

— B. Jirgensons, M. E. Straumanis, Colloid chemistry. Pergamon Press, London 1954. — A. E. Nielsen, Kinetics of precipitation. Pergamon Press, New York 1964. — G. D. Parfitt, Surface and colloid chemistry. Pergamon Press, Oxford 1966. — D. J. Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworths & Co., London 1968.

M. Mirnik

**KOLORIMETRIJA**, mjerenje boje, i to pretežno obojenih površina. Primjenjuje se posljednjih godina sve više u mnogim granama industrije ili djelatnosti kojima je boja jedna od komponenata kvalitete proizvoda, pa prema tome i plasmana (v. *Boja*, TE 2, str. 59). To su tekstilna industrija, industrija boja i lakova, plastičnih masa i, u manjoj mjeri, fotokemijska (fotografija u boji) i grafička industrija.

Primijenjena kolorimetrija danas je usredotočena na rješavanje dvaju zadataka: brojčano izražavanje razlike dviju boja i uz to vezanu izradbu standarda i dopuštenih odstupanja i proračunavanja smjese bojila ili pigmenta koja u određenim uvjetima reproducira zadanu boju. Prvi se zadatak rješava višom metrikom boja, dok je za drugi potrebno poznavanje optičkih svojstava sredstava koja apsorbiraju i raspršuju svjetlost.

Vizualnu ocjenu boje, koja zahtijeva posebno odabrane i izučene radnike, postepeno zamjenjuju objektivni postupci. To ipak ne znači da će vizualna ocjena biti potpuno odbačena. Objektivni su postupci uvedeni zbog njihove velike točnosti, brzine mjerenja i interpretacije rezultata, ali po nekim procjenama nije rentabilno ulaganje u skupu opremu ako se dnevno ne proračuna barem 20 receptura. Zbog toga se u manjim laboratorijima najčešće samo određuje boja i izračunava razlika, a veliki proizvođači bojila i pigmenta, koji su izradili svoje sustave proračuna boje (Ciba-Geigy pod imenom COMA, Sandoz SARFO i dr.), daju osnovne recepture.

### RAZLIKA BOJE

Razlika se dviju bliskih boja može odrediti na nekoliko načina. Jednu grupu čine postupci koji polaze od uzoraka atlasa boja, dok se u drugoj razlika računa iz objektivno određenih koordinata boje (stimulusa).

U atlasima boja (Munsellov atlas, DIN 6164 tablica boja) uzorci su stupnjevani u psihološkoj skali. Promatrač s normalnim vidom opaža istu razliku boje između susjednih uzoraka kojima su dvije od tri dimenzije (svjetlina, ton, zasićenost) iste. Svakom uzorku pridružene su tri brojčane vrijednosti koje određuju njegovo mjesto u atlasu. Razliku boje dvaju uzoraka daje razlika pripadnih brojčanih vrijednosti. Za Munsellov je sustav razlika boje

$$\Delta E = \frac{2}{5} C \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C, \quad (1)$$

gdje je  $C$  ton,  $\Delta C$  razlika tona,  $\Delta H$  razlika zasićenosti i  $\Delta V$  razlika svjetline uzoraka (D. Nickerson, 1936).

Za dvije boje koje su u sustavu DIN 6164 određene vrijednostima  $T$ ,  $D$ ,  $S$  razlika iznosi (M. Richter, 1962)

$$\Delta E_{\text{DIN}} = \left[ \left( \frac{10-D}{9} \frac{S}{6} \Delta T \right)^2 + \left( \frac{10-D}{9} \Delta S \right)^2 + (\Delta D)^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Da bi se izbjeglo vizualno uspoređivanje ispitivanih uzoraka s uzorcima atlasa, za uzorke iz atlasa određene su stimulusne funkcije, tako da se razlika boje izračunava s izmjerenim stimulusima ispitivanih uzoraka (v. *Boja*, TE 2, str. 62). U tekstilnoj je industriji vrlo raširen postupak koji su D. Nickerson i K. F. Stultz izveli iz Munsellova sustava. Razlika je boje

