di costo, perchè il colorista che opera in modo tradizionale mostra normalmente la tendenza a ridurre il costo di una formulazione privilegiando l'uso di componenti “a buon mercato” e sottovalutando le differenze di resa.

In termini di colore, perchè solo con l'uso di uno spettrofotometro è possibile scegliere la combinazione di "pigmenti" che consente di ridurre al minimo le differenze spettrali rispetto al campione da imitare, e quindi il metamerismo.

Anche il colorista che opera visivamente arriva ad ottenere un colore accettabile, se osservato in una sola condizione di illuminazione, ma spesso l'esame del risultato sotto altri illuminanti è deludente a causa di un elevato metamerismo.

In presenza di metamerismo, è inutile cercare di correggere una formula aggiustando il dosaggio dei componenti: quello che si guadagna sotto un illuminante lo si perde inevitabilmente sotto un altro.

L'unica soluzione possibile è quella di cambiare i "pigmenti", ma le possibili combinazioni sono tanto numerose che, procedendo per tentativi, la corretta scelta dei componenti è così onerosa da doverla considerare praticamente impossibile.

Vediamo ora come sia possibile effettuare la formulazione con i metodi strumentali e quali siano i risultati ottenibili.

Convieni innanzitutto separare gli aspetti Hardware e Software.

## 2. Hardware

Dal punto di vista hardware, il componente principale è lo spettrofotometro, cioè quello strumento in grado di misurare la percentuale di luce che un oggetto riflette, o trasmette, alle varie lunghezze d'onda.

Per gli scopi coloristici (altri spettrofotometri, destinati all'analisi chimica, hanno caratteristiche molto diverse) è sufficiente un campo di misura che comprenda le lunghezze d'onda da 400 a 700 nm, da misurare ad intervalli non superiori a 20 nm.

Con questo strumento un colore risulta definito da almeno 16 parametri, contro i soli 3 corrispondenti alla percezione tristimolo che caratterizza l'osservazione visiva.

È proprio il rapporto tra queste informazioni, che attribuisce alla formulazione strumentale una maggiore efficacia.

La misura in trasmissione, indispensabile per le materie plastiche ed utile per gli inchiostri, non è richiesta nel campo delle vernici dove le applicazioni non coprenti vengono sempre misurate su un fondo bianco e nero.

L'altro componente hardware richiesto è il calcolatore, necessario a svolgere i calcoli richiesti. Malgrado il calcolo di una formula, con scelta dei componenti da una trentina di "pigmenti", richieda milioni di operazioni, un personal computer basato su un processore pentium è in grado di compierli in pochi secondi.

È da sottolineare che, anche se i fondamenti teorici sui quali si basa la formulazione strumentale risalgono a più di cinquanta anni fa, le applicazioni pratiche sono economicamente interessanti da non più di venticinque anni, grazie alla rivoluzione elettronica in atto che ha consentito drastiche riduzioni sia nel costo che nei tempi di risposta dell'hardware.

### 3. Software

Il software relativo alla formulazione strumentale è fondamentalmente diviso in due parti:

- 1) Caratterizzazione coloristica dei singoli componenti.
- 2) Calcolo delle formule.

#### 3.1 Caratterizzazione dei componenti

I componenti da caratterizzare possono essere “pigmenti” in polvere, intermedi ad alta concentrazione di “pigmenti” (“master”, paste concentrate, ecc.) od anche prodotti finiti.

“Pigmenti” e intermedi devono comunque essere dispersi o diluiti con un adatto legante per essere poi applicati sotto forma di prodotto finito.

Le caratteristiche cromatiche di un componente sono determinate dalla attitudine ad assorbire od a diffondere la luce. Queste due caratteristiche vengono indicate con le lettere  $K$  ed  $S$ .

$K$  ed  $S$  variano in modo continuo in funzione della lunghezza d'onda della luce ma, per gli scopi della formulazione strumentale, è sufficiente determinarli ad intervalli di 20 nm, tra i 400 ed i 700 nm, per un totale di 32 parametri.

Quando spessore dell'applicazione e concentrazione dei “pigmenti” sono sufficienti ad ottenere una completa coprenza, cioè a rendere invisibile il fondo, la riflessione della luce è determinata dal rapporto tra  $K$  ed  $S$  secondo la funzione

$$R = 1 + K / S - [ (K / S)^2 + 2 K / S ]^{1/2}$$

Da una singola misura coprente non è quindi possibile calcolare i valori assoluti di  $K$  ed  $S$ , ma solo il loro rapporto in base alla

$$K / S = 0.5 (R + 1 / R) - 1$$

Ne deriva la necessità di misurare anche applicazioni non coprenti e di spessore noto.

Da queste misure, ed in base a funzioni più complesse riportate in allegato, è possibile calcolare i valori assoluti di  $K$  ed  $S$ , che consentono di calcolare anche il colore corrispondente a formule che non diano luogo ad una completa coprenza.

Da un punto di vista teorico sarebbe sufficiente una sola applicazione non coprente, misurata in riflessione su fondo bianco e su fondo nero, oppure in riflessione ed in trasmissione.

In pratica però, salvo per Bianchi e Neri, non si otterrebbero misure sufficientemente significative poichè risulterebbero o troppo coprenti per alcune lunghezze d'onda, o troppo poco coprenti per altre.

### 3.2 Formulazione simulata

Il più elementare tra i metodi di formulazione strumentale è quello della formulazione simulata.

Questo metodo lascia all'operatore sia la scelta che il dosaggio dei componenti e si limita a calcolare il colore corrispondente.

Poichè  $K$  ed  $S$  di una miscela corrispondono alla media ponderale di quelli dei singoli componenti, è facile calcolare, per ciascuna lunghezza d'onda, la riflettanza corrispondente e quindi il colore che ne risulta.

In base alle differenze tra il colore così calcolato e quello da imitare, l'operatore può modificare la formula ed ottenere un corretto dosaggio con un limitato numero di tentativi e senza dover effettuare praticamente né pesate né applicazioni.

Il confronto tra lo spettro di riflettanza del colore calcolato e quello del campione da imitare può aiutare, un operatore esperto, non solo nel dosaggio ma anche nella scelta dei componenti.

In questo caso però il numero dei tentativi può facilmente crescere in modo proibitivo, e viene quindi a mancare la parte più consistente dei vantaggi della formulazione strumentale che, come già detto, sono determinati più dalla scelta che dal dosaggio dei componenti.

Il metodo della formulazione simulata è il primo ad aver avuto pratica applicazione, già alla fine degli anni 50.

Ancora oggi la simulazione resta comunque un ottimo complemento alla formulazione automatizzata, specialmente in fase di addestramento degli operatori.

### 3.3 Calcolo della formula

Il calcolo di una formula presenta due diversi aspetti che conviene esaminare separatamente: quello qualitativo, relativo alla scelta della combinazione di "pigmenti" da usare, e quello quantitativo, che riguarda il relativo dosaggio.

### 3.4 Aspetto quantitativo

Il calcolo delle concentrazioni di una combinazione di pigmenti, ad esempio bianco, giallo, rosso, blu, si presenta estremamente complesso per cui si arriva a definire i valori ottimali attraverso un metodo iterativo simile a quello applicato dall'operatore nell'uso della simulazione.

Definita, con metodi più o meno grossolani, una formula iniziale, si calcola facilmente il colore corrispondente e quindi la differenza rispetto al campione da imitare, o più correttamente le differenze delle coordinate cromatiche, che possono essere calcolate con riferimento a varie condizioni di illuminazione.

Si calcolano quindi le derivate di queste coordinate rispetto alla concentrazione dei singoli “pigmenti” e con queste le variazioni da apportare alla quantità dei singoli componenti.

Se queste funzioni fossero lineari, basterebbe risolvere un sistema di poche equazioni per ottenere le concentrazioni ottimali.

Poichè questo non si verifica, il risultato che si riesce ad ottenere è solo una formula...un po' meno sbagliata. Fortunatamente però è possibile ripetere rapidamente questo calcolo e ridurre l'errore residuo a valori trascurabili in piccole frazioni di secondo.

### 3.5 Aspetto qualitativo

L'aspetto qualitativo della formulazione strumentale è quello che riguarda la scelta dei “pigmenti” da usare per la corretta riproduzione di un colore.

Questo aspetto, come già ripetutamente sottolineato, è quello che maggiormente valorizza la formulazione strumentale.

Oggi tutti i sistemi di formulazione computerizzata offrono la possibilità di operare una ricerca automatica della combinazione di “pigmenti” da utilizzare. Malgrado ciò, non è raro constatare che l'operatore, spesso un colorista di formazione tradizionale, vuole imporre ingiustificate limitazioni alle capacità di scelta del programma di formulazione.

Nella scelta della combinazione di “pigmenti” da utilizzare, alcune ragionevoli limitazioni sono imposte da due motivi.

Il primo motivo, razionale, è legato a specifiche esigenze del prodotto da realizzare, quale particolare solidità alla luce od al calore, atossicità, ecc.

Questa esigenza viene soddisfatta predisponendo adatte selezioni di tutti i componenti disponibili, con criteri chimico-fisici che esulano dall'aspetto strettamente coloristico.

Il secondo motivo, che potremmo definire di tecnologia informatica, è legato all'onerosità dell'esame di tutte le possibili combinazioni di “pigmenti”, quando questi superino le poche decine:

Numero di pigmenti	Combinazioni fino a			
	3	4	5	6 componenti
10	175	385	637	847
20	1 350	6 195	21 699	60 459
30	4 525	31 930	174 436	768 211
40	10 700	102 090	760 098	4 598 478
50	20 875	251 175	2 369 935	18 260 635
60	36 050	523 685	5 985 197	56 049 057
70	57 225	974 120	13 077 134	144 193 119

Anche con i calcolatori attuali, per la maggior parte dei programmi di formulazione noti, i tempi di elaborazione diventano presto inaccettabili, ponendo di conseguenza limiti concreti all'efficacia del sistema.

Non sembra eccessivo candidare alla formulazione oltre i 40 “pigmenti” o prendere in considerazione formule con 6 componenti.

Quando ci si accontenta di ottenere una imitazione metamERICA, cioè valida in una sola condizione di illuminazione, non si richiedono mai più di 4 pigmenti.

Ma quando è necessario scendere a bassi livelli di metamerismo, o si usano gli stessi componenti del campione da imitare (ed allora le decine di “pigmenti” da candidare sono parecchie), o ci si adatta ad usare abbastanza spesso il quinto pigmento e non raramente il sesto.

D'altra parte la diffusa avversione per le formule con più di 4 componenti è destinata a diminuire rapidamente con l'avvento dei sistemi di dosaggio automatici: lo svantaggio delle formule con elevato numero di componenti si manifesta, nel lavoro tradizionale, in termini di maggiori tempi di preparazione e di aumentate probabilità di errore.

Con un sistema di dosaggio automatico questi svantaggi o non si presentano, o sono trascurabili. Si presenta invece il vantaggio di manovrare più spesso le valvole, riducendo la probabilità che queste si blocchino.

Un altro svantaggio attribuito alle formule con più di quattro componenti, è la grande difficoltà che si incontra nella correzione “ad occhio”.

Nella correzione strumentale questa difficoltà non si presenta in quanto è facile tenere contemporaneamente conto dei risultati delle correzioni nelle varie condizioni di illuminazione.

A questo proposito occorre una precisazione: l'affermazione precedentemente fatta circa la facilità con cui un colorista riesce a dosare correttamente i componenti scelti, è valida per le formule limitate a non più di quattro “pigmenti”, e solo quando questi siano sensibilmente diversi tra loro.

La formulazione strumentale porta invece a constatare spesso come sia opportuno usare due (talvolta anche tre) “pigmenti” simili per ridurre in modo apprezzabile il metamerismo di una imitazione. In questi casi il dosaggio con il metodo visivo risulta difficile anche sapendo a priori quali “pigmenti” utilizzare.

Per quanto riguarda invece il numero totale dei “pigmenti” da candidare alla formulazione, l'esperienza insegna che trenta sono ancora pochi quando si vogliono conciliare costi limitati e bassi livelli di metamerismo.

Da un punto di vista teorico, una ventina di “pigmenti” potrebbe consentire una buona imitazione di qualunque colore (risibile è invece l'affermazione che ciò si possa fare con i famosi tre colori “fondamentali”).

Dato che per ottenere buone imitazioni è sufficiente definire uno spettro con 16 valori di riflettanza, è evidente come sia teoricamente possibile riprodurre qualsiasi colore usando, oltre ad un pigmento bianco (che diffonde tutta la luce visibile), sedici coloranti (che, al contrario dei pigmenti, non diffondono la luce) con un assorbimento limitato ad una banda di 20 nm.

Coloranti di questo tipo, definibili come estremamente “puliti” non sono disponibili, e quando lo fossero avrebbero probabilmente dei prezzi proibitivi. Basta considerare quanto costa un violetto, il più simile, anche se ancora ben lontano, a quelli ipotizzati.

Occorre quindi adattarsi all'idea di scegliere i “pigmenti” da un assortimento non inferiore alla trentina, e questo vale in modo particolare per chi apprezza la

formula con pochi componenti: più sono i “pigmenti” disponibili, più è probabile realizzare una buona imitazione con pochi componenti.

Bisogna infatti tenere presente che, impiegando i citati coloranti a banda stretta, si potrebbero avere ottime imitazioni con un limitato assortimento di “pigmenti”, ma questi sarebbero quasi tutti presenti in ciascuna formula!

Sempre in tema di limitazioni ai “pigmenti” da ammettere alla formulazione, vanno respinti anche i motivi di carattere economico spesso adottati dagli operatori meno esperti, sensibili più al prezzo che alla resa dei pigmenti.

Questo perchè spesso un “pigmento” apparentemente troppo caro consente di ottenere la formula più economica.

### **3.6 La scelta della formula ottimale**

Preso atto che per ottenere delle buone imitazioni si deve partire da un assortimento non inferiore ai 30 pigmenti, e prendere in esame almeno le formule con cinque componenti, si devono valutare molte decine di migliaia di possibili combinazioni.

La grande maggioranza di queste sono lontanissime dal dare una accettabile imitazione del colore che si vuole imitare, ma parecchie decine potrebbero dare imitazioni interessanti e si pone quindi il problema di scegliere una di queste formule.

I criteri per scegliere una formula sono parecchi: differenza di colore, metamerismo, grado di coprenza, costo e numero dei componenti, sono quelli più facilmente quantificabili, ma non vanno trascurati altri elementi, tra cui di particolare rilievo è il comportamento dei singoli componenti (resa incostante, migramenti, galleggiamenti, flocculazioni, ecc.).

La maggior parte dei programmi di formulazione noti, risolvono questo problema selezionando, tra le numerosissime alternative, quelle che offrono le più basse differenze di colore (sotto luce diurna) e fornendo elenchi ordinati per metamerismo o per costo crescente.

A giudizio dell'autore questo metodo o è poco efficiente, per la lunghezza delle liste, o è poco efficace, per il rischio di trascurare un'ottima formula.

Ovviamente il problema non si pone quando la miglior formula sia tale in base a tutti i criteri di valutazione, ma questo caso non è molto frequente.

Il sistema delle liste è accettabile solo quando il numero dei “pigmenti” ammessi non supera la dozzina e quindi il numero delle formulazioni alternative è limitato.

In questo caso la formula ideale non sarà lontana dalla testa delle singole graduatorie e quindi presente anche in una lista di lunghezza limitata.

Ma la limitazione del numero di “pigmenti” ammessi, (spesso applicata anche per ridurre i tempi di calcolo di programmi poco efficienti) riduce l'efficacia della formulazione strumentale, in quanto la combinazione ideale non viene neanche esaminata.

Questo sistema delle liste risente di metodi che nell'informatica possono ormai essere definiti arcaici e che si rifanno ai lontani tempi delle schede perforate (anni 70!) e delle elaborazioni "batch".

In quei tempi i metodi "colloquiali" non erano nemmeno ipotizzabili ed un tabulato con una serie di formule alternative era l'unico mezzo disponibile per presentare i risultati dell'elaborazione.

Da quando la disponibilità di terminali video consente di operare in modo colloquiale (o interattivo, come preferiscono dire gli informatici), il programma di calcolo può limitarsi a considerare un'unica graduatoria, che ponderi in modo adeguato i citati criteri di scelta, e presentare quindi un'unica formula.

Se l'operatore, presa visione della formula proposta, vuole esaminare delle alternative (normalmente a causa della presenza di un "pigmento" non gradito, in assoluto o perchè in coppia con un altro "pigmento" incompatibile), può provare la sostituzione di uno o più "pigmenti" e valutare quindi varie alternative alla formula proposta.

Un programma ben realizzato è in grado di indicare quali siano i "pigmenti" più idonei ad effettuare la sostituzione richiesta.

A favore di questo metodo colloquiale, va considerato un particolare difetto del metodo delle liste, che si manifesta spesso quando alla formulazione, per ottenere la massima efficacia, sono ammessi molti "pigmenti" e si ottengono quindi numerose formule accettabili.

Se ordiniamo queste formule, poco importa se in funzione del prezzo o del metamerismo, e ci limitiamo a stamparne dieci o venti, troveremo spesso che uno o più componenti sono comuni a tutte le alternative.

In questo caso risulta impossibile valutare la possibilità di sostituzione di questi componenti, se non ricorrendo al più rudimentale tra i metodi interattivi, che è quello di ripetere tutta l'elaborazione, escludendo a priori il pigmento indesiderato.

### **3.7 I risultati attesi**

Anche per quanto riguarda i risultati ottenibili da un sistema di formulazione strumentale, occorre considerare due aspetti: il primo è l'aspetto qualitativo, che riguarda la scelta dei componenti utilizzati nella formula proposta; il secondo è quello quantitativo, che ne riguarda il dosaggio.