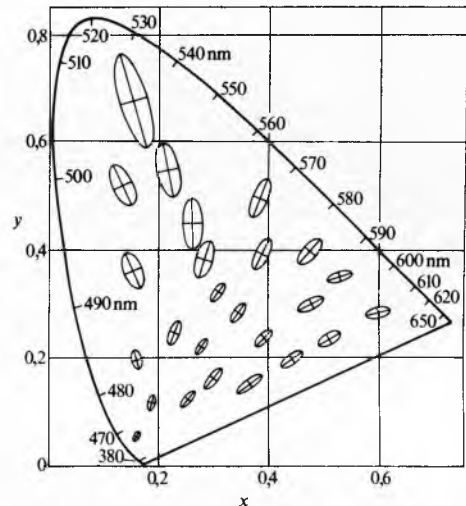
$$\Delta E = f[(0,23 \Delta V_Y)^2 + (\Delta V_X - \Delta V_Y)^2 + (0,4(\Delta V_Y - \Delta V_Z))^2]^{1/2}, \quad (3)$$

gdje su  $V_X$ ,  $V_Y$ ,  $V_Z$  funkcije svjetline Munsellova atlasa, koje se izračunavaju iz poznatih vrijednosti za  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  pomoću formule

$$V_Y = 0,79403 \sqrt{Y} + \frac{0,22507}{\sqrt{Y}} + \frac{3,85238 Y}{(1 + \sqrt{Y})^2} - 1,08541, \quad (4)$$

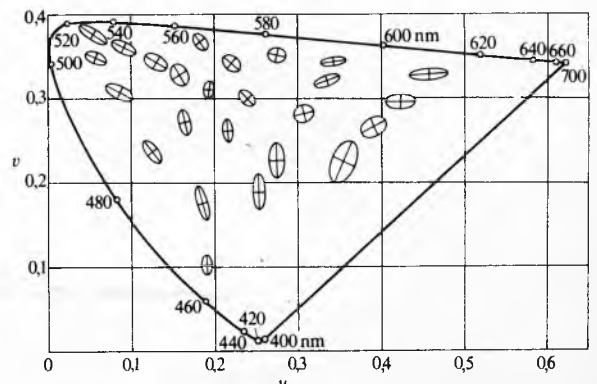
a  $V_X$ ,  $V_Z$  zamjenom  $Y \rightarrow X, Z$ , ili se uzimaju vrijednosti iz tablica. Konstanta  $f$  je tako odabrana da se izračunani iznos razlike boje  $\Delta E$  prilagodi iznosima izraženim u drugim sustavima.

U drugoj se grupi postupaka polazi od objektivno određenih koordinata i njihovih razlika  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$ ,  $\Delta Z$ , odnosno  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ , no kako prostor boja  $X, Y, Z$  nije euklidski i udaljenost dviju točaka nije proporcionalna vizualnoj razlici boja koje su njima predstavljene, trebalo je eksperimentalno odrediti promjene stimulusa koje uzrokuju upravo zamjetljive promjene boje.



Sl. 1. Dijagram kromatičnosti CIE 1931 s MacAdamovim elipsama

D. L. MacAdam je do 1942. izveo mnogo mjerenja u 25 točaka dijagrama kromatičnosti CIE 1931 i utvrdio da su omeđene elipsama unutar kojih se kromatičnosti ne mogu razlikovati od kromatičnosti boje u središtu elipse. Dijagram kromatičnosti CIE 1931 u koji su ucrtane deset puta povećane MacAdamove elipse prikazan je na sl. 1. Poluosi najveće i najmanje elipse odnose se približno kao 30:1. One se razlikuju po veličini i smjeru, tako da je dijagram CIE neprikladan za neposredno određivanje razlike boje. Ovaj je njegov nedostatak potakao traženje takvih sustava za koje bi se elipse transformirale u kružnice jednakih promjera. To su sustavi ujednačene kromatičnosti u kojima su dužine proporcionalne vizualnoj razlici kromatičnosti boja koje ih omeđuju. Zbog zakrivljenosti prostora boja takav se sustav ne može naći, ali se ipak za dovoljno mala područja prostora može doći do rješenja koja dosta dobro zadovoljavaju postavljeni zahtjev. Tada se razlika boje jednostavno računa iz razlike koordinata, ali su transformacije kojima se one dobivaju iz stimulusa  $X, Y, Z$  često vrlo složene. Radi toga je CIE 1960. godine preporučila jedno manje uspješno rješenje s jednostavnijom transformacijom koordinata  $X, Y, Z$  u  $U, V, W$ :



Sl. 2. Dijagram kromatičnosti CIE-UCS 1960 s MacAdamovim elipsama

$$U = \frac{2}{3}X, V = Y, W = 1,5Y - 0,5X + 0,5Z, \quad (5)$$

odnosno  $x, y, z$  u  $u, v, w$ :

$$u = \frac{2x}{-x + 6y + 1,5}, \quad v = \frac{3y}{-x + 6y + 1,5} \quad (6)$$

Time je dijagram CIE( $x, y$ ) transformiran u dijagram CIE-UCS 1960 ili CIE( $u, v$ ). Dijagram kromatičnosti CIE-UCS 1960 s MacAdamovim elipsama (sl. 1) prikazan je na sl. 2. Poluosi najveće i najmanje elipse odnose se približno kao 4 : 1. Na sl. 3 prikazan je dijagram CIE-UCS 1960 s koordinatnom mrežom dijagrama CIE, iz kojega je dobiven projektivnim transformacijama

$$u = \frac{c_1x + c_2y + c_3}{c_7x + c_8y + c_9}, \quad v = \frac{c_4x + c_5y + c_6}{c_7x + c_8y + c_9} \quad (7)$$

Te transformacije s koeficijentima  $c_1 = 4, c_5 = 6, c_7 = -2, c_8 = 12, c_9 = 3, c_2 = c_4 = c_3 = c_6 = 0$  daju jednadžbu (6).

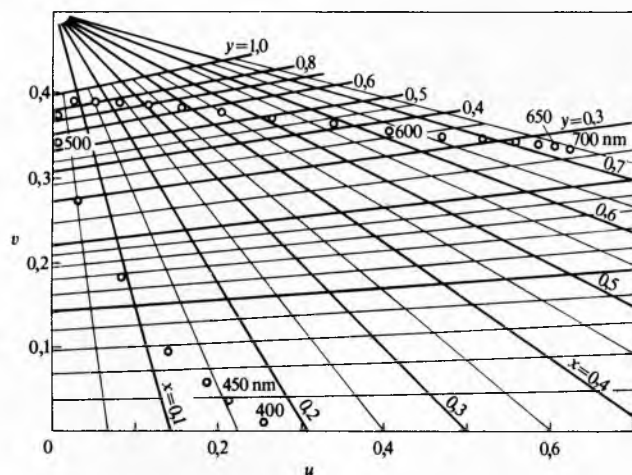
Razlika se kromatičnosti  $\Delta e$  računa u sustavu  $X, Y, Z$  prema formuli

$$\Delta e = [g_{11}(\Delta x)^2 + g_{12}(\Delta x)(\Delta y) + g_{22}(\Delta y)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

gdje su  $g_{11}$  i  $g_{22}$  koeficijenti koji određuju poluosi elipsa,  $g_{12}$  njihov smjer, a  $\Delta x$  i  $\Delta y$  su razlike koordinata kromatičnosti. Ti koeficijenti ovise o koordinatama kromatičnosti  $x, y$  i daju se tabelarno ili grafički. Da bi se odredila razlika boje, treba još uvesti i ovisnost o svjetlini  $Y$  i razlici svjetlina  $\Delta Y$ . Između nekoliko mogućih izraza najprikladniji je

$$\Delta E = \{[g_{11}(\Delta x)^2 + g_{12}(\Delta x)(\Delta y) + g_{22}(\Delta y)^2]f_1(Y) + [f_2(Y)\Delta Y]^2\}^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

u kojem je uvedena zamjena  $f_1(Y) = 0,0385(\bar{Y} + 4)$  i  $f_2(Y) = 21\bar{Y}^{-\frac{2}{3}}$ , gdje je  $\bar{Y}$  srednja svjetlina, jer nije potrebno uvođenje nikakvih novih koeficijenata. Razlika boje izračunata ovim postupkom izražena je u jedinicama MacAdamovim ili JND (Just Noticeable Difference).



Sl. 3. Dijagram kromatičnosti CIE-UCS 1960 s koordinatnom mrežom dijagrama CIE 1931

Za grafičko određivanje razlike kromatičnosti izrađeni su dijagrami kojima je dijagram CIE ( $x, y$ ) podijeljen na manja područja unutar kojih se koeficijenti  $g$  mogu uzeti konstantnima. Iz drugih, posebnih dijagrama, koji povezuju razliku kromatičnosti, svjetlinu i razliku svjetlina, određuje se razlika boje. Tako je za određivanje razlike boje metodom koju su razradili F. T. Simon i W. J. Goodwin potrebno 89 dijagrama za određivanje razlike kromatičnosti i 13 za određivanje razlike boje. I ovaj postupak daje razliku boje u jedinicama JND.