Sotto il primo aspetto le prestazioni sono ottime, a patto che, come già detto in precedenza, il sistema possa scegliere tra un sufficiente numero di componenti.

Vale la pena di ripetere ancora una volta che questo è l'aspetto più interessante e qualificante di un sistema di formulazione strumentale. La frequenza di queste affermazioni è dettata dalla constatazione che l'attenzione maggiore viene invece normalmente rivolta alle prestazioni che un sistema è in grado di offrire in termini di dosaggio.

La valutazione dei risultati sotto il secondo aspetto è meno semplice e quindi discutibile.

Il risultato ideale, l'unico che non darebbe luogo ad alcuna critica, sarebbe una formula "esatta" che consenta di riprodurre perfettamente il colore richiesto.

Sfortunatamente, da questo punto di vista, la formula esatta è un concetto puramente teorico che non ha riscontro nella pratica.

Questa affermazione può sorprendere chi non abbia una sufficiente esperienza nel campo della colorazione, ma la maggior parte dei coloristi è concorde nell'affermare che se a distanza di tempo si ripete la stessa formula, anche operando con estrema diligenza, si ottengono comunque colori con differenze non trascurabili, tali da richiedere una correzione.

È un dato di fatto, acquisito dall'esperienza, e nessuno se ne scandalizza. Occorre quindi accettarlo, e tenerne conto nella valutazione dei risultati della formulazione strumentale. A questo scopo conviene definire come variabilità applicativa il valore medio di delle differenze di colore che si ottengono ripetendo una stessa formula.

In queste condizioni si può definire esatta quella formula che tenda a dare, mediamente, il colore richiesto. Ma non ci si può aspettare che dia esattamente questo colore ad ogni applicazione.

In effetti questo nessuno lo pretende, ma quasi tutti vorrebbero dalla prima applicazione proprio il colore esatto, trovando criticabile il fatto che, malgrado l'uso di sofisticate apparecchiature, ciò non avvenga!

In base alle considerazioni fatte, appare evidente che ci si dovrà attendere delle differenze tra il colore richiesto ed il risultato che si è ottenuto applicando la formula calcolata; nella migliore delle ipotesi questo errore sarà mediamente quello corrispondente alla citata variabilità applicativa.

In effetti questo è l'errore che dovrebbe verificarsi quando sia il modello di calcolo che i dati disponibili fossero esatti.

Purtroppo i modelli di calcolo utilizzati danno una buona, ma non esatta, rappresentazione del reale fenomeno fisico, ed anche i dati utilizzati, cioè le  $K$  ed  $S$  dei "pigmenti" che sono calcolati in base alla misura di un limitato numero di applicazioni, sono a loro volta influenzati dalla variabilità applicativa.

La differenza di colore che ci si deve aspettare dalla applicazione di una formula calcolata sarà quindi da due a quattro volte la variabilità applicativa.

In pratica, salvo casi di tolleranze particolarmente larghe, per l'imitazione strumentale di un colore si rende necessario, e generalmente sufficiente, calcolare una correzione.

### **3.8 La correzione delle formule**

La correzione di una formula può essere calcolata con due diverse modalità, a seconda che si tratti di una messa a punto in laboratorio, ad esempio per una campionatura, o che si tratti di un lotto di produzione.

In entrambi i casi occorre misurare un campione del colore ottenuto con la formula destinata alla correzione.

A questo proposito, nel campo delle vernici e inchiostri, molti vorrebbero poter misurare il campione liquido, evitando l'onere dell'applicazione. In linea di principio la misura di un liquido non presenta particolari difficoltà, e quando lo

scopo sia quello di ottenere due liquidi dello stesso colore, questo metodo può essere utilizzato.

Occorre però tenere presente che non sempre il campione liquido è sufficientemente rappresentativo del colore che si avrà dopo la applicazione ed essiccazione del prodotto. In altre parole, due campioni che appaiono dello stesso colore allo stato liquido, possono dare origine a colori sensibilmente diversi, anche in funzione delle modalità di applicazione.

Analoghe considerazioni devono essere fatte in merito alla misura di un prodotto in granuli nel campo delle materie plastiche: queste misure, effettuate in tempo reale sulla linea di produzione, sono idonee ad evidenziare grossolani errori nel dosaggio dei "pigmenti" ed attivare tempestivi segnali di allarme, ma non sono normalmente sufficientemente accurate per calcolare una efficace correzione.

Nella maggior parte dei casi la correzione deve essere calcolata misurando un campione preparato con le stesse modalità previste per il collaudo.

Nel caso di correzione in laboratorio la formula può essere ricalcolata con la massima libertà, poichè i singoli componenti devono essere dosati nuovamente ed è quindi possibile prevedere sia l'aumento che la diminuzione dei singoli componenti.

Quando invece si calcola la correzione per un lotto di produzione occorre prevedere solo aggiunte. Conviene quindi iniziare la produzione dosando solo una parte del prodotto (da due terzi a quattro quinti) per non essere costretti, in fase di correzione, ad aggiunte che portino a superare la quantità programmata.

Per evitare gli eccessi di quantità ai quali si può arrivare nella correzione di un lotto di produzione, è molto utile calcolare la formula iniziale con un criterio di sicurezza, in pratica una correzione preventiva, tale da ottenere, mediamente, un colore un po' più pulito dello Standard da imitare.

Tutti i coloristi sanno infatti come sia difficile correggere un colore quando questo sia più sporco (più grigio) dello Standard. E come in questo caso occorra spesso aumentare in modo indesiderato la quantità del lotto in lavorazione.

Applicando questo "coefficiente di pulizia" si tende ad allontanare un colore dal grigio medio, cioè a schiarire un colore chiaro, a scurirne uno scuro ed ad aumentare la saturazione di quelli di chiarezza media. Questo criterio, prudenzialmente applicato in modo empirico anche dal colorista che operi in modo tradizionale, consente di calcolare formule che quasi sempre possono passare in produzione senza essere preventivamente provate e corrette in laboratorio.

La prova in laboratorio sarà necessaria solo quando il programma di calcolo lasci prevedere che con i "pigmenti" disponibili non sia possibile ottenere una buona imitazione del colore.

In questo caso la prova in laboratorio è inevitabile, non tanto per correggere la formula calcolata, quanto per ottenere un campione da sottoporre alla preventiva approvazione del cliente.

Un altro tipo di correzione "preventiva", intesa a ridurre le differenze di colore ottenute in fase di formulazione, può essere prevista in base al calcolo delle differenze di resa, da effettuare ad ogni ricevimento dei singoli componenti.

Questo accorgimento può essere efficace quando le rese abbiano variazioni superiori al 10%, riducendo in modo sensibile la probabilità di dover effettuare più di una correzione.

Variazioni di resa più limitate rendono praticamente inutile questo accorgimento, in quanto un lotto di produzione viene normalmente realizzato con una sola correzione, irrinunciabile anche tenendo conto delle variazioni di resa.

Va infatti tenuto presente che questa correzione non è eliminabile, almeno come integrazione delle quantità, in quanto un lotto di produzione deve essere iniziato dosando solo una parte dei singoli componenti.

In caso contrario le inevitabili correzioni porterebbero spesso a realizzare quantità sensibilmente superiori a quelle programmate.

### **3.9 L'avviamento del sistema**

Come ripetutamente affermato, l'introduzione di un sistema di formulazione strumentale consente di ottenere notevoli benefici.

Tra quelli facilmente quantificabili si possono indicare il risparmio di personale:

- riduzione del lavoro di laboratorio,
- riduzione delle correzioni in produzione,

il risparmio sul costo delle materie prime:

- scelta più razionale dei componenti,
- miglior controllo della coprenza,
- riduzione delle sovrapproduzioni dovute alla,
- difficoltà di messa a colore di un lotto.

Da notare il fatto che la riduzione delle correzioni in produzione si traduce anche in minori tempi di lavorazione e quindi in un incremento della capacità produttiva.

Altri vantaggi, indiscutibili anche se non facilmente quantificabili, sono determinati da:

- miglioramento della qualità (riduzione del metamerismo),
- riduzione dei tempi di evasione degli ordini.

A fronte di questi benefici, occorre però mettere in conto anche un non trascurabile costo di avviamento, da aggiungere a quello di acquisto del sistema di formulazione strumentale.

L'onere principale consiste nella necessità di preparare, con cura, le applicazioni necessarie alla caratterizzazione dei vari componenti.

Un altro punto da non sottovalutare è l'impatto psicologico che l'introduzione di un sistema di formulazione strumentale può determinare nell'ambiente di lavoro.

In un ambiente giovane e tecnologicamente avanzato questo problema non si pone neppure, ma in un altro ambiente, controllato da anziani coloristi, per i quali l'abilità di messa a punto visuale rappresenta l'unico "patrimonio culturale", un sistema strumentale può essere accolto più come uno sgradito concorrente che come un valido aiuto.

In questo ultimo caso può essere molto vantaggioso prevedere una introduzione graduale, limitando inizialmente l'uso alla sola colorimetria.

Dopo poco tempo il fatto di poter misurare i colori, ed osservarne le differenze in termini spettrali, non manca di evidenziare che la maggior parte delle difficoltà che si incontrano dipendono dalla scelta dei "pigmenti" utilizzati, ed un sistema che si dimostri capace di offrire un valido aiuto in questo difficile compito, riceve senz'altro una migliore accoglienza.

A questo proposito è bene non confondere l'esperienza di colorimetria maturata con l'uso di uno spettrofotometro con quella basata sull'uso di un colorimetro.

Se la prima può favorire, ove richiesto, l'introduzione di un sistema di formulazione strumentale, la seconda può, al contrario, provocare non ingiustificati scetticismi.

Un colorimetro offre infatti una valutazione più limitata di quella di un colorista anche se più precisa: mentre il colorista può valutare le differenze di colore in varie condizioni di illuminazione, le informazioni fornite da un colorimetro si riferiscono normalmente solo alla luce diurna.

Un colorimetro può quindi valutare uguali due colori, molto metameriche che il colorista vede chiaramente diversi in condizioni di illuminazione diverse da quelle simulate dallo strumento utilizzato. È evidente che questo fatto non può certo favorire l'apprezzamento dei metodi strumentali.

Nello stesso caso, uno spettrofotometro non avrebbe mancato di mettere in chiara evidenza le notevoli differenze presenti nello spettro di riflessione dei due campioni e quindi la necessità di cercare una più idonea combinazione di pigmenti.

Acquisita questa convinzione, la disponibilità di un sistema di formulazione strumentale, in grado di aiutare efficacemente nella scelta dei componenti, oltre che nel calcolo delle relative quantità, non mancherà di essere apprezzata nella giusta misura e convenientemente utilizzata.

#### **Appendice: Teoria di Kubelka-Munk [1-2]**

Le caratteristiche di assorbimento, trasmissione e diffusione della luce di uno strato omogeneo possono essere calcolate con buona approssimazione in base alla teoria di Kubelka-Munk che prevede la definizione (per un sufficiente numero di lunghezze d'onda) di due coefficienti,  $K$  ed  $S$ , che definiscono l'assorbimento e la diffusione.

Per uno strato di spessore infinito (in pratica sufficientemente elevato da rendere trascurabile la riflettanza del fondo su cui è applicato) la riflettanza  $R$  è determinata dal rapporto dei citati coefficienti:

$$R_{\infty} = 1 + K / S - [(2 + K / S) K / S]^{1/2} \quad (1)$$

e reciprocamente

$$K / S = (R_{\infty} + 1 / R_{\infty} - 2) / 2 \quad (2)$$

Nel caso più generale, quando la trasmittanza non è trascurabile, diventano rilevanti anche lo spessore dello strato ( $X$ ) ed i valori assoluti di  $K$  ed  $S$  (riferiti ad uno strato di spessore unitario):

$$K = \lim_{\substack{X \rightarrow 0 \\ S/K \rightarrow 0}} \left( \frac{dT}{dX} \right) \quad (3)$$

$$S = \lim_{\substack{X \rightarrow 0 \\ K/S \rightarrow 0}} \left( \frac{dR_0}{dX} \right) \quad (4)$$

dove  $T$  è la trasmittanza ed  $R_0$  la riflettanza su fondo nero.

In base a questi elementi si può calcolare la trasmittanza di un film:

$$T = b / [a \sinh(b S X) + b \cosh(b S X)] \quad (5)$$

dove

$$a = 1 + K / S \quad (6)$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} \quad (7)$$

Quando la trasmittanza non è trascurabile, per il calcolo della riflettanza occorre tenere conto anche della riflettanza ( $R_g$ ) del supporto sul quale il film è applicato:

$$R = \{1 - R_g [a - b \operatorname{ctgh}(b S X)]\} / (a - R_g + b \operatorname{ctgh}(b S X)) \quad (8)$$

La teoria di Kubelka-Munk ha particolare rilievo nella formulazione strumentale in quanto consente di determinare le caratteristiche coloristiche ( $K_m$  ed  $S_m$ ) di una miscela di componenti:

$$K_m = \frac{\sum_i V_i K_i}{\sum_i V_i} \quad (9)$$

e

$$S_m = \frac{\sum_i V_i S_i}{\sum_i V_i} \quad (10)$$

dove  $V_i$  è il *volume* dell' $i$ -esimo componente

I valori di riflettanza e trasmittanza considerati nella teoria esposta di riferiscono alla luce diffusa e non tengono conto delle riflessioni speculari determinate dalle variazioni dell'indice di rifrazione lungo il percorso dell'energia luminosa.

L'effetto delle riflessioni speculari non è trascurabile ed i valori di  $R$  e  $T$  considerati nelle equazioni (1)-(8) vengono definiti "interni". Questi valori non corrispondono a quelli normalmente percepiti visivamente e misurati strumentalmente.

A causa delle riflessioni superficiali la trasmittanza misurata di un film plastico "perfettamente trasparente", cioè con  $K$  ed  $S$  praticamente nulli, si aggira sul 94% ed è praticamente indipendente dallo spessore.

Anche la riflettanza misurata risente sia della riflessione speculare esterna che di quella interna.

Considerando una illuminazione con luce diffusa ed un oggetto con indice di rifrazione attorno ad 1.5, circa il 4% luce che "cerca" di entrare viene riflessa esternamente: anche in un vetro perfettamente nero, che assorbe tutta la luce che entra, si vede riflessa una immagine.

Meno agevole da verificare, ma molto più elevata, è la riflessione speculare interna il cui ordine di grandezza è del 50%.

La trasformazione della riflettanza misurata ( $R_m$ ) in riflettanza interna è generalmente nota come correzione di Saunderson:

$$R = 1 / [(1 - r_e) (1 - r_i) / (R_m - r_e) + r_i] \quad (11)$$

dove  $r_e$  ed  $r_i$  sono rispettivamente riflessione speculare esterna ed interna, ed inversamente

$$R_m = (1 - r_e) (1 - r_i) / (1/R - r_i) + r_e \quad (12)$$

## Bibliografia

- [1] Roderik McDonald Ed, *Colour physics for industry*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England (1987).  
 [2] D. B. Judd and G. Wyszecki, *Color in Business, Science and Industry*, J. Wiley & Sons, New York, USA (1975)

# **Lo stato dell'arte nel passaggio del colore da monitor CRT a stampa**

**Raimondo Schettini**

Istituto Tecnologie Informatiche Multimediali  
Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Via Ampere 56, 20131 Milano, Italy  
e-mail: centaura@itim.mi.cnr.it

## **1. Introduzione**

Il diffondersi dell'impiego dei sistemi grafici e multimediali, legato ai notevoli sviluppi tecnologici nella produzione hardware (monitor, scanner, dorsi digitali, stampanti, plotter ecc.) e software ha reso sempre più evidenti i problemi legati alla riproduzione del colore. Un utente può facilmente acquisire un'immagine a colori con uno scanner, visualizzarla su un monitor e quindi stamparla. In genere, però, i colori delle immagini ottenute nelle varie fasi risultano percettivamente molto diversi. Questo inconveniente, il cui peso si fa sentire soprattutto in quei contesti applicativi in cui il colore è un attributo sostanziale, è principalmente dovuto al fatto che tutti i dispositivi grafici usano sistemi di riferimento non oggettivi (ovvero dipendenti dal dispositivo) per la specifica del colore. La loro caratterizzazione colorimetrica, pur permettendo una oggettivazione del colore in termini di coordinate colorimetriche standard, non sempre è sufficiente a garantire la corrispondenza percettiva tra i colori ottenuti dai diversi dispositivi proprio per i limiti intrinseci della colorimetria che assume che le condizioni di visione siano standard. In pratica, poiché il contesto in cui i colori sono visti varia molto da un dispositivo all'altro e da un supporto all'altro, l'equivalenza colorimetrica non implica necessariamente quella percettiva. Per ottenere una corretta corrispondenza percettiva tra le immagini generate su diversi dispositivi, bisognerebbe determinare, per ogni colore dell'immagine originale, le coordinate colorimetriche che nel dispositivo destinazione risulterebbero avere stessa apparenza. Questo approccio al problema della riproduzione fedele del colore è però per il momento difficilmente praticabile per la mancanza di modelli adeguati dei meccanismi della visione. Tali modelli infatti non consentono ancora di tenere conto di tutti i fattori soggettivi e ambientali che influenzano la percezione del colore. Il processo di riproduzione in stampa è infine complicato dal fatto che i due dispositivi comunicanti (monitor e stampante) possono avere gamme cromatiche molto differenti, per cui può capitare che le coordinate colorimetriche del colore da riprodurre non siano generabili sul dispositivo di destinazione e debbano per questo motivo essere approssimate.