Sustav  $U, V, W$  treba za izračunavanje razlike boje modificirati (postupak CIE 1964). Uvode se nove koordinate

$$U^* = 13W^*(u - u_0) \quad (10)$$

$$V^* = 13W^*(v - v_0) \quad (11)$$

$$W^* = 25Y^{1/3} - 17, \quad 1 \leq Y \leq 100, \quad (12)$$

a razlika je boje u jedinicama CIE

$$\Delta E = [(\Delta U^*)^2 + (\Delta V^*)^2 + (\Delta W^*)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

gdje su  $u_0$  i  $v_0$  koordinate odabranog akromatskog stimulusa. Za svjetlilo  $C$  je  $u_0 = 0,2009, v_0 = 0,3073$  (v. *Boja*, TE 2, str. 11).

Svaki sustav izračunavanja razlike boje ima svoju jedinicu i nemoguće ih je međusobno pretvarati. U SAD se razlika boje često izražava u jedinicama NBS (National Bureau of Standards), koje odgovaraju postupku koji su razradili R. S. Hunter i D. B. Judd. Zbog svoje složenosti taj postupak nije opisan. Jedinici CIE odgovara približno jedinica NBS, dok je jedinica JND manja; 3·5 jedinica JND, već prema koordinatama boje, odgovara jednoj jedinici CIE.

Postupak CIE 1964 mogao bi uskoro biti zamijenjen jednim od dva nova postupka što ih je CIE preporučila 1976. godine. To su CIE 1976  $L^*u^*v^*$  i CIE 1976  $L^*a^*b^*$ , koji su također izvedeni iz sustava  $U, V, W$ , odnosno  $X, Y, Z$ . Transformacije su koordinata i razlika boje za postupak CIE 1976  $L^*u^*v^*$ :

$$L^* = 25(100Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad 1 \leq Y \leq 100 \quad (14)$$

$$u^* = 13L^*(u' - u'_0) \quad (15)$$

$$v^* = 13L^*(v' - v'_0) \quad (16)$$

$$u' = \frac{4X}{(X + 15Y + 3Z)} \quad (17)$$

$$v' = \frac{9X}{(X + 15Y + 3Z)} \quad (18)$$

$$\Delta E = [c_1(\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2]^{1/2}, \quad (19)$$

gdje je  $c_1 = 1$ , ako nije drugačije dogovoreno, a  $u'_0$  i  $v'_0$  su koordinate odabranog akromatskog stimulusa. Za svjetlilo  $C$  je  $u'_0 = 0,2009, v'_0 = 0,4610$ . Dijagram kromatičnosti konstruiran sa  $u'$  i  $v'$  preporučila je CIE kao dijagram CIE-UCS 1976. Od dijagrama CIE-UCS 1960 razlikuje se jedino 1,5 puta većim ordinatama. Za postupak CIE 1976  $L^*a^*b^*$  transformacije su koordinata i razlika boje

$$L^* = 25\left(\frac{100Y}{Y_0}\right)^{1/3} - 16 \quad 1 \leq Y \leq 100 \quad (20)$$

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3}\right] \quad (21)$$

$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0}\right)^{1/3}\right] \quad (22)$$

$$\Delta E = [c_2(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \quad (23)$$

gdje je  $c_2 = 1$ , ako nije drugačije dogovoreno, a  $X_0, Y_0$  i  $Z_0$  su koordinate odabranog akromatskog stimulusa. Za svjetlilo  $C$  je  $X_0 = 98,041, Y_0 = 100,000, Z_0 = 118,103$ .

Ova su dva posljednja postupka posebno prikladna, jer za proračun razlike boje nisu potrebne nikakve posebne tablice ili dijagrami.

## KUBELKINA I MUNKOVA TEORIJA

Refleksija je svjetlosti s obojene površine difuzna i selektivna, jer je površina sloj u kojemu se upadni snop raspršuje i djelomično apsorbira. Svjetlost je remitirana iz sloja u svim smjerovima i s izmijenjenom spektralnom raspodjelom, a maksimum intenziteta, koji se često opaža u smjeru zrcalne refleksije, daje refleksija na njegovoj graničnoj plohi. Boja je sloja određena

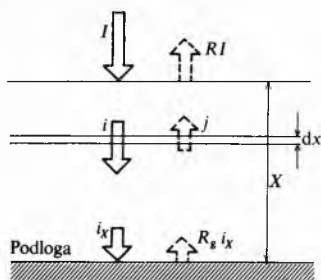
difuzno reflektiranim svjetlom i, prema tome, optičkim svojstvima tvari od kojih je sloj izgrađen.

Za smjesu je bojila u prozirnoj otopini pri prolazu svjetlosti valne duljine  $\lambda$  apsorbancija  $A_\lambda$  aditivna veličina i proporcionalna koncentraciji komponenta

$$A_\lambda = \log\left(\frac{1}{T_\lambda}\right) = \sum c_i a_{\lambda i} = \sum A_{\lambda i} = \sum \log\left(\frac{1}{T_{\lambda i}}\right), \quad (24)$$

gdje je  $c_i$  koncentracija,  $a_{\lambda i}$  konstanta za  $i$ -tu komponentu, a  $T_\lambda$  faktor transmisije.

Spektralna reflektancija obojene površine nije tako jednostavnim odnosom povezana s koncentracijama bojila ili pigmenata. Obojena površina nije samo sloj koji raspršuje i apsorbira svjetlost nego je i često nanesen na podlogu (premazi) kojoj reflektanciju treba također uzeti u obzir. Optička svojstva takvih slojeva teško je egzaktno proračunati i najčešće se upotrebljavaju izrazi koje su za monokromatsko svjetlo dali 1931. i 1948. godine P. Kubelka i F. Munk.



Sl. 4. Shematski prikaz promjene toka svjetla pri refleksiji sa sloja na podlozi

Promjena toka svjetla pri takvoj refleksiji shematski je prikazana na sl. 4. Sloj jednolike debljine, koja se u tablicama za izračunavanje označuje sa  $X$  i mnogo je manja od drugih dviju njegovih dimenzija, osvjetljen je difuzno monokromatskim svjetlom. Elementarnim slojem debljine  $dx$ , paralelnim s površinom, prolazi u smjeru od površine (pozitivni smjer) tok svjetlosti  $i$  koji se smanji za  $Kidx$  zbog apsorpcije i za  $Sidx$  zbog raspršenja, a poveća se za  $Sjdx$  zbog raspršenja toka  $j$ . Promjena je toka  $i$

$$di = -Kidx - Sidx + Sjdx, \quad (25a)$$

gdje je  $K$  koeficijent apsorpcije, a  $S$  koeficijent raspršenja. Isto se tako dobije za promjenu toka  $j$  koji se širi prema površini

$$dj = Kjdx + Sjdx - Sidx. \quad (25b)$$

Rješenje ovih diferencijalnih jednadžbi uz rubne uvjete  $x = X$ ,  $i = i_X$ ,  $j_X = R_g i_X$ , i ako za  $X \rightarrow \infty$ ,  $R \rightarrow R_x$ , jest

$$R = \frac{R_g - R_x - R_x \left( R_g - \frac{1}{R} \right) \exp \left[ SX \left( \frac{1}{R_x} - R_x \right) \right]}{R_g - R_x - \left( R_g - \frac{1}{R_x} \right) \exp \left[ SX \left( \frac{1}{R_x} - R_x \right) \right]}, \quad (26a)$$

Spektralna reflektancija za sloj debljine  $X$  na podlozi reflektancije  $R_g$  hiperbolnim se funkcijama prevodi u oblik

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \coth(bSX)]}{a - R_g + b \coth(bSX)}, \quad (26b)$$

gdje je  $a = 1 + \frac{K}{S}$ ,  $b = (a^2 - 1)^{1/2}$ .

Zbog jednostavnosti izostavljen je indeks  $\lambda$  uz veličine koje ovise o valnoj duljini svjetlosti.

Reflektancija sloja koji snažno raspršuje svjetlost ekvivalentna je reflektanciji  $R_x$  sloja beskonačne debljine za koji  $R_g \rightarrow 0$ ,  $X \rightarrow \infty$ , a (26b) prelazi u

$$R_x = \frac{1}{a + b} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\left(\frac{K}{S}\right)}. \quad (27)$$

Češće se upotrebljava oblik koji se dobije rješavanjem jednadžbe (27) po  $K/S$ :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_x)^2}{2R_x} = cr, \quad (28)$$

jer je omjer  $K/S$  za jednu obojenu komponentu u sloju prema eksperimentalnim podacima proporcionalan koncentraciji  $c$  bojila ili pigmenta u supstratu, a  $r$  je koeficijent proporcionalnosti.