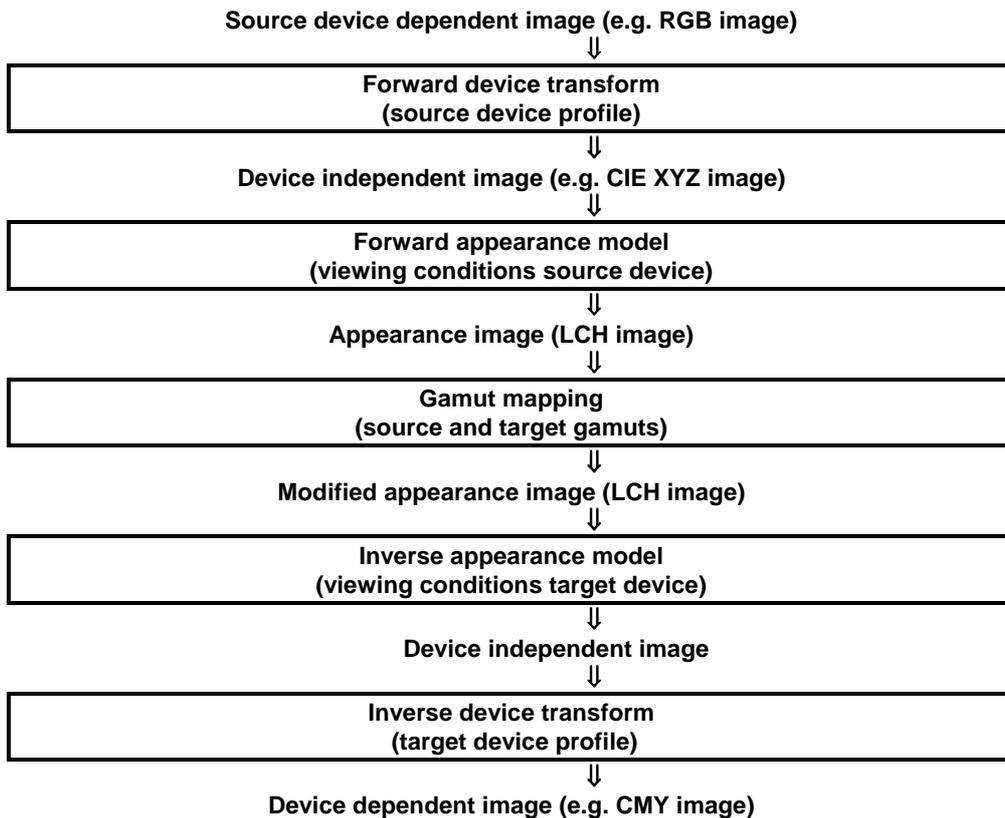
Anche se il problema della gestione e riproduzione fedele del colore non si può ancora considerare risolto, sono stati fatti negli ultimi anni notevoli progressi. In questo contributo viene presentato lo stato dell'arte nella riproduzione in stampa di immagini a colori visualizzate a monitor.

## **2. Riproduzione del colore nei sistemi grafici: una soluzione generale**

Generalmente, i colori ottenuti nella riproduzione in stampa di una immagine visualizzata a monitor appaiono percettivamente molto diversi. Per creare una corrispondenza percettiva fra le immagini (o perlomeno ridurne la diversità) occorre caratterizzare colorimetricamente il monitor e la stampante ed applicare un modello che tenga conto di come le condizioni di visione influenzino l'apparenza dei colori. La procedura deve inoltre tenere conto del fatto che alcuni colori visualizzabili a monitor non sono fisicamente riproducibili in stampa e quindi devono essere approssimati.

Uno schema concettuale della procedura necessaria per riprodurre fedelmente le immagini visualizzate a monitor in stampa è riportato in Figura 1. All'inizio del processo l'immagine visualizzata a monitor è una matrice di pixel il cui colore è descritto in termini di coordinate Red, Green e Blue (*RGB*) dipendenti dal dispositivo. La caratterizzazione colorimetrica del monitor permette di convertire le coordinate *RGB* dei pixel in uno spazio colorimetrico standard (e.g. CIE *XYZ*, CIELAB). L'applicazione di un modello di apparenza colore, o più semplicemente di un modello di adattamento cromatico, permette quindi di trasformare ulteriormente i dati in un sistema di coordinate che ne descrive l'apparenza in termini di *Hue*, *Lightness* e *Chroma* (tali termini non sono stati tradotti appositamente). Perché tale trasformazione possa avere luogo è necessario rendere disponibili al modello le coordinate CIE $XYZ$  dei pixel e informazioni addizionali circa le condizioni di visione (luminanza massima, punto di bianco, ecc.). L'immagine, una volta applicato il modello di apparenza colore, è quindi descritta in termini che sono indipendenti dal dispositivo e dalle condizioni di osservazione, ovvero nei termini di come dovrebbe essere riprodotta. A questo punto del processo il sistema deve approssimare i colori fisicamente non riproducibili (cercando di mantenere l'armonia e il contrasto nell'immagine) e l'utente potrebbe eventualmente intervenire per effettuare un editing dell'immagine. È sufficiente invertire il modello di apparenza colore, tenendo conto delle condizioni di visione in cui verrà valutata la stampa per ottenere le coordinate CIE $XYZ$  dei colori da stampare. La caratterizzazione colorimetrica della stampante permette quindi di ottenere le coordinate dipendenti dal dispositivo Cyan, Magenta, Yellow e Black (*CMYK*) dell'immagine che, una volta stampata, dovrebbe avere la stessa apparenza (ovvero apparire uguale all'osservatore) dell'immagine visualizzata a monitor. Si può senz'altro affermare che esiste un ampio consenso sulla correttezza della procedura sopra descritta [Hun93, MD95, RL96]. Il problema si

sposta quindi su come debbano essere effettivamente modellati ed implementati i singoli passi della procedura, tenendo conto dei limiti e dei vincoli operativi che le configurazioni hardware e software attualmente disponibili impongono.



**Figura 1.** Schema della procedura per la riproduzione fedele in stampa delle immagini visualizzate a monitor.

### 3. Caratterizzazione colorimetrica di monitor e stampanti

I monitor e le stampanti si avvalgono ciascuno di propri sistemi di riferimento per la specifica del colore (spazi dipendenti dal dispositivo). La descrizione del colore in tali spazi, essendo basata sulle caratteristiche peculiari dei dispositivi in questione, non costituisce una definizione oggettiva del colore stesso. Per agevolare la riproduzione dei colori su diversi dispositivi e supporti è necessario adottare un sistema di descrizione che consenta di definire il colore in maniera univoca (spazio indipendente dal dispositivo), separando il modo in cui i colori vengono specificati dal modo in cui i vari dispositivi li rappresentano. Nel seguito

chiameremo genericamente spazio CIE un qualsiasi spazio colorimetrico standard (CIE $RGB$ , CIE $XYZ$ , CIE $LUV$ , CIE $LAB$ ), e spazio  $RGB$  lo spazio colore del monitor o della stampante ( $RGB$ ,  $CMYK$ ). Un punto dello spazio  $RGB$  indica come uno stimolo colore è prodotto da quel dato dispositivo, mentre un punto di uno spazio CIE indica come un colore viene - in condizioni di osservazione standard - percepito. Si considerino ora le funzioni che ad ogni punto dello spazio dipendente dal dispositivo associano il valore CIE del colore corrispondente e viceversa. Caratterizzare colorimetricamente un dispositivo grafico significa esplicitare tali funzioni. Queste funzioni devono tenere conto delle caratteristiche peculiari del dispositivo; pertanto ogni dispositivo richiede funzioni di conversione specifiche. Il numero di colori che è necessario misurare per caratterizzare colorimetricamente un dispositivo dipende dal grado di conoscenza delle funzioni di conversione che è possibile estrapolare analizzando il modo con cui il dispositivo genera i colori.

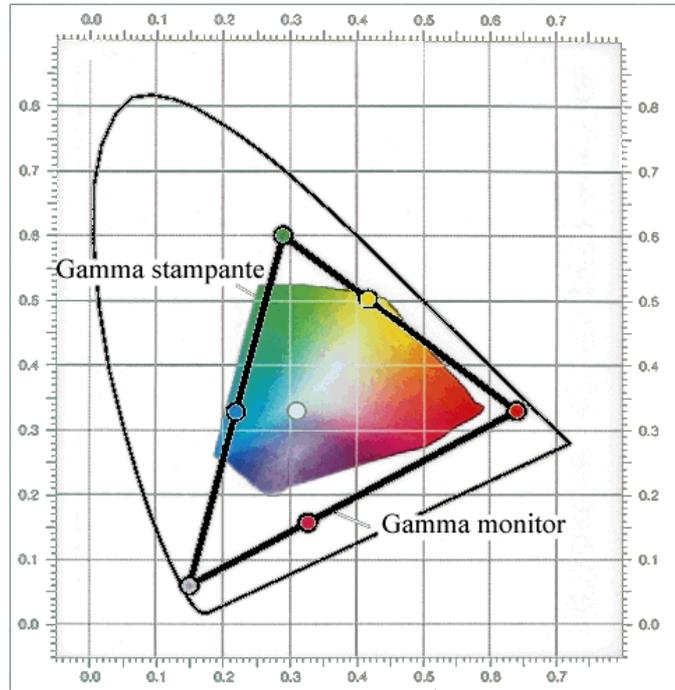
I monitor CRT a colori funzionano sostanzialmente con la stessa tecnologia dei video monocromatici. Il colore viene ottenuto per emissione di luce, sommando tre fasci luminosi prodotti da tre fosfori distinti (Red, Green, Blue). La gamma di cromaticità che può essere prodotta dal monitor è un sottoinsieme del diagramma di cromaticità CIE  $xy$  (figura 2). Essa può essere determinata individuando in tale diagramma il triangolo i cui vertici sono le coordinate cromatiche dei fosfori. Le coordinate cromatiche dei fosfori sono diverse a seconda del dispositivo usato e quindi devono essere determinate sperimentalmente con uno spettroradiometro o un colorimetro.

Per caratterizzare colorimetricamente un monitor CRT ci si basa su un modello fisico che può essere così sintetizzato:

- Il colore è prodotto per miscela additiva di tre luci corrispondenti ai tre fosfori (Red, Green, Blue) del monitor;
- La quantità di luce emessa da ogni fosforo è legata da una funzione non lineare alla sola tensione di eccitamento del fosforo stesso (correzione gamma);
- La cromaticità dei fosfori è costante al variare della tensione di eccitamento.

Numerosi articoli trattano la caratterizzazione colorimetrica dei CRT monitor [Cow83, BGM91, PC89, SDA92, Sch94 RS+97]. La CIE ha recentemente redatto un rapporto sull'argomento [CIE96].

La complessità della sintesi sottrattiva e la notevole diversità fra le tecnologie impiegate dai dispositivi di stampa sconsigliano l'adozione di un modello fisico (come per il monitor) per la caratterizzazione colorimetrica delle stampanti. Molto più attraente, in termini di adattabilità ad ogni dispositivo, risulta essere l'adozione di metodi empirici (regressione multipla polinomiale, reti neurali, ecc.) o di metodi esaustivi in cui viene creata una tabella di conversione di ampia dimensione e il calcolo dei valori intermedi viene effettuato mediante tecniche di interpolazione [HKP91, KA92].



**Figura 2** Gamme cromatiche di un tipico monitor CRT a colori e di una stampante

Il processo di trasferimento di un colore tra due dispositivi dello stesso tipo caratterizzati colorimetricamente può essere schematizzato come segue (Figura 3): le coordinate del colore nello spazio caratteristico del primo dispositivo ( $D_1$ ) vengono convertite nelle corrispondenti coordinate in uno spazio di riferimento standard CIE mediante la funzione di calibrazione diretta del dispositivo ( $D_1$ ); quindi si applica la funzione di calibrazione inversa del secondo dispositivo ( $D_2$ ) per passare dalla specifica CIE (indipendente dal dispositivo) a quella nello spazio tipico del dispositivo di uscita ( $D_2$ ). Si noti che né  $D_1$  né  $D_2$  sono a conoscenza del tipo di rappresentazione adottata dall'altro dispositivo, ma entrambi sono in grado di interpretare, grazie alle rispettive funzioni di calibrazione, le coordinate dello spazio CIE attraverso il quale comunicano [Buc93].

Poiché la maggior parte degli utenti non ha il tempo, gli strumenti e le conoscenze per caratterizzare colorimetricamente il proprio sistema hardware, sarebbe auspicabile lo sviluppo di monitor e stampanti caratterizzati e calibrati in fabbrica al momento della produzione, e che mantengano poi nel tempo le caratteristiche colore.



**Figura 3** Schema del processo di trasferimento di un colore tra due dispositivi,  $D_1$  e  $D_2$ , caratterizzati colorimetricamente.

#### 4. Modelli di apparenza colore

La colorimetria permette di affermare che due colori aventi le stesse coordinate CIE sono “perceptivamente” uguali solamente se questi sono visti nelle stesse condizioni di osservazione, ovvero nel medesimo contesto, sotto le medesime condizioni di illuminazione, da un osservatore la cui percezione del colore non si discosti da quella dell'osservatore colorimetrico standard CIE, ed il cui stato di adattamento cromatico sia costante [WS82, Hun93]. In pratica, poiché il contesto in cui i colori sono visti a monitor è molto diverso dal contesto in cui i colori sono visti una volta stampati, una equivalenza colorimetrica perfetta non è sufficiente a garantire che i colori saranno percepiti esattamente uguali. I modelli di apparenza colore sono studiati con l'obiettivo di predire come cambia l'apparenza di un colore al variare di fattori quali l'adattamento cromatico dell'osservatore, la modalità di generazione dello stimolo colore (emissione, riflessione) ed il contesto (luminanza e cromaticità dello sfondo e dei colori attigui). Tali modelli permettono di definire coppie di colori equivalenti, ovvero coppie di colori che hanno la stessa apparenza pur essendo inseriti in due contesti visivi differenti [Fai97]. La capacità di generare colori equivalenti risulta essere di grande utilità non solo per la riproduzione delle immagini su diversi dispositivi grafici ma anche in molti campi dell'industria, delle arti grafiche e dei beni culturali [Bry96].

Negli ultimi anni sono stati sviluppati o perfezionati diversi modelli di apparenza colore, fra questi ricordiamo i modelli di Hunt, di Nayatani, ed i modelli RLAB e LLAB [Hun91, Hun94, LLK96, Fai96, Fai97]. Questi sono attualmente oggetto di studio in molte università ed enti di ricerca pubblici e privati sotto il patrocinio della CIE al fine di definire quale di questi sia il più adatto nella elaborazione e riproduzione di immagini digitali [Ale94, Ale96, HL94, Bry96, BFA96, LLR96]. Sfortunatamente, per la maggior parte, questi modelli non sono allo stato attuale direttamente usabili nei sistemi grafici e multimediali a causa della loro elevata complessità computazionale. Tale limitazione potrebbe essere superata in futuro in quanto è stato recentemente dimostrato che una rete neurale di complessità piuttosto limitata è già in grado di approssimare quasi perfettamente

il comportamento dei modelli Hunt94, LLAB e RLAB per un'ampia gamma di condizioni di visione [BCS97, BCS97a].

## 5. Approssimazione di colori fisicamente non riproducibili

Spesso il processo di riproduzione di immagini a colori è complicato dal fatto che i due dispositivi comunicanti presentano gamme cromatiche differenti. Poiché la gamma cromatica di una stampante è generalmente più limitata di quella di un monitor CRT, ne consegue che ci sono colori generabili a monitor che la stampante non è in grado di riprodurre (Figura 2). Uno dei principali problemi dei Color Management System (CMS) è quindi l'approssimazione in stampa di tali colori mantenendo il più possibile fedele l'apparenza complessiva dell'immagine elaborata. Dato che non esiste una definizione quantitativa e neppure una definizione precisa dell'apparenza di una immagine, i diversi algoritmi si basano su un insieme di congetture suggerite da esperienze pregresse nei campi della fotografia e delle arti grafiche. Genericamente, la riproduzione in stampa di una immagine visualizzata a monitor avente colori non riproducibili (fuori gamma), consiste essenzialmente nel comprimere e deformare, secondo una determinata strategia, il solido tridimensionale che inviluppa, in un dato spazio colore, l'insieme dei colori dell'immagine visualizzata a monitor nel solido che rappresenta la gamma colore della stampante. I sistemi di riferimento usati per rappresentare i colori e le strategie per la loro manipolazione (tipo di compressione e/o troncamento) caratterizzano le diverse strategie descritte in letteratura [MF97].

## 6. “Color Management System”

L'obiettivo di un generico *Color Management System* (CMS) è quello di fornire gli strumenti software per gestire, elaborare e trasmettere coerentemente il colore fra diversi dispositivi hardware che compongono il sistema, anche quando questi non siano tutti della medesima casa costruttrice [Buc93, MD96]. Di fondamentale importanza per lo sviluppo e l'adozione dei CMS è stata la costituzione dell'International Color Consortium (ICC) da parte delle principali case costruttrici di hardware (Apple, Sun, Silicon Graphics), software (Microsoft, Adobe e Taligent) e di pellicole a colori (Kodak ed Agfa) sotto gli auspici del FOGRA (German Graphic Arts Research Institute). La creazione di tale consorzio ha permesso di definire condizioni di riferimento per la valutazione visiva delle immagini ed un formato standard per comunicare i colori in termini di coordinate colorimetriche CIE (ICC profile format). Infatti l'ICC *profile format* permette ai CMS la codifica dell'insieme di misure che può essere usato per la caratterizzazione colorimetrica del dispositivo considerato e permette inoltre di memorizzare le condizioni di visione (bianco di riferimento, luminanza, ecc.) in

cui l'immagine è vista. In tale modo il CMS è dotato di tutte le informazioni necessarie per definire una corrispondenza fra come il colore è generato da un dato dispositivo ed uno spazio colore di riferimento (Profile Connection Space) che, definito in termini di coordinate colorimetriche (CIEXYZ o CIELAB), deve intendersi descrittivo dell'apparenza dei colori come se fossero riprodotti su una stampante ideale e visti in condizioni di osservazioni standard per le arti grafiche. L'approccio adottato dall'ICC è perfettamente compatibile con quanto precedentemente descritto (e graficamente illustrato in Figura 1); sfortunatamente però non esiste al momento un accordo su quale modello di apparenza colore debba essere adottato all'interno dall' ICC o su come codificare nell'ICC format profile il modello di apparenza colore applicato ai dati.