Koeficijenti apsorpcije i raspršenja imaju u smjesi bojila ili pigmenata aditivno svojstvo

$$K = K_0 + \sum c_i K_i, \quad S = S_0 + \sum c_i S_i, \quad (29)$$

gdje su  $K_i$  i  $S_i$  koeficijenti apsorpcije i raspršenja  $i$ -te komponente koncentracije  $c_i$ , a  $K_0$  i  $S_0$  supstrata, tako da je

$$\frac{K}{S} = \frac{K_0 + \sum c_i K_i}{S_0 + \sum c_i S_i}, \quad (30)$$

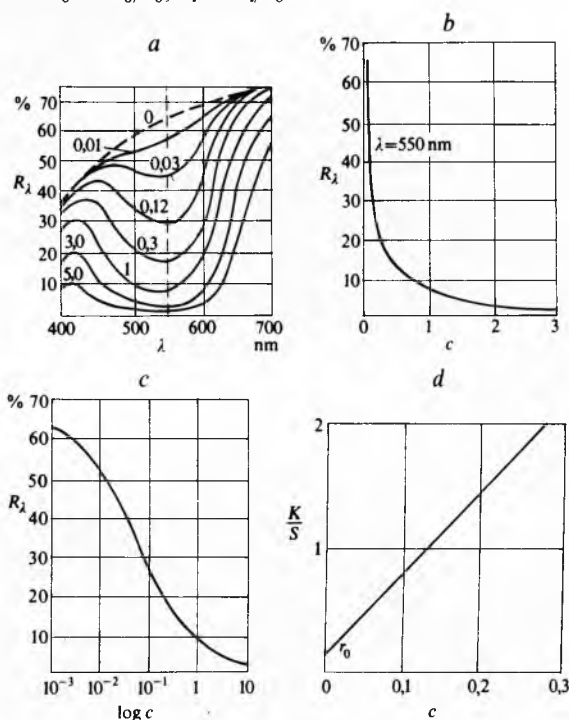
Ako je koeficijent raspršenja supstrata mnogo veći od koeficijenta raspršenja bojila, taj se izraz može pojednostavniti

$$\frac{K}{S} = \frac{K_0 + \sum c_i K_i}{S_0} = r_0 + \sum c_i r_i, \quad (31)$$

ili

$$\frac{K}{S} - r_0 = \sum c_i r_i, \quad (32)$$

gdje su  $r_0 = K_0/S_0$ ,  $r_i = K_i/S_0$ .



Sl. 5. Ovisnost reflektancije i omjera  $K/S$  o koncentraciji. Koncentracija bojila ili pigmenta izražena je u masenim dijelovima (%) smjese. a) spektralne reflektancije za različite koncentracije bojila; krivulja označena sa 0 odgovara supstratu; b) ovisnost reflektancije kod 550 nm o koncentraciji; c) ovisnost reflektancije kod 550 nm o koncentraciji u logaritamskom mjerilu; d) ovisnost  $K/S$  o koncentraciji;  $r_0 = K_0/S_0$  za supstrat

Supstrat je neobojeni materijal od kojega je izgrađen sloj. Već prema vrsti sloja različite je prirode; u tekstilu je neobojeno vlakno, a u premazu vezivo s punilom i bjelilom.

#### PRORAČUNAVANJE BOJE

Proračunati boju znači naći koncentracije bojila ili pigmenata kojih smjesa ima istu stimulusnu funkciju ili u zadanim uvjetima osvjetljavanja iste stimuluse kao uzorak zadane boje.

Taj se zadatak može riješiti samo približno, tako da su proračunata i zadana boja najčešće *metamerne* (v. *Boja*, TE 2, str. 60). Proračunavanje koncentracija bojila ili pigmenta, potrebnih da bi se dobila unaprijed zadana raspodjela spektralnih reflektancija, nazvano je proračunavanjem *fizikalne reprodukcije boje*, a proračunavanje boje koja sa zadanom ima iste stimuluse, proračunavanjem *metamerne reprodukcije boje*. Oba proračunavanja opisana su samo u osnovnim crtama, jer se u primjeni izvode prema unaprijed priređenim programima koji su prilagođeni upotrijebljenim uređajima za mjerenje i proračunavanje boje.

Proračunavanje je fizikalne reprodukcije boje koja se može reproducirati jednom komponentom jednostavno. Približno linearna ovisnost  $K/S$  o koncentraciji bojila na odabranom supstratu odredi se pokusom pri odgovarajućoj valnoj duljini, a sa  $K/S$  koji se odredi za uzorak zadane boje nađe se tražena koncentracija.  $K/S$  određuje se mjerenjem reflektancije i izračunavanjem prema (28).

Može li se boja reproducirati sa  $n$  komponenata, treba  $K/S$  odrediti pri  $n$  valnih duljina za uzorak zadane boje, za uzorke priređene sa svakom pojedinom komponentom uz poznatu koncentraciju na odabranom supstratu i za supstrat. Time se dobiva  $n$  vrijednosti  $(K/S)_{i,j}$  za zadanu boju,  $n$  vrijednosti  $(r_0)_{i,j}$  za supstrat i  $n^2$  vrijednosti  $(r_i)_{i,j}$  ( $i, j = 1, \dots, n$ ). Koeficijenti  $(r_i)_{i,j}$  izračunavaju se za  $i$ -tu komponentu i  $j$ -tu valnu duljinu iz  $(K/S)_{i,j} = (r_0)_{i,j} + c_{0i}(r_i)_{i,j}$ , gdje su  $(K/S)_{i,j}$  i  $(r_0)_{i,j}$  određene, a  $c_{0i}$  poznate vrijednosti. S njima se može postaviti  $n$  jednadžbi (32):

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{11}} - (r_0)_{\lambda_{11}} &= \sum c_i (r_i)_{\lambda_{11}} \\ \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{22}} - (r_0)_{\lambda_{22}} &= \sum c_i (r_i)_{\lambda_{22}} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{nn}} - (r_0)_{\lambda_{nn}} &= \sum c_i (r_i)_{\lambda_{nn}}, \end{aligned} \quad (32)$$

koje se uvijek mogu riješiti po  $n$  nepoznatih koncentracija  $c_i$ . U primjeni je proračunavanje fizikalne reprodukcije boje složenije, jer uz proračunavanje koncentracija treba između 20 do 30 komponenata odabrati one s kojima se može postići najbolja reprodukcija zadane boje. Sustav se jednadžbi postavlja za određeni broj valnih duljina (vrlo često za 16, jer se vidljivi dio spektra od 400 nm do 700 nm dijeli u intervalima od po 20 nm) i po volji odabranu kombinaciju komponenata. Ako je  $\Delta(K/S)$  razlika omjera  $K/S$  zadane i reproducirane boje, treba po  $c_i$  riješiti sustav jednadžbi

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{11}} - c_1(r_1)_{\lambda_{11}} + c_2(r_2)_{\lambda_{11}} + \dots + (r_0)_{\lambda_{11}} &= \Delta\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{11}} \\ \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{22}} - c_1(r_1)_{\lambda_{22}} + c_2(r_2)_{\lambda_{22}} + \dots + (r_0)_{\lambda_{22}} &= \Delta\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{22}} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{16}} - c_1(r_1)_{\lambda_{16}} + c_2(r_2)_{\lambda_{16}} + \dots + (r_0)_{\lambda_{16}} &= \Delta\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda_{16}}, \end{aligned} \quad (33)$$

tako da suma kvadrata  $\sum [\Delta(K/S)_{i,j}]^2$  bude minimalna. Rješavanjem tog sustava za nekoliko kombinacija komponenata dolazi se do one za koju je suma kvadrata apsolutno minimalna i s kojom se postiže najbolja fizikalna reprodukcija boje. To je samo prvi korak u proračunavanju recepture. Uzorak se, priređen s odabranim komponentama i proračunatim koncentracijama, premjerava i iz odstupanja od zadane boje određuje se korekcija koncentracija. To se proračunavanje temelji na pretpostavci da u malom dijelu prostora boje promjena koordinata boje ovisi linearno o promjeni koncentracija. Korekcije su koncentracija za boju koja se može reproducirati sa tri komponente

$$\Delta c_1 = \frac{\partial c_1}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial c_1}{\partial Y} \Delta Y + \frac{\partial c_1}{\partial Z} \Delta Z \quad (34a)$$

$$\Delta c_2 = \frac{\partial c_2}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial c_2}{\partial Y} \Delta Y + \frac{\partial c_2}{\partial Z} \Delta Z \quad (34b)$$

$$\Delta c_3 = \frac{\partial c_3}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial c_3}{\partial Y} \Delta Y + \frac{\partial c_3}{\partial Z} \Delta Z. \quad (35c)$$

Koeficijenti  $\partial c_i / \partial X$ ,  $\partial c_i / \partial Y$ ,  $\partial c_i / \partial Z$  najprije se određuju pokusom, a  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$ ,  $\Delta Z$  su razlike koordinata zadane boje i boje reproducirane prvim proračunavanjem. S daljim korekcijama koncentracija reproducirana se boja postepeno približuje zadanoj, do razlike koja je dogovorena ili dopuštena.