Le persone interessate possono reperire nel sito <http://www.color.org> tutti i documenti ICC e svariate informazioni inerenti le attività di standardizzazione per la riproduzione del colore. È bene rimarcare che, sebbene l'ICC *profile format* costituisca un formidabile progresso per l'integrazione dei CMS nei sistemi operativi, questo da solo non permette di riprodurre fedelmente le immagini in quanto gli algoritmi per la caratterizzazione colorimetrica dei dispositivi e la manipolazione del colore rimangono proprietà dei CMS.

## 7. Problematiche aperte

È sempre più evidente che gli algoritmi di elaborazione e riproduzione delle immagini non devono tenere conto solo delle peculiarità dei dispositivi di visualizzazione e stampa, delle condizioni di visione e della distruzione dei colori nell'immagine da riprodurre (per l'approssimazione dei colori fuori gamma), ma anche del soggetto rappresentato [Far96, FA96]. Fissata ad esempio una data architettura hardware e software, la strategia ottimale per riprodurre in stampa la foto di un paesaggio visualizzato a monitor non è, quasi sicuramente, la stessa che si dovrebbe applicare se la foto ritraesse il volto di una persona. È inoltre evidente che esiste una relazione fra percettibilità e accettabilità degli errori nella riproduzione di una immagine in funzione della natura intrinseca dell'oggetto riprodotto: tornando all'esempio di prima, se durante il processo di riproduzione in stampa si inducesse nelle immagini una lieve dominante verde questa potrebbe essere accettabile nella riproduzione del paesaggio ma non in quella del volto.

La descrizione del colore mediante valori tristimolo (e.g. *RGB*, *CIEXYZ*, ecc.) è insufficiente per un *rendering* accurato, con tecniche proprie della computer graphics, delle immagini elaborate. La stima, gestione e sintesi di dati spettrali (distribuzione spettrale dell'illuminante, riflettanza dell'oggetto, ecc.) non è attualmente possibile in nessuno CMS. È quindi necessario sviluppare metodi e procedure che a partire dai dati colorimetrici stimino la distribuzione spettrale

dell'illuminante e la componente speculare e diffusiva della funzione di riflettanza delle superfici [Sch94, SB96].

## Bibliografia

- [Ale94] P. Alessi, CIE guidelines for coordinate research on evaluation of colour appearance models for reflection print and self-luminous display image comparison, *Color Research and Application* **19**, 48-58, (1994).
- [Ale96] P. Alessi, CIE TC 1-27: An Update on colour appearance model evaluation for hardcopy/softcopy image comparison, *Proc. CIE Expert Symposium '96 Colour Standards for Image Technology*, **CIE x010-1996**, 74-85, (1996).
- [BGM91] R. S. Berns, M. E. Gorzynski, R. C. Motta, CRT metrology and colorimetric characterization techniques, *Technical Report, Munsell Color Science Laboratory*, Rochester Institute of Technologies (1991).
- [BCS97] E. Boldrin, P. Campadelli, R. Schettini, Effective and efficient mapping of color appearance, *Color Research and Application*, **22**, 308-317, (1997).
- [BCS7a] E. Boldrin, P. Campadelli, R. Schettini, Learning color appearance models, *Proc. Fifth Color Imaging Conf.*, Scottsdale (USA), 173-176, (1997).
- [BFA96] K. M. Braun, M. D. Fairchild, P. J. Alessi, Viewing techniques for cross-media image comparisons, *Color Research and Application*, **21**, 6-17, (1996).
- [Bry96] M. Bryan, Report on current work of standardization bodies, *CIE Expert Symp. '96 Colour Standards for Image Technology*, Vienna (1996) <http://www2.echo.lu/impact/oii/cie.html>.
- [Buc93] R. Buckley, A short history of device-independent color. *Proc First Color Imaging Conference: Transforms & Transportability of Color*, Scottsdale (USA), 173-177, (1993).
- [Cow83] W. B. Cowan, An inexpensive scheme for calibration of a colour monitor in terms of CIE standard coordinates, *Computer Graphics*, **17**, 315-321, (1983).
- [Far96] S. P. Farnand, The effect of image content on color difference perceptibility, *Proc. Third Color Imaging Conference.*, Scottsdale (USA), 101-103 (1996).
- [Fai96] M. D. Fairchild, Refinement of the RLAB color space, *Color Research and Application*, **21**, 338-346 (1996).
- [FA96] M. D. Fairchild, R.L. Alfvén, Precision of color matches and accuracy of color-matching functions in cross-media color reproduction, *Proc. Third Color Imaging Conf.*, Scottsdale (USA), 1996, pp. 18-21
- [Fai97] M. D. Fairchild, *Color appearance models*, Addison Wiley, USA, 1997.

- [HKP91] J. J. Hertz, A. Krogh, R.G. Palmer, *Introduction to the theory of neural computing*, Addison-Wesley, New York, **1** (1991) 115-162.
- [Hun93] R. W. G. Hunt, Color reproduction and color vision modeling, *Proc. First Color Imaging Conference: Transforms & Transportability of Color*, Scottsdale (USA), 1993, pp. 1-5.
- [HL94] R. W. G. Hunt, MR Luo, Evaluation of a model of colour vision by magnitude scaling: discussion of the collected results, *Color Research and Application* **19**, 27-33 (1994)
- [Hun96] R. W. G. Hunt, Viewing parameters affecting self-luminous, reflection and transmissive colours, *Displays*, **16**, 203-211, (1996).
- [Hun91] R. W. G. Hunt, Revised colour appearance model for related and unrelated colours, *Color Research and Application*, **16**, 146-165, (1991).
- [Hun94] R. W. G. Hunt, An improved predictor of colourfulness in a model of colour vision, *Color Research and Application*, **19**, 26-26, (1994).
- [KA92] H. R. Kang P. G. Anderson, Neural network application to the color scanner and printer calibrations. *Journal of Electronic Imaging*, 1, 25-135, (1992).
- [LLR96] M. C. Lo, M. R. Luo, P. A. Rhodes, Evaluating colour models' performance between monitor and print images, *Color Research and Application*, **21**, 277-291 (1996).
- [LLK96] M. R. Luo, M-C Lo, W-G Kuo, The LLAB (l:c) Colour model, *Color Research and Application*, **21**, 412-429 (1996).
- [MD96] L. W. MacDonald, Development in color management systems, *Displays*, **16**, 203-211, 1996.
- [MF97] E. D. Montag, M. D. Fairchild, Psychological evaluation of gamut mapping techniques using simple rendered images and artificial gamut boundaries, *IEEE Trans. on Image Processing*, **6**, 977-989, (1997)
- [PC89] D. L. Post, C. S. Calhoun, An evaluation of methods for producing desired colors on CRT monitors, *Color Research and Application*, **14**, 172-186, (1989).
- [RS+97] A. Raggi, R. Schettini, B. Barolo, G. Barbiroli, Toward a definition of a quality score for computer-controlled CRT colour displays, *Proc. AIC Color 97, The 8th Congress of the International Color Association*, Kyoto, **II**, 606-609, (1997).
- [RL96] P. A. Rhodes, M. R. Luo, A system for WYSIWYG colour communication, *Displays*, **16**, 213-221, (1996).
- [SDA92] R. Schettini, A. Della Ventura, M.T. Artese, Color specification by visual interaction, *The Visual Computer*, **9**, 143-150, (1992).
- [Sch94] R. Schettini, Deriving spectral reflectance functions of computer-simulated object colors, *Computer Graphics Forum*, **13**, 211-218, (1994).

- [SB96] R. Schettini, B. Barolo, Estimating reflectance functions from tristimulus values, *Applied Signal Processing*, **3**, 104-115, (1996).
- [WS82] G. Wyszecki, W. S. Stiles, Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae, Wiley, New York, (1982).
- [CIE96] The relationship between digital and colorimetric data for computer-controlled CRT displays" *CIE Technical report 122*, ISBN 3 900 734 77 1, (1996)

# **Il colore negli inchiostri da stampa: la scienza a servizio delle industrie grafiche, editoriali e dell'imballaggio**

**Maria Cristina Pasi**  
**TOTAL inchiostri spa**  
Via Achille Grandi, 3 - 20090 Settala Caleppio (MI)

## **1. Premessa**

Gli inchiostri da stampa sono alla base dei sistemi di riproduzione delle immagini e dei testi necessari per la definizione delle caratteristiche di vendita e di utilizzo di ogni prodotto imballato.

Le caratteristiche visive di un inchiostro sono riassumibili nel suo **colore**, nella sua **intensità**, **trasparenza** od **opacità**, nella sua **brillantezza** ed esse dipendono dalla natura dei pigmenti usati in relazione al tipo di inchiostro necessario.

Gli inchiostri si distinguono principalmente in liquidi e grassi e vengono applicati tramite i seguenti sistemi di stampa:

Inchiostri *grassi*: ———→ stampa *offset*

Inchiostri *liquidi*: ———→ stampa *flessografica e rotocalcografica*.

Altri tipi di inchiostri liquidi di minore interesse sono quelli usati nel sistema di stampa *serigrafica* e di stampa *a getto* (Ink Jet printing).

I costituenti chimici essenziali degli inchiostri da stampa sono quattro e precisamente:

- PIGMENTI / COLORANTI: 10%
- RESINE: 15%
- PLASTIFICANTI E ADDITIVI: 5%
- SOLVENTI: 70%

In termini chimico fisici, gli inchiostri liquidi si possono considerare una dispersione di un pigmento (insolubile) o di un soluzione colorante in un sistema solvatato di resine - additivi. A volte, infatti, la sostanza chimica responsabile della colorazione è un colorante di tipo solubile, sciolto nello stesso sistema solvente.

Dal punto di vista colorimetrico ha sicuramente un'importanza fondamentale l'analisi della parte pigmenti, nonché, seppure in termini più generali, l'analisi delle caratteristiche conferite dalla parte legante (resina) all'inchiostro stampato, soprattutto in merito al grado di lucido.

## 2. Colore e intensità di colore negli inchiostri da stampa

### 2.1 Pigmenti organici negli inchiostri da stampa: effetto della struttura chimica sulle proprietà coloranti

Nel settore inchiostri da stampa la funzione primaria dei pigmenti e coloranti, siano essi carbociclici o eterociclici, è la presenza nella struttura molecolare di sistemi aromatici caratterizzati da stati energetici ad alta simmetria di tipo  $\pi$  e di tipo  $n$  (stato  $n$ : stato energetico degli elettroni di non legame).

Gli orbitali di tipo  $\pi$  sono certamente responsabili dell'effetto colore, sebbene altri fattori, oltre il legame chimico, contribuiscano alla sua definizione. In modo particolare nel campo dei pigmenti, dove la situazione è ben più complessa, intervengono altri parametri quali:

- la forma e le dimensioni delle particelle,
- la distribuzione dimensionale delle particelle,
- le diverse strutture cristalline possibili per una stessa struttura molecolare,
- la natura della sua superficie,
- l'interazione con il mezzo solvente o disperdente, essenziali nella definizione della sua qualità di colore.

#### 2.1.1 Intensità di colore e tono

Il colore è una sensazione causata dall'assorbimento della luce visibile da parte di una molecola in cui, in altre parole, vi è una transizione, un trasferimento di elettroni di tipo  $\pi$  o  $n$  che si trovano nello stato energetico HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) allo stato energetico LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Il *Tono* e l'*Intensità* o *Forza* del colore prodotto da tale molecola dipendono rispettivamente dal grado di coniugazione / aromaticità del sistema e dalla probabilità che abbia luogo tale trasferimento interno di elettroni dallo stato  $\pi$  allo stato  $\pi^*$ , il che significa che tutto dipende dalle proprietà di simmetria delle molecole e quindi dalla collocazione dei loro costituenti atomici nello spazio.

Tre sono i fattori che influenzano in maniera fondamentale il grado di coniugazione e quindi di libera circolazione elettronica intramolecolare.

1. Struttura molecolare planare: La maggiorparte dei sistemi policiclici e macrociclici è planare, data la complessità e l'entità dell'ingombro sterico della struttura molecolare. Pigmenti di struttura planare ad alta circolazione elettronica sono: pigmenti chinacridonici, ftalocianine,

azopigmenti, il cui alto grado di planarità è dovuto ai legami idrogeno intramolecolari.

2. Presenza di molecole gemelle nella stessa struttura macrociclica: Un esempio classico è il passaggio dal pigmento arilamidico al pigmento diarilidico (raddoppio del frammento arilamidico). Tale passaggio comporta un aumento della planarità molecolare, quindi una probabilità di transizione elettronica maggiore, quindi una Intensità di colore o Forza di colore del diarilidico tre volte superiore ed uno spostamento del Tono dal giallo freddo (verdastro) ad un giallo vivace più intenso. Gli azopigmenti sono significativi dell'effetto che l'ampliamento del grado di coniugazione molecolare ha sulla variazione di tono e sull'intensità di colore.
3. Gruppi funzionali *cromofori*: Si definiscono cromofori (Portatori di Colore) quei gruppi funzionali contenenti elettroni di legame di tipo  $\pi$  e di non legame di tipo  $n$ . Esempi di gruppi cromofori sono il Nitrogruppo  $-\text{NO}_2$  e l'amminogruppo  $-\text{NH}_2$ . Tanto maggiore è il numero di elettroni liberi di muoversi in una molecola, tanto minore è la quantità di Energia necessaria ad eccitare un  $e^-$  che si trovi in un sistema coniugato cromoforo. In altre parole la luce assorbita sarà di una lunghezza d'onda maggiore: **effetto batocromico**. L'energia necessaria all'eccitazione elettronica diminuirà, quindi, aumentando il grado di coniugazione, per esempio passando da una molecola di Acetoacetanilide ad un Pirazolone per arrivare fino ad un  $\beta$ -naftolo. Il sistema cromoforico si può ampliare ulteriormente nella sintesi dei pigmenti per alogenazione con il risultato che il colore passerà dal tono blu al tono verde, chiaramente con aumento dell'energia assorbita e riduzione di quella riflessa a cui è dovuto il colore. Il risultato cromatico dell'alogenazione è, infatti, una *nuance* verde ( $\lambda$  superiore, ossia  $\nu$  inferiore, ossia, secondo l'equazione di Plank, Energia della radiazione riflessa inferiore). Data l'alta Energia assorbita, nel caso di gruppi fortemente elettronegativi, si può affermare che sostituenti quali Cl e Br tendono a causare un assorbimento alle corte lunghezze d'onda: effetto **Ipsocromico**.

Esempi:

COLOR INDEX	TONO	COLOR INDEX	TONO
P.Y. 1 (no Cl)	GIALLO	P.Y. 3 ( 2 Cl)	GIALLO VERDASTRO
P.R. 2 (2 Cl)	ROSSO	P.R. 112 (3 Cl)	ROSSO VERDASTRO

I sostituenti elettron-donatori (es.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) causano invece l'effetto batocromico di assorbimento a lunghezze d'onda più lunghe e quindi in zone a più bassa energia.

## 2.2 Effetto della concentrazione di pigmento sul colore dell'inchiostro stampato

Poiché il colore dell'inchiostro, così come precedentemente definito, è principalmente funzione del pigmento in esso contenuto, ne consegue che un aumento di qualunque entità della concentrazione di tale pigmento ne aumenta la forza colore totale provocando un abbassamento su tutto lo spettro del visibile della curva di Riflettanza % in funzione di  $\lambda$ , misurabile colorimetricamente.

Chiaramente tale effetto è perfettamente visibile nel caso di inchiostri monopigmentati laddove non esistono interferenze costruttive o distruttive fra curve di Riflettanza di diverso andamento, dovute alla presenza di miscele di pigmenti e/o sostanze coloranti di natura chimica differente.

L'effetto della concentrazione di pigmento sulla Intensità di colore dell'inchiostro stampato è ben visibile anche nel caso di spettri di Trasmittanza su supporto trasparente, laddove la stessa legge di Lambert & Beer ci dice che:

$$A = \log (1/T) = \varepsilon b c$$

dove  $c$  è la concentrazione della specie otticamente attiva,  $b$  è la lunghezza del cammino ottico ed  $\varepsilon$  una costante che dipende dalle caratteristiche del mezzo di propagazione ( $T$  è la trasmittanza e  $A$  l'assorbanza o densità ottica).

Nel settore degli inchiostri da stampa, a parità di concentrazione della componente pigmentaria in fase formulativa, può anche avvenire che a bordo macchina, presso l'utilizzatore finale dell'inchiostro, si notino variazioni di forza colorante non riscontrate a livello di Controllo Qualità presso il produttore. Ciò è solitamente e principalmente dovuto a due fattori diversi:

1. Evaporazione della fase solvente nella fase di stoccaggio del materiale:  $\Rightarrow$  aumento della forza;
2. Aggiustamenti in loco della reologia dell'inchiostro da parte dello stampatore per problemi di stampabilità, attraverso l'aggiunta di solventi e vernici di allungamento che vanno quindi a modificare la concentrazione pigmentaria nel preparato in uso:  $\Rightarrow$  riduzione della forza.

### **2.3 Effetto dello spessore sulla curva di riflettanza di un inchiostro stampato**

L'applicazione di un inchiostro su di un supporto stampabile avviene attraverso la macchina da stampa secondo processi di tipo flexografico e rotocalcografico (inchiostri liquidi) o di stampa offset ( inchiostri grassi) e può essere effettuata in laboratorio attraverso una serie di simulatori opportunamente calibrati in modo da poter fornire con un grado di precisione accettabile lo spessore di film umido rilasciato dall'applicatore.

Supponendo di applicare su di un supporto predefinito una miscela a concentrazione nota di pigmento, utilizzando due applicatori con rilascio di inchiostro diverso (es. 6 e 12  $\mu\text{m}$  di spessore di film umido) è chiaro che, ad evaporazione avvenuta della fase solvente, la quantità di pigmento per unità di superficie presente sull'area stampata a 12  $\mu\text{m}$  risulterà doppia rispetto a quella relativa all'applicatore da 6  $\mu\text{m}$  con un effetto risultante sulla curva di riflessione analogo a quello dovuto ad un incremento di concentrazione pigmentaria in fase formulativa.

L'effetto colorimetrico derivante da variazioni di spessore non si limita ad un semplice aumento / diminuzione di intensità o forza di colore, bensì sfocia spesso in una variazione di tono ben più complessa dovuta alle interferenze generate dal veicolo legante. Per questa ragione nel settore degli inchiostri da stampa è molto importante, oltre la costanza delle proprietà formulative, anche il controllo dell'incisione dei cilindri da stampa, poichè variazioni non desiderate della profondità e forma delle incisioni dei cilindri da stampa causano un rilascio differente degli inchiostri sul supporto e pertanto una differenza di spessore applicato con tutte le conseguenze sopravviste.

### **2.4 Effetto del grado di lucido sullo spettro di riflettanza di un inchiostro stampato**

Aldilà delle variazioni di spessore e concentrazione, sia il grado di macinazione del pigmento che la natura chimica del veicolo o resina influiscono sull'effetto colore, incrementando o meno il grado di lucido superficiale di un inchiostro stampato. La mancanza di accordo tra valutazione visiva e strumentale di campioni colorati aventi diverso grado di lucido è uno dei problemi principali nella correzione del colore per rientrare in condizioni colorimetriche di tolleranza accettabili sia strumentalmente che visivamente.

Un osservatore umano può facilmente variare l'angolo di osservazione della superficie stampata nonché l'angolo di incidenza della radiazione emessa dalla sorgente luminosa, riuscendo così a valutare correttamente il colore in presenza di un grado di lucido della superficie non trascurabile in maniera simultanea.

Gli strumenti di misura del colore non sono tanto versatili quanto l'occhio umano, dal momento che le valutazioni colorimetriche sono fatte in condizioni di illuminazione e di visione non definite geometricamente.

Si supponga di dover valutare colorimetricamente due campioni stampati con inchiostro nero a diverso grado di lucido. In questo caso la geometria dello strumento influisce in maniera determinante sulla valutazione cromatica degli stampati nel modo seguente:

- Geometria  $d/0^\circ$  o  $d/8^\circ$  con componente speculare inclusa: La luce riflessa in maniera speculare da uno stampato ad alto valore di *gloss* entra direttamente nella zona di visione ed elaborazione dei dati di riflessione. Nelle stesse condizioni geometriche di incidenza e misura dei dati di riflessione, uno stampato opaco riflette la radiazione incidente in maniera diffusa. La riflettanza speculare, seppur minima, viene captata dal detector, sebbene non direttamente, ma indirettamente come riflettanza speculare diffusa. Dal momento che in entrambi i casi la speculare è inclusa, la valutazione cromatica dei due campioni in esame sarà la stessa, ovviamente a parità di concentrazione e struttura chimica del pigmento nero contenuto.
- Geometria  $d/0^\circ$  o  $d/8^\circ$  con componente speculare esclusa: In questo caso esiste una porta speculare o trappola di *gloss* sulla superficie interna della sfera di integrazione posta all'angolo di specularità rispetto alla posizione dell'osservatore (detector). In condizioni di componente speculare esclusa, qualunque riflessione nella direzione speculare è persa e non subisce elaborazione. Nel caso di uno stampato ad alto valore di *gloss* la misura include solamente la riflessione diffusa, mentre nel caso di uno stampato opaco l'osservatore coglie la luce diffusa riflessa nella sua totalità. In questo caso due campioni cromaticamente uguali e diversi per grado di lucido, risulteranno diversi: lo stampato lucido risulta più scuro e più saturo di quello opaco. L'uso di questa geometria rispecchia in maniera migliore la differente valutazione visiva del colore in presenza di *gloss*, ma l'entità della differenza di colore captata non è elaborata in maniera corretta.

Sebbene da punto di vista della valutazione visiva del colore la tipologia a componente speculare esclusa coglie la differenza di colore che lo stesso occhio umano percepisce in questi casi, tuttavia essi invitano l'operatore a correggere la formulazione a livello di tono, a livello cromatico, mentre nel caso di differenze di grado di lucido, le correzioni da effettuare a livello formulativo non devono essere cromatiche, bensì devono riguardare:

1. la tecnologia di processo: incremento del grado di lucido attraverso un aumento dei tempi e delle rese di macinazione,
2. la concentrazione della fase resina: un incremento della % di veicolo in formulazione solitamente porta ad un aumento del grado di lucido.

Per queste ragioni nel settore degli inchiostri da stampa sono preferibili gli strumenti a sfera integrata con possibilità di lettura a componente speculare inclusa ed esclusa.

### **3. Controllo qualità colorimetrico**

#### **3.1 Controllo qualità colorimetrico dell'inchiostro da stampa**

L'analisi colorimetrica rappresenta, insieme alla valutazione delle proprietà reologiche, il test di collaudo più importante nella produzione degli inchiostri da stampa.

Essa viene effettuata sull'inchiostro finito oppure immediatamente dopo la fase di dispersione, tagliando opportunamente la fase concentrata con vernice di allungamento. La valutazione strumentale del colore è effettuata rispetto **a)** ad uno standard di riferimento primario (campione fisico) applicato contemporaneamente al *batch* di prova nelle stesse condizioni operative, **b)** ad uno standard di riferimento secondario (campione stampato) avendo cura di operare nella fase di controllo secondo le stesse modalità applicate nella realizzazione dello standard di riferimento secondario.

Le grandezze solitamente valutate dall'operatore sono  $\Delta L$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ , poiché in base alle differenze riscontrate sulle singole coordinate colorimetriche polari l'operatore esperto è in grado di intervenire correttamente nell'ambito delle azioni correttive.

Lo stesso andamento delle curve spettrali relative al *batch* ed allo standard può fornire utili informazioni sul tipo di correzione formulativa necessaria, permettendo all'operatore di valutare se trattasi di differenze cromatiche o semplicemente di differente intensità di colore.

La valutazione del  $\Delta E$  totale rappresenta soltanto la molla che fa scattare o meno tutta quella serie di interventi correttivi finalizzati alla realizzazione di un prodotto che rientri nei parametri di tolleranza stabiliti a priori tra il committente ed il fornitore.

#### **3.2 Controllo qualità colorimetrico in linea di stampa**

L'inserimento di spettrofotometri in linea permette di localizzare immediatamente gli effetti di deviazione cromatica dovuti a variazione di forza colore e spessore durante il processo di stampa di un supporto, permettendo di visualizzare su di uno schermo a distanza le differenze in termini di  $\Delta L$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$  rispetto ad uno standard di riferimento secondario prememorizzato colorimetricamente attraverso i vari software di controllo qualità presenti sul mercato. È quindi compito, in questo caso, dello stampatore, in base alle

specifiche colorimetriche decise di comune accordo con il suo cliente, stabilire se tali deviazioni rientrano comunque nel *range* di tolleranza ammesso oppure richiedono una correzione.

#### **4 Stampa in quadricromia: modello di sintesi sottrattiva**

L'effetto di colore di uno stampato è dovuto all'assorbimento selettivo di certe regioni dello spettro visibile da parte di pigmenti e coloranti presenti negli inchiostri. Analogamente a quanto visto sopra, anche in questo caso lo spettro del visibile può essere diviso in tre bande fondamentali (ROSSO; VERDE; BLU).

Se l'inchiostro colpito da un fascio di luce bianca assorbe l'energia associata alla banda blu, il colore che ne risulta (dovuto non all'energia assorbita, ma a quella riflessa, rifiutata) è il giallo, ossia il suo complementare.

Se l'inchiostro assorbe l'energia associata al verde, il colore riflesso è magenta; infine se l'energia assorbita dal sistema è quella relativa alla banda del rosso, l'inchiostro rifletterà il colore Cyan (Blu freddo).

È pertanto possibile affermare che usando inchiostri di colore giallo, magenta e Cyan, è possibile ottenere tutti i colori (lo spettro completo), combinando tali primari in forza opportuna. La sovrapposizione totale dei tre produce in questo caso (Colore per riflessione) il nero al contrario di quanto accade nella sintesi additiva.

La sintesi sottrattiva è quella applicata nei processi di stampa in quadricromia, dove il quarto colore è il nero, poiché per sovrapposizione dei tre primari sottrattivi si ottiene in realtà un *bistro* scuro.

# **Informazione colorimetrica e qualità dei beni industriali**

**Andrea Raggi**

Università di Bologna

Dip. Discipline Economico-Aziendali

Area: Tecnologia e Valorizzazione delle Risorse

tel. 051-258058, Fax 051-222949, E\_mail [raggi@economia.unibo.it](mailto:raggi@economia.unibo.it)

## **1. Introduzione**

Le caratteristiche cromatiche dei prodotti, come viene ampiamente riconosciuto, rappresentano un parametro qualitativo fondamentale in una gamma molto ampia di materiali e prodotti industriali. Infatti, oltre al ruolo fondamentale delle caratteristiche cromatiche quali attributi di funzionalità primaria per alcune categorie di prodotti industriali (ad esempio: vernici, coloranti, strumenti grafici, ecc.), è necessario riconoscere al colore, nella definizione del profilo qualitativo di un bene, funzioni ausiliarie, anche se non secondarie, in grado di influenzare ed indirizzare fortemente le scelte del consumatore. Inoltre, in determinati rami produttivi (di cui l'alimentare rappresenta probabilmente un caso paradigmatico), il colore viene largamente impiegato come immediato ed utile indicatore di altri parametri qualitativi di prodotto e di processo, ai quali risulta strettamente correlato.

La definizione ed il consolidamento delle basi teoriche di una scienza colorimetrica che permette di esprimere numericamente ed oggettivamente gli attributi cromatici, e più in generale di apparenza, dei prodotti, unitamente ai recenti avanzamenti tecnologici che hanno reso disponibili strumenti di misura sempre più affidabili, flessibili e veloci, hanno rafforzato il ruolo dell'informazione colorimetrica nell'ambito dei processi di gestione e controllo della qualità.

In questa sede ci si propone di effettuare una panoramica, anche se non esauriente, delle principali e più diffuse utilizzazioni del parametro colore nei suoi diversi risvolti, allo scopo di evidenziare, da un lato, i principali limiti e problematiche attuali e, dall'altro, i punti di forza e le prospettive di sviluppo; tutto ciò in funzione di un miglioramento del valore qualitativo dei beni stessi, nonché di una più precisa e definita standardizzazione e facilità di controllo.

## **2. Il colore come parametro diretto di qualità**

La funzione primaria di diverse categorie di prodotti si estrinseca prevalentemente attraverso le caratteristiche cromatiche degli stessi; è il caso, ad esempio, dei

prodotti vernicianti, ai quali viene normalmente richiesta, accanto ad una funzione protettiva, una funzione estetica, che si manifesta attraverso le caratteristiche cromatiche e di finitura superficiale. La centralità della funzione cromatica è ancor più accentuata per prodotti quali gli inchiostri da stampa, le sostanze coloranti, i pigmenti, il cui ruolo principale, per non dire esclusivo, è, appunto, quello di fornire ad un materiale o ad un prodotto una determinata colorazione o combinazione cromatica. Un ulteriore esempio è costituito dagli strumenti per l'acquisizione e la produzione di immagini grafiche a colori, quali apparecchiature video-fotografiche, monitor, scanner, stampanti grafiche.

Negli esempi citati il ruolo del colore come caratteristica funzionale primaria è evidente. Vi sono categorie di beni in cui il colore può apparire scarsamente influente ai fini del soddisfacimento dei bisogni del consumatore; è necessario, però, tener conto che anche l'appagamento della sensazione visiva può rappresentare un'esigenza più o meno consciamente avvertita; in questo senso il colore di un prodotto può a pieno titolo rientrare tra i parametri funzionali primari del bene stesso.

In ambito alimentare, ad esempio, il colore rappresenta un elemento fondamentale nell'accettazione del prodotto da parte del consumatore (Gorini e Testoni, 1990; Guzman Chozas *et al*, 1993; Porretta, 1993; Francis, 1995) e diventa sempre più importante rilevare tale parametro in modo oggettivo (Ullrich, 1988; Lakshminarayana, 1989). Infatti, seppure altri caratteri qualitativi, quali il sapore e la consistenza di un prodotto alimentare, giocano un ruolo altrettanto decisivo nella soddisfazione del consumatore, è indubbio che l'aspetto di un alimento, di cui il colore rappresenta una componente essenziale, è uno dei pochi parametri che il consumatore riesce ad apprezzare ancor prima dell'acquisto e del consumo dell'alimento. Le caratteristiche cromatiche di ogni prodotto alimentare, infatti, sono normalmente considerate accettabili dal consumatore se rientrano in un determinato campo di variabilità, i cui valori e la cui ampiezza dipendono da parametri psico-fisici e socio-culturali; se tale condizione non è verificata è altamente probabile che il prodotto venga scartato a priori, senza che le ulteriori caratteristiche qualitative dello stesso vengano prese in considerazione e valutate.

Inoltre, l'aspetto di un alimento interagisce strettamente con la percezione degli altri caratteri sensoriali. Francis (1995) riporta un'interessante, seppur sintetica, rassegna di esperimenti psico-fisici effettuati allo scopo di indagare tali relazioni. Da numerosi studi è emersa, ad esempio, l'influenza del colore sulla percezione gustativa del consumatore, influenza ampiamente sfruttata dalle imprese del settore che da tempo fanno uso di sostanze coloranti proprio per accentuare o modificare tale percezione. In un classico esperimento condotto su sorbetti al gusto di frutta, ad esempio, si è rilevato come l'assenza di colorazione, o una colorazione difforme dalle aspettative del consumatore, si traducesse in una minore percezione del sapore (Francis, 1995).

Va comunque evidenziata l'estrema complessità del fenomeno di percezione

della qualità degli alimenti da parte del consumatore: l'importanza relativa dei diversi parametri sensoriali (gustativo, visivo, tattile) cambia nei diversi prodotti e presenta, inoltre, una notevole variabilità individuale (Moskowitz, 1995).

In molti alimenti e bevande, comunque, il colore ha una forte valenza qualitativa intrinseca ed assume un ruolo in quanto tale e non necessariamente perché associato ad altri parametri qualitativi.

Il caso più tipico è rappresentato dal vino, prodotto per il quale il colore rappresenta notoriamente uno dei caratteri qualitativi fondamentali ed, in quanto tale, è oggetto di apprezzamento.

Esiste un'ampia letteratura relativa alla valutazione del colore nei vini e da tempo si sottolinea la necessità di una sua quantificazione oggettiva (Ciusa e Barbiroli, 1967; Ciusa e Barbiroli, 1972; Heredia *et al.*, 1986; Hils, 1991), in sostituzione della meno precisa qualificazione soggettiva. Nonostante ciò, solo da pochi anni (Ortiz *et al.*, 1995) l'OIV (Office International de la Vigne et du Vin) ha indicato l'opportunità di indagare in modo approfondito le relazioni tra misure oggettive e percezione sensoriale del colore dei vini. A tale proposito, in un recente lavoro (Ortiz *et al.*, 1995) è stato sviluppato un modello in grado di prevedere in modo soddisfacente la valutazione sensoriale del colore di un vino oggetto di studio partendo dai valori oggettivi delle coordinate cromatiche; tale metodologia può essere facilmente ed utilmente estesa ad altri vini.

I succhi di frutta sono un ulteriore classico esempio del ruolo del colore come parametro qualitativo intrinseco. Il consumatore tenderà a preferire, ad esempio, un succo di arancia dal colore aranciato carico ed intenso ad uno tenue e giallastro; per tale ragione l'industria di trasformazione tende a privilegiare quelle varietà di arance, ad esempio Valencia, che forniscono un succo dal colore più deciso (Hunter, 1967; Francis, 1995). Per migliorare la colorazione del succo di arancia è stato proposto di impiegare pigmenti carotenoidi concentrati estratti dalle scorze (Stewart, 1980).

Nei frutti di bosco destinati alla trasformazione (mirtillo, ribes, ecc.) il contenuto in pigmenti (tipicamente antocianine) rappresenta un elemento primario nella determinazione del valore commerciale della materia prima (Francis, 1995); analogamente, il principale parametro utilizzato per la valutazione commerciale della paprika (una spezia ottenuta dalla polpa essiccata e macinata del peperone rosso) è il suo colore, che dipende in larga parte dal contenuto in pigmenti carotenoidi.

Altri beni il cui colore è normalmente preso come base di determinazione delle quotazioni di mercato sono le fibre tessili naturali, in particolare cotone e lana (Andrews *et al.* 1988; Thomasson *et al.*, 1997), e il legno, soprattutto per gli impieghi, quali ebanisteria, produzione di parquet e pannelli ornamentali, nei quali prevalgono le esigenze estetiche e di messa in opera (facilità di abbinamento) rispetto a quelle meccaniche. Nel legname da impiallacciatura, per esempio, il colore viene ritenuto la caratteristica principale per la determinazione del prezzo

(Janin, 1986; Janin, 1987). In uno studio condotto da Mazet e Janin (1990) su campioni di impiallacciatura di rovere, è stato oggettivamente verificato, tramite l'impiego di adeguate tecniche statistiche, che le coordinate cromatiche costituiscono una componente prioritaria della qualità valutata da professionisti del settore. In generale è stata evidenziata la validità delle tecniche colorimetriche nella misura del colore delle impiallacciate ai fini di una valutazione qualitativa (Mazet e Janin, 1990; Boardman *et al.*, 1992).

### **3. Il colore come indicatore indiretto della qualità**

Gli studiosi di *marketing* hanno da tempo identificato alcuni parametri che fungono da “segnali” per i consumatori nella valutazione della qualità di un prodotto all'atto della decisione di acquisto.

L'aspetto (*appearance*) di un prodotto, di cui il colore è un'indubbia componente, rappresenta, insieme con la marca ed il prezzo, uno dei segnali più comuni (Peterson, 1977; Richardson *et al.*, 1994; Nawar e Parker, 1994). Nonostante siano stati condotti studi per determinare l'importanza relativa dei vari segnali a cui è sottoposto un consumatore (marca e prezzo sembrano essere risultati i più significativi), non è possibile trarre conclusioni generalizzate, in quanto ogni segnale può presentare specificità in relazione a determinate categorie o linee di prodotti, in ragione del potere previsionale che gli viene attribuito in quel particolare contesto dal consumatore (Nawar e Parker, 1994).

Così, nella valutazione della qualità di beni quali, ad esempio, i prodotti alimentari, il colore, essendo notoriamente influenzato da altri parametri qualitativi essenziali di tali prodotti, può assumere per il consumatore un ruolo informativo, presunto o reale, di particolare rilievo.

Si esaminano, qui di seguito, alcuni esempi di come il colore possa essere preso ad indicatore di diversi aspetti qualitativi tipici dei prodotti alimentari.

#### **3.1 Aspetti organolettici**

Nella quasi totalità dei prodotti ortofrutticoli, le caratteristiche cromatiche sono un ottimo indicatore del grado di maturazione, dal quale dipendono, a loro volta, alcuni parametri fondamentali per l'accettazione del consumatore, quali la consistenza ed il sapore.

Il pomodoro rappresenta un esempio particolarmente significativo, in quanto su questo prodotto si è focalizzato, da alcuni decenni, l'interesse di studiosi e ricercatori che si sono occupati di quantificarne oggettivamente le caratteristiche cromatiche (Hunter e Yeatman, 1961; Francis e Clydesdale, 1975; Hils, 1987; Porretta, 1993), anche al fine di individuare, in funzione del colore esterno e/o della polpa, la destinazione commerciale ottimale (consumo diretto o

trasformazione) (Lindner *et al.*, 1988).

Negli agrumi freschi, ad esempio, il colore della scorza viene considerato un importante parametro di scelta a cui il consumatore tende ad associare i caratteri organolettici della polpa e del succo. La presenza più o meno estesa e/o marcata di verde nel colore della scorza viene generalmente associata ad un'insufficiente maturazione del frutto (fanno eccezione alcuni agrumi, quali il *lime*, nei quali tale colorazione viene considerata ottimale); in realtà, la perdita del colore verde, dovuta a processi degradativi della clorofilla, ha luogo solo in condizioni di temperatura sufficientemente bassa. Qualora tale condizione non sia verificata (agrumi coltivati in regioni tropicali, varietà a maturazione primaverile-estiva) si ha, all'epoca della raccolta, una mancata o insufficiente perdita, oppure un parziale riacquisto, della colorazione verde. Per evitare tale inconveniente, gli agrumi vengono spesso sottoposti a trattamenti deverdizzanti (Stewart, 1980).

Nell'ambito delle carni, alcune sperimentazioni effettuate su carni suine (Berge *et al.*, 1991), hanno permesso di giungere alla conclusione che il colore delle carcasse rappresenta un buon indicatore della qualità organolettica delle carni. Ad esempio, nell'ambito di animali della stessa tipologia genetica, le carni più scure sono risultate più tenere e succose rispetto a quelle più chiare e di colore più brillante; tale fenomeno è stato attribuito ad un diverso tenore in tessuto connettivo imputabile, a sua volta, alle diverse condizioni di allevamento ed alle modalità di alimentazione degli animali.

Secondo diversi autori, i trasformati carnei suini ottenuti da muscolo PSE (pallido, soffice ed essudativo) presentano una minore capacità di ritenzione idrica ed una peggiore palatabilità rispetto a quelli ottenuti da muscolo normale (Sakata *et al.*, 1983). Alcuni studi affermano che non è possibile stabilire relazioni precise tra le modifiche che intervengono nel colore delle carni suine dopo la macellazione e variazioni della qualità delle stesse, e, più in generale, è difficile distinguere, sulla base delle caratteristiche cromatiche, tra carni normali e carni PSE (Feldhusen *et al.*, 1987). La possibilità di distinguere tra carni normali e carni PSE in base al colore è, comunque, abbastanza controversa. Infatti secondo Feldhusen (1985) la differenza di colore è consistente 1 h *post mortem* (la carne PSE è più rossa), mentre tende ad affievolirsi in modo consistente a 24 h dalla morte. Il colore della carne a 24 h *post mortem* tende comunque ad essere più pallido e giallognolo rispetto a quello ad 1 h *post mortem* (Feldhusen, 1985).

In alcuni vini è stata sperimentalmente rilevata, per annate diverse, l'esistenza di una correlazione lineare positiva tra il contenuto totale di pigmenti ed il gusto, inducendo gli autori a suggerire l'impiego del colore come indicatore della qualità gustativa (Jackson *et al.*, 1977).

In altri prodotti, ad esempio il burro di arachidi, il colore è risultato essere ben correlato con il contenuto di quelle componenti volatili che sono responsabili del sapore dell'alimento (Vercellotti *et al.*, 1992).

### 3.2 Aspetti nutrizionali

I composti responsabili della pigmentazione dei vegetali sono sostanze a cui è spesso attribuibile una valenza nutrizionale. Così il beta-carotene ed altri carotenoidi, diffusi nei frutti gialli e arancio e nelle parti verdi dei vegetali, sono precursori della vitamina A. In questi casi una colorazione più intensa, dovuta ad una maggior concentrazione di pigmenti, può essere associata a migliori caratteristiche nutrizionali dell'alimento. È stato rilevato come, ad esempio, le varietà di pompelmo a polpa rosa presentino un contenuto di pro-vitamina A superiore rispetto alle varietà tradizionali a polpa gialla (Stewart, 1980; Nunez, 1985).

Nelle carni bovine, l'incremento del contenuto di vitamina E, ottenuto mediante una sua somministrazione sotto forma di alfa-tocoferolo al bestiame, ha dimostrato di influire positivamente sulla stabilità cromatica, migliorando, tra l'altro, la conservabilità dell'alimento (Faustman e Chan, 1994).

### 3.3 Aspetti igienici e di conservazione

Durante la conservazione, le caratteristiche cromatiche di numerosi prodotti alimentari sono soggette a modificazioni spesso particolarmente evidenti (Acquistucci, 1993). Tijskens e coll. (1979) hanno esaminato la perdita della colorazione verde nei cavolini di Bruxelles conservati a diverse temperature, evidenziando come la velocità di degradazione del pigmento sia influenzata dalla temperatura di conservazione.

Con l'invecchiamento, come si è detto, si ha una modifica del colore del prodotto alimentare. Quindi, essendo noti alcuni parametri, quale il colore di partenza, le modalità di conservazione, la modificazione massima di colore tollerabile, si può tentare di quantificare il limite di conservabilità di un prodotto. Skrede (1985) ha effettuato studi di questo tipo applicati allo sciroppo di ribes nero. Anche nel caso dei vini il colore è risultato essere un buon parametro per la rilevazione dell'effettivo grado di invecchiamento (Ciusa e Barbiroli, 1968; Ortiz *et al.*, 1995).

Il colore può essere un indicatore dello stato di conservazione dell'alimento, in quanto influenzato da processi di deterioramento di origine microbiologica in atto. In questo ambito sono stati di recente indagati, ad esempio, i casi del confezionamento in atmosfera controllata di alimenti preparati (pizze) (Ahvenianen *et al.*, 1997) e di funghi (Kuyper *et al.*, 1993).

La complessità del sistema distributivo e l'esigenza di prolungare il più possibile la *shelf-life* dei prodotti ortofrutticoli impongono, come è noto, una raccolta degli stessi prima che sia raggiunta la completa maturazione. Diventa quindi importante studiare i parametri che possono influire sulla formazione del colore durante la conservazione post-raccolta in modo da garantire, in

corrispondenza dell'ultimo anello della catena distributiva, un prodotto che risponda cromaticamente alle aspettative del consumatore. Alcune ricerche in questo ambito si sono occupate della variazione di colorazione del pomodoro (Tijskens e Evelo, 1994), evidenziando come questa dipenda prevalentemente dalla temperatura di conservazione e dal grado di maturazione al momento della raccolta. Si è osservato, ad esempio, in pomodori maturi verdi, che la conservazione a temperature eccessivamente elevate (superiori a 30°C) o troppo basse (inferiori a 12°C) porta ad un ingiallimento praticamente irreversibile del colore, anziché alla normale evoluzione verso il rosso, con una conseguente perdita del valore commerciale del prodotto. Il risultato di queste ricerche ha permesso di esprimere mediante una relazione aritmetica l'evoluzione temporale delle caratteristiche cromatiche in funzione della temperatura di conservazione e del grado di maturazione del prodotto alla raccolta.

Diversi studi, inoltre, si sono occupati di verificare l'influenza del tipo di contenitore sulle variazioni di colore durante la conservazione di frutta sciroppata. Nell'ananas a fette conservato in sciroppo, le caratteristiche cromatiche sembrano mantenersi meglio in latte di banda stagnata non rivestita internamente; le variazioni di colore più consistenti si sono verificate in contenitori di vetro, probabilmente a causa dell'azione della luce (Cabral *et al.*, 1983). Anche in ricerche analoghe effettuate sulle albicocche, particolarmente soggette all'imbrunimento durante la conservazione, è stata evidenziata l'importanza della protezione dalla luce, mediante idoneo imballaggio (ad esempio, sacchetti opachi di poliaccoppiato) (Senesi *et al.*, 1991).

Altri studi si sono indirizzati alla messa a punto di condizioni di conservazione che minimizzassero le variazioni dei caratteri cromatici. Per quanto riguarda il settore delle carni, un colore rosso brillante è un notorio indicatore di freschezza del prodotto (Andersson *et al.*, 1995). Si è verificato, ad esempio, che nella conservazione delle carni fresche e degli insaccati interi o affettati nei banchi refrigerati della distribuzione al dettaglio, l'impiego di sistemi di umidificazione dell'aria può tradursi in decisivi miglioramenti nel colore e nell'aspetto del prodotto (Hohls, 1991).

#### **4. Influenza delle materie prime sul colore**

L'impiego di materiali con particolari strutture superficiali (tessili, pellami, plastiche a grana superficiale) può incidere notevolmente sull'aspetto cromatico del prodotto. Un problema di questo tipo si presenta nel settore della componentistica per auto dove, a fronte della sempre più spinta differenziazione dei materiali impiegati (parti metalliche, in tessuto, in materiale plastico di vario tipo) registrata negli ultimi anni, si manifesta l'esigenza di fornire al prodotto assemblato una impressione complessiva di uniformità cromatica (Begert, 1991, Longley, 1993).

Sempre per quanto riguarda i materiali polimerici, il colore originale dei polimeri di partenza e il loro grado di opacità può influenzare il colore finale ed anche condizionare in modo significativo la gamma cromatica ottenibile. Spesso l'esigenza di mascherare il colore originale richiede l'impiego di maggiori quantitativi di pigmenti, con un conseguente aggravio economico per le imprese. È quindi opportuno che la scelta del materiale polimerico sia effettuata anche in funzione del risultato cromatico che si persegue.

Problematiche simili si presentano nel settore tessile; qui, ad esempio, la colorazione base delle fibre tessili naturali allo stato grezzo (lana, cotone) può, limitando la gamma di colori ottenibile mediante tintura, influenzarne significativamente la flessibilità di impiego. Per tale ragione il colore rappresenta, per queste materie prime, un fattore di primaria importanza, sul quale vengono basate le quotazioni di mercato (Andrews *et al.*, 1988; Thomasson *et al.*, 1997).

Anche le cariche e gli additivi che entrano normalmente nella formulazione delle varie materie plastiche possono modificare in modo indesiderato l'effetto cromatico voluto. Un risultato analogo è dovuto alla dispersione delle particelle o fibre di rinforzo nei materiali compositi: ad esempio le fibre di vetro disperse in matrici poliesteri o poliammidiche producono generalmente un inscurimento (Gordon, 1983; Davis, 1997). Sempre nell'ambito dei materiali compositi, si possono avere problemi legati alla mancanza di una buona compatibilità tra la resina e la sostanza veicolante il pigmento, o ancora, problemi di flocculazione, dovuti ad un'azione attrattiva o repulsiva esercitata dalle fibre nei confronti del pigmento (Steever *et al.*, 1987); anche in questi casi l'effetto può consistere in una colorazione non conforme a quanto previsto.

## **5. Il colore come indicatore delle tipologie di lavorazione**

Il colore di un prodotto industriale è fortemente influenzato, oltre che dalle caratteristiche cromatiche degli *input* utilizzati, dal tipo di lavorazione a cui questi sono sottoposti.

I pigmenti presenti nelle materie prime di origine agricola sono normalmente soggetti a fenomeni di trasformazione e degradazione per effetto dei processi tecnologici che hanno luogo durante le lavorazioni (Acquistucci, 1993; Hutchings, 1994).

Il fenomeno della degradazione della clorofilla a feofitina, ad esempio, è stato indagato da Hayakawa (1977), il quale ha studiato l'influenza di vari trattamenti termici sul colore di vegetali verdi (piselli, fagiolini, asparagi).

Nel processo di produzione della paprika mediante essiccazione in forno del peperone rosso, la temperatura di essiccazione si è rivelata un fattore fondamentale per l'ottenimento di un colore ottimale; al crescere della temperatura sono infatti corrisposti un aumento dei fenomeni di imbrunimento ed una più accentuata degradazione dei pigmenti carotenoidi (Ibrahim *et al.*, 1997).

Nell'ambito di una proposta di impiego alternativo del succo d'uva come costituente di bevande a base di succo di frutta o come ingrediente di conserve alimentari (confetture, gelatine, ecc.), è stata studiata l'influenza di alcuni parametri di trasformazione e conservazione sul colore del succo concentrato (Olivieri, 1986). In particolare, è stato indagato l'effetto di diverse temperature durante la fase di desolfitazione-concentrazione del succo d'uva, rilevando un maggior mantenimento del colore a temperature più elevate. Si tratta di un risultato apparentemente anomalo, in quanto a temperature più elevate si ha una più facile degradazione dei pigmenti; in realtà ciò si può spiegare con il fatto che le maggiori temperature favoriscono il processo di desolfitazione, diminuendo l'azione contrastante dell'anidride solforosa residua nei confronti dei pigmenti. Tuttavia, il fattore che ha mostrato di influire maggiormente sulle qualità cromatiche del concentrato di succo d'uva è stata la temperatura di conservazione: a 18°C si è rilevato un imbrunimento decisamente più rapido rispetto alla temperatura di confronto (8°C). Altri studi sugli effetti della temperatura sul colore di succhi d'uva sono stati condotti da Ohta e coll. (1983).

Alcuni autori (Ben-Shalom e Angel, 1979) hanno rilevato come durante i processi di fermentazione a cui vengono sottoposte le olive nere in salamoia, si possa verificare una perdita più o meno accentuata della colorazione tipica. Ipotizzando un'origine enzimatica di tali fenomeni di degradazione dei pigmenti, è stata condotta una sperimentazione consistente nel sottoporre a breve trattamento termico (45-60 sec. ad 80°C) campioni di olive raccolti a diversi stadi di maturazione, facendoli poi fermentare in salamoie a diversa concentrazione salina. I risultati hanno mostrato che le olive sottoposte a trattamento termico sono state meno soggette a fenomeni di decolorazione rispetto a quelle non trattate; ciò è stato attribuito all'inattivazione termica degli enzimi che favoriscono la degradazione dei pigmenti. Un ulteriore fattore che ha mostrato di influire sulla colorazione è stata la concentrazione salina della salamoia; una concentrazione salina più elevata ha garantito, infatti, un migliore mantenimento del colore, tanto che gli autori hanno suggerito l'impiego del cloruro di sodio come mezzo per limitare i fenomeni di degradazione cromatica delle olive nere.

Nel processo di fermentazione del *kimchi* (una preparazione alimentare tipica coreana a base di cavolo con l'aggiunta di sostanze aromatiche e spezie varie), il colore rappresenta un parametro strettamente correlato alle varie fasi del processo, dalle quali dipendono anche alcuni parametri nutrizionali (contenuto in vitamina C, ad esempio) (Lee *et al.*, 1992).

Restando ancora nell'ambito dei processi di fermentazione, i semi crudi del cacao assumono una colorazione diversa a seconda del grado di fermentazione raggiunto ed è grazie all'aspetto cromatico che è possibile individuare rapidamente i grani difettosi per difetto o eccesso di fermentazione (Barbiroli *et al.*, 1969; Raggi e Barbiroli, 1993; Ilangantileke *et al.*, 1991).

Negli alimenti il colore è comunemente impiegato per valutare il grado di

cottura o tostatura. Numerosi studi si sono occupati della quantificazione degli effetti della tostatura sul colore del caffè. Gli autori di tali lavori sono concordi nell'affermare che all'aumentare del grado di tostatura si registrano una diminuzione della saturazione ed un inscurimento del colore del caffè, insieme al passaggio della tinta dal giallo al rosso (Barbiroli e Checchi, 1967; Raggi e Barbiroli, 1993).

La liofilizzazione può indurre modificazioni nei caratteri cromatici dei prodotti tali da non essere più recuperate con la reidratazione del liofilizzato, come è stato verificato, ad esempio, nel pomodoro, dove si hanno, con la liofilizzazione, fenomeni di imbrunimento (Kunkel *et al.*, 1988).

Anche la pastorizzazione può influire su vari parametri qualitativi (tra cui il colore) degli alimenti trattati. Alcuni prodotti sono particolarmente sensibili ai trattamenti a temperature molto elevate; nelle albicocche, ad esempio, trattamenti termici superiori agli 85°C possono essere causa di consistenti decadimenti qualitativi. Alcuni autori (Senesi *et al.*, 1991), nell'intento di mettere a punto tecniche "blande" di trattamento, hanno analizzato un processo di disidratazione osmotica delle albicocche seguito da pastorizzazione ad 85°C che ha mostrato di non compromettere le caratteristiche cromatiche del prodotto.

Si è inoltre studiato l'effetto dell'impiego di additivi sul colore di certi prodotti alimentari. Alcune sperimentazioni effettuate, ad esempio, su di un vino austriaco hanno mostrato come l'aggiunta di conservanti, quali l'acido L-ascorbico e l'acido sorbico, fosse causa, durante la conservazione, di diminuzioni del contenuto di antociani maggiori di quelle verificatesi in assenza di tali sostanze (Datzberger *et al.*, 1992). Secondo gli autori, tale effetto non è comunque rilevabile visivamente.

Nell'ambito dei prodotti carnei, si sono indagati gli effetti sul colore dell'aggiunta di polifosfati in polpette di carne bovina surgelata. Dai risultati di tali studi è emerso che l'aggiunta di polifosfati, mentre inizialmente favorisce un colore rosso più intenso, durante la conservazione riduce la stabilità del colore favorendo il processo di imbrunimento delle carni (Mikkelsen *et al.*, 1991) notoriamente legato all'ossidazione dell'ossimioglobina.

Si è inoltre analizzato quale sia l'effetto su vari parametri qualitativi, tra cui il colore, dell'additivazione di cloruro di calcio a campioni di prugne conservate in sciroppo (Weinert *et al.*, 1990).

Seppure il settore alimentare sia quello che fornisce, forse, la gamma più ampia di esempi di come i parametri di processo possano influire sul colore, anche in altri settori industriali si hanno casi significativi.

Nella produzione di parti per auto (per esempio, nella formatura di componenti in materiale plastico), il verificarsi di alcune anomalie nel processo può influire sull'aspetto cromatico della parte finita. Ad esempio, l'applicazione di un film troppo sottile di prodotto verniciante può far sì che il colore del substrato interferisca con quello della verniciatura, oppure l'esecuzione di uno stampaggio ad iniezione secondo modalità non ideali, può portare ad un surriscaldamento della

massa ed originare una parziale decomposizione dei pigmenti o degli stessi polimeri (Begert, 1991).

Nella produzione di pannelli in materiali compositi, Steever e coll. (1987) hanno evidenziato numerose variabili di processo che possono riflettersi sul colore finale. L'aggiunta di pigmenti premiscelati, ad esempio, può evitare i problemi dovuti ad una dispersione disomogenea degli stessi. La presenza di porosità nel pannello finito è causa di un inscurimento della colorazione; per minimizzare l'incorporazione di aria, a cui è dovuta tale porosità, gli autori consigliano di ricorrere al degassaggio ed all'aggiunta di additivi in grado di ridurre la tensione superficiale. Infine, nel caso di pannelli in materiale traslucido, lo stesso spessore del pannello, se non perfettamente omogeneo, può influire sull'uniformità del colore.

## **6. Uniformità del colore come carattere di qualità**

Un'esigenza fondamentale legata al raggiungimento di elevati livelli qualitativi consiste nel riuscire a garantire una sufficiente uniformità delle caratteristiche del prodotto. Anche per quanto riguarda gli aspetti colorimetrici, una volta individuato l'adeguato intervallo di tolleranza è essenziale garantirne il rispetto.

Il raggiungimento di tale obiettivo può risultare più difficoltoso nel caso delle produzioni agro-industriali, poiché queste sono soggette alla maggiore variabilità delle materie prime di origine agricola. Le caratteristiche dei prodotti agricoli, infatti, oltre ad essere influenzate dalle diverse varietà di una specie, possono risentire sensibilmente degli eventi atmosferico-ambientali, nonché delle modalità di coltivazione ed allevamento. Si è già visto, a questo proposito, come il colore delle carni - nello studio citato (Berge *et al.*, 1991) quelle suine - possa essere influenzato dalle condizioni di allevamento degli animali.

Nel caffè crudo l'uniformità cromatica nell'ambito di una singola partita di prodotto può dare una buona indicazione della percentuale di grani difettosi presenti. Infatti è stato verificato (Illy *et al.*, 1982) che, nell'ambito di una determinata qualità di caffè, i grani normali presentano generalmente un colore simile, che si differenzia in modo più o meno consistente da quello dei grani difettosi (Barbiroli, 1967). Perciò si può associare l'uniformità cromatica ad una minore probabilità di presenza di grani difettosi, cioè di colore anomalo, e quindi a un più elevato livello di qualità del prodotto (Raggi e Barbiroli, 1993).

Anche nelle trasformazioni di prodotti agricoli a fini non alimentari assume rilievo la questione dell'uniformità cromatica. Nel cotone grezzo, ad esempio, viene considerata di estrema importanza, poiché da essa può dipendere l'omogeneità della colorazione dopo la fase tintoria (Thomasson *et al.*, 1997).

Non sempre, però, la variabilità naturale è sufficientemente elevata da ripercuotersi negativamente sull'omogeneità cromatica del prodotto. Ad esempio, in uno studio sulle caratteristiche del ribes nero per impieghi industriali si è

rilevato come le differenze nella composizione antocianidica delle *cultivar* esaminate non fossero talmente ampie da compromettere l'uniformità colorimetrica del prodotto (succo o sciroppo) ottenuto (Skrede, 1987).

## **7. Coordinate cromatiche e controllo di qualità**

La sempre più ampia diffusione di procedure standardizzate di controllo della qualità richiede un monitoraggio *on-line* dei parametri di processo e delle caratteristiche del prodotto in corso di lavorazione che consenta un tempestivo intervento in caso di mancato rispetto delle tolleranze.

Negli ultimi anni la rapida evoluzione tecnologica in campo elettronico ed informatico ha consentito lo sviluppo di *hardware* e *software* sempre più sofisticati che hanno messo a disposizione della funzione produttiva delle imprese strumenti colorimetrici affidabili sempre più miniaturizzati, di facile impiego ed economici (Grande, 1995; Leaversuch, 1996).

In particolare, lo sviluppo di strumentazione spettrofotometrica con caratteristiche (in particolare la portatilità e la maneggevolezza) tali da favorirne l'impiego nella produzione, tende a rendere meno vantaggioso l'impiego dei tradizionali colorimetri tristimolo, il cui margine di competitività si sta sempre più restringendo anche sul piano economico. Appare interessante rilevare che la tendenza alla miniaturizzazione interessa ora anche strumentazioni più complesse, quali i goniospettrofotometri, particolarmente indicati per la misura di superfici metallizzate o perlescenti (Begert, 1991; Klefinghaus, 1995; Sherman, 1997).

Da diversi anni si sono diffusi sistemi che si basano sul colore per la selezione del prodotto. Nell'industria alimentare sistemi di questo tipo hanno trovato ampia applicazione nell'automazione delle operazioni di cernita basata sulla misura strumentale *on-line* delle caratteristiche ottiche del prodotto; per esempio, per la rimozione dalla massa del prodotto (legumi, verdure a pezzi, cereali, caffè, ecc.) di materiali estranei oppure delle unità difettose, caratterizzate da colorazioni anomale (Snyder, 1979; Illy *et al.*, 1982; Davies, 1986). Sistemi analoghi trovano impiego anche in altre industrie: ad esempio, nella selezione e separazione cromatica delle plastiche *post-consumer* e del rottame di vetro destinati al riciclaggio (Raggi, 1994; Bernard, 1994).

Mentre l'automazione della misura del colore riflesso è maggiormente diffusa e di più facile attuazione, il monitoraggio in continuo della radiazione trasmessa da liquidi trasparenti o traslucidi richiede la realizzazione di sistemi più sofisticati, quale quello sviluppato da Hruza e Ladson (1992) che ha comportato l'approntamento di una "cuvetta" a flusso continuo; tale soluzione ha fornito risultati comparabili a quelli ottenuti con i sistemi manuali.

Buone prospettive di sviluppo, con concrete possibilità di diffusione per il controllo in linea della produzione, sembrano presentare i sistemi di visione automatica, che, mediante una telecamera opportunamente interfacciata ad un

elaboratore, consentono di acquisire, digitalizzare, elaborare, analizzare ed interpretare un'immagine reale. Tali sistemi hanno già una certa diffusione in vari settori (ad esempio: meccanica, elettronica), dove vengono impiegati nei processi di automazione flessibile, soprattutto per il riconoscimento di caratteristiche dimensionali e di forma, nonché di orientamento e posizionamento spaziali di parti ed utensili. In tali applicazioni è normalmente sufficiente l'acquisizione monocromatica dell'immagine, mentre per la visione automatica delle caratteristiche colorimetriche sono richiesti sistemi più complessi che si avvalgono di telecamere *RGB* (a triplo segnale). Tali sistemi rappresentano un nuovo interessante strumento del controllo di qualità in grado di ampliare significativamente le potenzialità della visione automatica monocromatica; per l'ottenimento di prestazioni di buon livello è però indispensabile che siano garantiti determinati requisiti tecnici, tra cui un buon *range* dinamico ed una elevata risposta lineare, oltre a più livelli di digitalizzazione per *pixel* (Lemstrom e Paernaenen, 1996).

Rispetto ai tradizionali spettroradiometri e colorimetri a distanza, i sistemi di visione automatica presentano il vantaggio di una maggiore risoluzione spaziale, caratteristica che, oltre a consentire il trattamento di campioni di elevata numerosità, offre nuove opportunità al controllo qualitativo in ambito colorimetrico. Infatti, grazie all'enorme mole di dati ottenibile, è possibile determinare informazioni aggiuntive, quali la distribuzione spaziale del colore, le caratteristiche superficiali del campione, il colore di *background* (Ling *et al.*, 1996).

Ling e coll. (1996) hanno sviluppato un sistema di visione automatica a colori per l'applicazione, nell'ambito del monitoraggio rapido *on-line*, a prodotti dell'industria alimentare. Tale sistema, opportunamente testato su stimoli *standard* e su campioni alimentari, ha mostrato ottima correlazione sia con l'osservazione visiva, sia con misurazioni effettuate mediante colorimetro. Sistemi analoghi, sempre applicati all'industria alimentare, sono stati sviluppati per il controllo di qualità del pomodoro (Gunawardena *et al.*, 1990) e del pollame (Barni *et al.*, 1995). Nel primo caso il sistema permette una classificazione del prodotto in base al colore (quale indicatore del grado di maturazione) ed alle caratteristiche dimensionali. Nel secondo caso, vengono evidenziati i difetti epidermici (ad esempio: bruciature, ematomi) del pollame macellato, dopo la fase di spennatura; il modulo di visione estrae l'immagine del corpo dell'animale dal *background* e la segmenta nelle varie componenti anatomiche, identificando le aree anomale attraverso una ricostruzione morfologica.

Sistemi di visione automatica trovano applicazione anche nell'industria tessile. La misura del colore del cotone grezzo, ad esempio, viene generalmente pregiudicata dalla presenza di impurità. Recentemente è stato sviluppato un sistema (Thomasson *et al.*, 1997) che, dopo aver acquisito e digitalizzato l'immagine del campione da misurare, provvede ad escludere, identificandole

come corpi estranei, le aree caratterizzate da valori di riflettanza al di sotto di una soglia prefissata.

Per l'analisi dell'immagine digitalizzata è stato anche proposto (Egelberg *et al.*, 1995) l'impiego di reti neurali. L'applicazione di tale sistema al controllo qualitativo di cereali ha dato risultati comparabili all'ispezione visiva umana e ad altri sistemi di controllo tradizionali. Anche altri autori hanno esplorato la possibilità di impiegare il calcolo neuronale per il controllo di qualità dei caratteri cromatici. Thai e Shewfeld (1991) hanno confrontato tecniche di regressione statistica e reti neurali nella quantificazione di una relazione numerica tra misurazioni fisiche e valutazioni sensoriali del colore di prodotti ortofrutticoli (pomodoro e pesca). Le tecniche di calcolo neuronale si sono dimostrate meno laboriose rispetto a quelle statistiche, anche se lievemente meno accurate nei risultati.

Un approccio innovativo al controllo di qualità prevede l'impiego di logiche *fuzzy*, che sembrano ben adattarsi ai processi di percezione e valutazione del colore da parte di osservatori umani, per la creazione di sistemi di controllo particolarmente efficaci basati sia su misurazioni strumentali, sia su valutazioni visive (Keswani e Wasowski, 1995).

## **8. Conclusioni**

L'analisi svolta ha mostrato come il colore rappresenti, in molteplici casi, un elemento fondamentale nella determinazione della qualità di un prodotto, tanto da influire in modo anche decisivo sulle scelte del consumatore finale o da contribuire a determinare il valore di mercato del prodotto stesso.

Si è anche evidenziato l'interesse che la ricerca scientifica ha manifestato verso l'analisi delle relazioni che legano le caratteristiche cromatiche dei prodotti alle altre variabili qualitative, nonché ai parametri di processo; interesse che ha prodotto un'ampia mole di ricerche e studi, particolarmente ricca nell'ambito dei prodotti alimentari ed agro-industriali, dove l'intreccio delle interrelazioni tra caratteristiche cromatiche e aspetti qualitativi sembra essere più articolato.

D'altro canto, lo sviluppo tecnologico, soprattutto recente, ha messo a disposizione - e continua a produrre - mezzi sempre più efficienti ed affidabili per l'acquisizione ed il trattamento dell'informazione colorimetrica, la quale, ormai, è sempre più parte integrante dei processi di controllo della qualità.

Si deve rilevare, però, come sia tali strumenti innovativi, sia i più recenti avanzamenti della teoria colorimetrica, non siano sempre tempestivamente adottati e recepiti dal mondo dell'industria e da quello della ricerca, che spesso appaiono radicati a procedure e modelli ormai consolidati, anche se obsoleti.

Dalla letteratura esaminata si evince, infatti, che la determinazione delle caratteristiche cromatiche avviene tuttora, in diversi contesti produttivi e di studio, secondo metodologie arbitrarie e soggettive oppure con l'uso di scale cromatiche,

procedure di misura strumentale e sistemi di coordinate cromatiche non pienamente conformi ai dettati della scienza colorimetrica moderna.

Per la determinazione del colore della birra, ad esempio, il metodo raccomandato dalla European Brewery Convention (EBC) prevede la semplice misura dell'assorbanza ad una specifica lunghezza d'onda; nella pratica, oltretutto, a questo metodo si affiancano solo modalità di apprezzamento visivo del colore. Smedley (1995) ha facilmente dimostrato come l'impiego di tali metodi possa portare a risultati poco accurati, che sarebbero notevolmente migliorabili utilizzando come riferimento gli spazi cromatici tridimensionali che la scienza colorimetrica ha sviluppato. Non è, invece, chiaro perché tale autore suggerisca di stimare la curva spettrale di trasmissione di un generico campione di birra interpolando le misure di trasmittanza effettuate in corrispondenza di cinque determinate lunghezze d'onda. Tale procedimento, che nascerebbe, secondo le dichiarazioni dell'autore, da un intento di semplificazione, risulterebbe infatti ben più laborioso della misurazione dell'intera curva spettrale effettuata con un moderno spettrofotometro.

Nell'industria degli adesivi, il sistema in uso per la valutazione del colore (Gardner Color Scale) si basa su di una scala cromatica di standard fisici che risale in parte agli inizi di questo secolo e risulta piuttosto laborioso, non sufficientemente accurato ed inadeguato alle attuali esigenze del settore (Huebner e Monck, 1992; Kroll, 1993).

L'incertezza ed i limiti delle metodologie di rilevazione delle caratteristiche cromatiche possono rappresentare un serio ostacolo alla piena diffusione di un sistema di controllo e gestione della qualità che tenga in debito conto il ruolo dell'informazione colorimetrica. Si auspica, quindi, che tali limiti vengano pienamente e rapidamente superati grazie ad un'ampia diffusione ed affermazione delle conoscenze teoriche e delle procedure operative più attuali, anche in vista del processo di standardizzazione che l'incalzante globalizzazione dei sistemi economici rende improcrastinabile.

## **Bibliografia**

1. Acquistucci, R., "Aspetti chimici ed impiego tecnologico delle misure di colore", *Industrie alimentari*, 1993, 32 (321), 1186-1194.
2. Ahvenianen, R., Eilamo, M., e Hurme E., "Detection of improper sealing and quality deterioration of modified-atmosphere-packed pizza by a colour indicator", *Food Control*, 1997, 8 (4), 177-184.
3. Andersson, M., Godt, J. e Stoier, S., "Use of a quality control panel for evaluation of colour of fresh pork loin and the correlation between the panel's evaluation and meat quality traits", *Proceedings of the 41st Annual International Congress of Meat Science and Technology*, Volume 2, 1995, San Antonio, 72-73.

4. Andrews, R. N., Hawker, H. e Littlejohn, R. P., "Some aspects of the colour measurement of New Zealand wools, with emphasis on measurement by liquid scintillation spectrometry", *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 1988, 31 (3), 233-241.
5. Barbiroli, G., "La misura del colore del caffè crudo secondo la C.I.E.", *Quaderni di merceologia*, 1967, 6 (1), 79-88.
6. Barbiroli, G., Biino, L. e Garutti, M. A., "La misura del colore del cacao secondo la C.I.E." *Quaderni di merceologia*, 1969, 8 (1), 71-83.
7. Barbiroli, G. e Checchi, R., "La determinazione del grado di torrefazione del caffè e del cacao in base alle variazioni delle caratteristiche del colore", *Atti del VI Convegno della Qualità*, 1967, Genova, 205-210.
8. Barni, M., Mussa, A. W., Mecocci, A., Cappellini, V., Durrani, T. S., "An intelligent perception system for food quality inspection using color analysis", *IEEE International Conference on Image Processing*, 1995, Los Alamitos, USA, 450-453.
9. Begert, M., "Characterizing pigmented and lacquered automobile components", *Kunststoffe German Plastics*, 1991, 81 (2), 18-21.
10. Ben-Shalom, N. e Angel, S., "Research on olive quality in Israel for processing. II. Prevention of colour degradation in natural black ripe table olives", *Confructa*, 1979, 24 (3-4), 94-98.
11. Berge, Ph., Touraille, C., Boccard, R., Fournier, R. e Bayle, M. C., "Qualité de la viande de porc Label. Effet de l'âge de l'animal et de la couleur de la viande", *Viandes et Produits Carnes*, 1991, 12 (4), 105-108.
12. Bernard, K., "Color-measuring instruments ensure recycle quality", *Plastics Technology*, 1994, 40 (6), 70-72.
13. Boardman, B. E., Senft, J. F., McCabe, G. P. e Ladisch, C. M., "Colorimetric analysis in grading black walnut veneer", *Wood and Fiber Science*, 1992, 24 (1), 99-107.
14. Cabral, A. C. D., Ferreira, V. L. P., Mori, E. E. M. e Shirose, I., "Evaluation of tinplate for canning of tropical foods. II. Changes in colour, flavour and quality of pineapple pieces canned in syrups in conventional tinplate cans", *Coletanea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, 1983, 13, 99-122.
15. Ciusa, W. e Barbiroli, G., "La misura delle caratteristiche del colore nei vini", *Rivista di viticoltura e di enologia*, 1967, 20 (10), 433-458.
16. Ciusa, W. e Barbiroli, G., "Le variazioni delle caratteristiche del colore dei vini durante la conservazione", *Rivista di viticoltura e di enologia*, 1968, 21 (11), 511-525.
17. Ciusa, W. e Barbiroli, G., "La misura del colore nei vini. Nota III", *Rivista di viticoltura e di enologia*, 1972, 25 (8), 337-349.
18. Datzberger, K., Steiner, I., Washüttl, J. e Kroyer, G., "The influence of wine additives on colour and colour quality of young red wine", *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 1992, 194 (6), 524-526.

19. Davies, D., "Sorting out quality - in colour", *Frozen and Chilled Foods*, 1986, 40 (11), 32.
20. Davis, D. J., "Color Matching PP compounds by multi-angle spectrophotometry", *Plastics Engineering*, 1997, 53 (2), 31-33.
21. Egelberg, P., Mansson, O. e Peterson, C., "Assessing cereal grain quality with a fully automated instrument using artificial neural network processing of digitized color video images", *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 2345, 1995, 146-158.
22. Faustman, C. e Chan, W. K. M., "Influence of vitamin E on beef quality: colour and oxidative stability", *Vitamin E and meat quality: proceedings of a symposium*, 1994, Cork.
23. Feldhusen, F., "Food quality control using colour classification", *Proc. 26th Meeting of the Food Hygiene Section*, 1985, Garmisch-Partenkirchen, 277-288.
24. Feldhusen, F., Neumann Fuhrmann, D., Häger, O. e Wenzel, S., "Farbmessung im Rahmen der Fleischqualitätsprüfung mit dem Minolta Chromameter", *Züchtungskunde*, 1987, 59 (2), 146-157.
25. Francis, F. J., "Quality as influenced by color", *Food Quality and Preference*, 1995, 6 (3), 149-155.
26. Francis, F. J. e Clydesdale, F. M., *Food Colorimetry: Theory and Application*, AVI Publ. Co., Westport, 1975.
27. Gordon, S. B., "Color quality in part design relies heavily on resin choice", *Plastics Engineering*, 1983, 39 (11), 37-39.
28. Gorini, F. L. e Testoni, A., "The relation between colour and quality of vegetables", *Acta Horticulturae*, 1990, (259), 31-60.
29. Grande, J. A., "Colour instruments help processors meet stricter quality requirements", *Mod. Plast. Int.*, 1995, 25 (12), 85-87.
30. Gunawardena, C. A., Dennis, T. J. e Clark, L. J., "Colour identification and quality inspection system for agricultural produce", *Midwest Symposium on Circuits and Systems*, 1990, Piscataway, NJ, 657-660.
31. Guzman Chozas, M., Yopez Perez, F. e Guillen Sans, R., "Importance of colour in evaluating the quality of foodstuffs", *Proceedings of the 9th National Congress of Chemistry (Agricultural and Food Chemistry - 3)*, 1993, Seville, 313-320.
32. Hartmann, H., "Farbe - sichtbare Qualität: Farbmessung in der Qualitätskontrolle", *Kunststoffe*, 1995, 85 (7), 945-947.
33. Hayakawa, K., "Influence of heat treatment on the quality of vegetables: changes in visual green color", *Journal of Food Science*, 1977, 42 (3), 778-781.
34. Heredia, F. J., Camean, A. M. e Guzman, M., "Quality evaluation of red wines by means of colour parameters", *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 1986, 26 (4), 477-481.
35. Hils, A. K. A., "Farbmessung von Tomatenmark - eine Massnahme zur Qualitätssicherung", *Industrielle Obst und Gemüseverwertung*, 1987, 72 (7),

- 267-276.
36. Hils, A. K. A., "Measuring the colour of red wine vinegars and red wines - a contribution to quality assurance", *Industrielle Obst und Gemüseverwertung*, 1991, 76 (2), 42-51.
  37. Hohls, F. W., "Ihr Einfluss auf Aussehen, Farbe, Gewichtsverlust und Haltbarkeit: Luftbefeuchtungs-Systeme in Ladentheken", *Fleischerei*, 1991, 42 (9), 658-666.
  38. Hruza, A. e Ladson, J. A., "Automated in-line color measurement for quality control", *Proceedings of SPIE - Optically Based Methods for Process Analysis*, vol. 1681, 1992, 196-203.
  39. Huebner, F. E. e Monck, H. N., "Measurement of color in resins and adhesive systems", *TAPPI Hot Melt Symposium Proc.*, 1992, Hilton Head Island, SC, 143-155.
  40. Hunter, R. S., "Development of the citrus colorimeter", *Food Technol.*, 1967, 21, 906-1005.
  41. Hunter, R. S. e Yeatman, J. N., "Direct reading tomato colorimeter", *J. Opt. Soc. Amer.*, 1961, 51, 552-554.
  42. Hutchings, J. B., *Food Colour and Appearance*, Blackie Academic & Professional, Londra, 1994.
  43. Ibrahim, H. M. A., Ragab, G. H. e Moharram, H. A., "Paprika color quality: effect of air and natural drying treatments", *Grasas y Aceites*, 1997, 48 (4), 200-206.
  44. Ilangantileke, S. G., Wahyudi, T. e Bailon, M. G., "Assessment methodology to predict quality of cocoa beans for export", *Journal of Food Quality*, 1991, 14 (6), 481-496.
  45. Illy, E., Brumen, G., Mastropasqua, L. e Maughan, W., "Study on the characteristics and the industrial sorting of defective beans in green coffee lots", *Proc. 10th Coll. ASIC*, 1982, 99-128.
  46. Jackson, M. G., Timberlake, C. F., Bridle, P. E Vallis, L., "Red wine quality: correlations between colour, aroma and flavour and pigment and other parameters of young Beaujolais", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1978, 29 (8), 715-727.
  47. Janin, G., "La couleur du bois: un facteur clé de qualité", *Mesures*, 1986, 51 (4), 61-65.
  48. Janin, G., "Mesure de la couleur du bois. Intérêt forestier et industriel", *Annales des Sciences Forestières*, 1987, 44 (4), 455-471.
  49. Keswani, S. T. e Wasowski, R. J., "Fuzzy logic in color quality control", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1995, 16 (1), 74-79.
  50. Klefinghaus, K., "Recent developments in color measurement for plastics", *Masterbatch '95 Conference Proceedings*, 1995, Basilea, paper 19. 621.
  51. Kroll, M. S., "An improved method for color measurement of adhesives systems", *TAPPI Hot Melt Symposium Proc.*, 1993, Santa Barbara, California,

177-185.

52. Kunzek, H., Schönfelder, U., Leps, C. e Heilscher, K., "Untersuchungen zur Farbqualität und Thermostabilität von Tomatenpulvern", *Lebensmittelindustrie*, 1988, 35 (4), 174-177.
53. Kuyper, L., Weinert, I. A. G. e McGill, A. E. J., "The effect of modified atmosphere packaging and addition of calcium hypochlorite on the atmosphere composition, colour and microbial quality of mushrooms", *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 1993, 26 (1), 14-20.
54. Lakshminarayana, S., "Colour as a criterion of quality", in: Raghavendra Rao M. R. et al. (A cura di) *Trends in Food Science and Technology Conference Proceedings*, Association of Food Scientists and Technologists, 1988, Mysore, India, 624-629.
55. Leaversuch, R. D., "Colour quality systems stress portability, economy, easy use", *Mod. Plast. Int.*, 1996, 26 (10), 107-109.
56. Lee M. H., Jun, H. K. e No, H. K., "Colour measurement of kimchi juice for quality evaluation of Korean cabbage kimchi during fermentation at low temperature", *Journal of the Korean Society of Food and Nutrition*, 1992, 21 (6), 677-680.
57. Lemstrom, G. F. e Paernaenen, P. H., "Color line scan technology: new tool for industrial process and quality control applications", *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 2784, 1996, 126-135.
58. Lindner, D., Basker, D., Abuful, S. e Abdulhadi, F., "Prediction of visual surface quality of industrially peeled tomatoes, based on their internal appearance when fresh", *International Journal of Food Science and Technology*, 1988, 23, 153-154.
59. Ling, P. P., Ruzhidsky, V. N., Kapanidis, A. N. e Lee, T. C., "Correlation between color machine vision and colorimeter for food applications", in: *Chemical Markers for Processed and Stored Foods*, American Chemical Society, 1996, 253-278.
60. Longley, W. V., "Automotive color certification", *Weathering Well with Colorants and Additives RETEC Proc.*, 1993, Orlando, Florida, 87-102.
61. Mazet, J. F. e Janin, G., "La qualité de l'aspect des placages de chênes: mesures de couleur et critères d'appréciation des professionnels français et italiens", *Annales des Sciences Forestières*, 1990, 47 (3), 255-268.
62. Mieth, G. e Roloff, M., "Über die Qualität und Ausbeute von Proteinpräparaten aus Sonnenblumensamen beeinflussende Faktoren. I. Einflüsse von Samenbestandteilen und Prozessführung auf die Farbe", *Nahrung*, 1985, 29 (5), 441-447.
63. Mikkelsen, A., Bertelsen, G. e Skibsted, L.H., "Polyphosphates as antioxidants in frozen beef patties. Lipid oxidation and colour quality during retail display", *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 1991, 192 (4), 309-318.

64. Moskowitz, H. R., "Food quality: conceptual and sensory aspects", *Food Quality and Preference*, 1995, 6 (3), 157-162.
65. Nawar, N. e Parker, P., "Marketing universals: Consumers' use of brand name, price, physical appearance, and retailer reputation as signals of product quality", *Journal of Marketing*, 1994, 58, 81-95.
66. Nunez, M., "Growth and development of Marsh grapefruit. Analysis of internal quality and external colour", *Cultivos Tropicales*, 1985, 7 (1), 111-120.
67. Ohta, H., Tonohara, K., Naitoh, T., Kohono, K. e Osajima, Y., "Effect of temperature on color of Concord grape juice", *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 1983, 30 (5), 290-295.
68. Olivieri, Ch., "Traitements thermiques et qualité des jus de raisins concentrés. La couleur comme critère de contrôle technologique", *Industrie delle bevande*, 1986, 15 (6), 457-463.
69. Ortiz, M. C., Herrero, A., Sanchez, M. S., Sarabia, L. A. e Iniguez, M., "Modelling the relation between CieLab parameters and sensory scores for quality control of red-wine colour", *Analyst*, 1995, 120 (12), 2793-2798.
70. Peterson, R. A., "Consumer perceptions as a function of product color, price and nutrition labeling", in: Perreault, W.D. (a cura di), *Advances in Consumer Research*, Association for Consumer Research, Atlanta, 1977, 61-63.
71. Porretta, S., *Il colore dei prodotti alimentari. Principi e tecniche di valutazione*, Tecniche nuove, Milano, 1993.
72. Raggi A., "Technological Options and Costs of Municipal Solid Waste Disposal and Recycling", In: A. Quadrio Curzio, L. Prosperetti e R. Zoboli (a cura di), *The Management of Municipal Solid Waste in Europe. Economic, Technological and Environmental Perspectives*, Elsevier, Amsterdam, 1994, 41-65.
73. Raggi, A. e Barbiroli, G., "Colour uniformity in discontinuous foodstuffs to define tolerances and acceptability", *Die Farbe*, 1993, 39 (1-6), 227-237.
74. Richardson, P. S., Dick, A. S. e Jain, A. K., "Extrinsic and intrinsic cue effects on perceptions of store brand quality", *Journal of Marketing*, 1994, 58, 28-36.
75. Sakata, R., Shuto, K. e Nagata, Y., "Relationship between endogenous factor and decrease in colour formation of low quality pork", *Agricultural and Biological Chemistry*, 1983, 47 (11), 2541-2546.
76. Senesi, E., Forni, E., Torreggiani, D., Crovetto, R. e Bertolo, G., "Influenza della pastorizzazione sulla qualità di albicocche osmodisidratate confezionate in vetro e in imballaggio flessibile. Nota 1 - Modificazioni delle caratteristiche chimiche, del colore e del sapore", *Industria delle conserve*, 1991, 66 (1), 9-13.
77. Sherman, L. M., "Color measurement instruments keep on shrinking in size and price", *Plastics Technology*, 1997, 43 (3), 42-45.
78. Skrede, G., "Color quality of blackcurrant syrups during storage evaluated by Hunter L'a'b' values", *Journal of Food Science*, 1985, 50, 514-517.
79. Skrede, G., "Evaluation of colour quality in blackcurrant fruits grown for

- industrial juice and syrup production”, *Norwegian Journal of Agricultural Sciences*, 1987, 1 (1), 67-74.
80. Smedley, S. M., “Discrimination between beers with small colour differences using the CIELAB colour space”, *Journal of the Institute of Brewing*, 1995, 101 (3), 195-201.
81. Snyder, M. A., “Color measurement for sorting, grading and quality assurance”, *Proceedings of SPIE - Optics in Quality Assurance - 2*, Los Angeles, 1979, vol. 170, 73-77.
82. Steever, J. A., Brokaw, R. G. e Wojciechowicz, R. M., “Color matching, processing variables, quality control techniques affecting the FRP panel industry”, *42nd Annual Conference & Expo '87 Proceedings*, 1987, Cincinnati, Ohio, Session 10-D.
83. Stewart, I., “Color as related to quality in citrus”, in: Nagy, S. *et al.* (a cura di), *Citrus Nutrition and Quality*, American Chemical Society, 1980, 129-149.
84. Thai, C. N. e Shewfelt, R. L., “Modeling sensory color quality of tomato and peach: Neural networks and statistical regression”, *Transactions of the ASAE*, 1991, 34 (3), 950-955.
85. Thomasson, J. A., Shearer, S. A. e Byler, R. K., “Cotton color measurement improvement with image processing”, *Proceedings of the ASAE Annual International Meeting*, 1997, Minneapolis, Minnesota, paper no. 971016.
86. Tijskens, L. M. M. e Evelo, R. G., “Modelling colour of tomatoes during postharvest storage”, *Postharvest Biology and Technology*, 1994, 4 (1-2), 85-98.
87. Tijskens, L. M. M., Koek, P. C., van der Meer, M. A., Schijvens, E. P. H. M. e de Witte, Y., “Quality changes in frozen Brussels sprouts during storage. II. Objective quality parameters: texture, colour, ascorbic acid content and microbiological growth”, *Journal of Food Technology*, 1979, 14 (3), 301-313.
88. Totosaus, J. P., “El color del aceite de oliva extra virgen, característica de calidad”, *Grasas y Aceites*, 1986, 37 (4), 204-206.
89. Ullrich, A., “Instrumental colour measurement in production and quality control”, *Alimenta*, 1988, 27 (2), 27-30.
90. Vercellotti, J. R., Crippen, K. L., Lovegren, N. V. e Sanders, T. H., “Defining roasted peanut flavor quality. Part 1. Correlation of GC volatiles with roast color as an estimate of quality”, in: Charalambous, G. (ed.), *Food Science and Human Nutrition*, Elsevier, Amsterdam, 1992, 183-209.
91. Weinert, I. A. G., Solms, J. e Escher, F., “Quality of canned plums with varying degrees of ripeness. II. Texture measurements and sensory evaluation of texture and colour”, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 1990, 23 (2), 117-121.