Pri proračunavanju metamerne reprodukcije boje je zadana stimulusima  $X, Y, Z$ . U izraze za stimuluse (u granicama  $a = 380$  nm i  $b = 760$  nm)

$$X = \int_a^b \bar{x}_\lambda E(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (36a)$$

$$Y = \int_a^b \bar{y}_\lambda E(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (36b)$$

$$Z = \int_a^b \bar{z}_\lambda E(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (36c)$$

uvrštava se izraz za spektralnu reflektanciju (27). Dobivene integralne jednadžbe

$$X = \int_a^b \bar{x}_\lambda E(\lambda) \left[ 1 - \left(\frac{K}{S}\right)_\lambda - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda^2 - 2\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda} \right] d\lambda \quad (37a)$$

$$Y = \int_a^b \bar{y}_\lambda E(\lambda) \left[ 1 - \left(\frac{K}{S}\right)_\lambda - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda^2 - 2\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda} \right] d\lambda \quad (37b)$$

$$Z = \int_a^b \bar{z}_\lambda E(\lambda) \left[ 1 - \left(\frac{K}{S}\right)_\lambda - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda^2 - 2\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda} \right] d\lambda, \quad (37c)$$

u kojima je  $(K/S)_\lambda = r_0(\lambda) + \sum c_i r_i(\lambda)$ , rješavaju se variranjem koncentracija  $c_i$  za zadane vrijednosti stimulusa,  $r_0(\lambda)$  i  $r_i(\lambda)$ . Razrađeno je više matematičkih postupaka prilagođenih analognim ili digitalnim računalima kojima se rješava taj zadatak. Njegova je složenost povećana zahtjevom da rješenja za tri različite spektralne raspodjele  $E(\lambda)$  (svjetlila  $A, B, C$ ) ne odstupaju od zadanih više od dopuštene razlike.

Oba su proračunavanja aproksimativni postupci rješavanja jednadžbi koje su i same izvedene iz poluempirijskih teorija. Zbog toga se u nekim slučajevima (boje male svjetline) ne mora uvijek naći rješenje koje zadovoljava.

## UREĐAJI ZA MJERENJE I PRORAČUNAVANJE BOJE

Određivanje boje i obrađivanje dobivenih podataka su postupci koji se sastoje od nekoliko osnovnih operacija. Prva je, kojoj treba posvetiti posebnu pažnju, fotometriiranje obojene površine. Zatim se iz dobivenih podataka određuju stimulusi  $X, Y, Z$  (koordinate kromatičnosti  $x, y$ ) ili omjeri  $K/S$ . Time je završeno određivanje boje, što je koji put konačni, traženi podatak, ali češće polazni za određivanje razlike ili proračunavanje boje. U nekim se postupcima izostavlja određivanje stimulusa, a podaci fotometriiranja neposredno ulaze u program za razliku ili proračunavanje boje. Cijeli se postupak može izvesti na uređajima koji su posebno konstruirani u tu svrhu, ali isto tako i na onima opće namjene, ako ispunjavaju određene zahtjeve.

Uvjeti fotometriiranja površine mogu biti spektralni, koji se odnose na spektralnu raspodjelu upadne ili reflektirane svjetlosti, i prostorni (geometrija mjerenja), koji određuju međusobni položaj uzorka (mjerene površine), receptora, upadnog i reflektiranog snopa. Dopuštena je dosta velika sloboda u njihovu izboru, ali jednom odabrani ne smiju se mijenjati; podaci dobiveni fotometriranjem iste površine u različitim uvjetima mogu se bitno razlikovati.

Zeljena spektralna raspodjela dobiva se izdvajanjem užeg ili šireg područja iz spektra bijele svjetlosti monokromatorom ili interferencijskim, staklenim ili drugim filtrima. Spektralna se

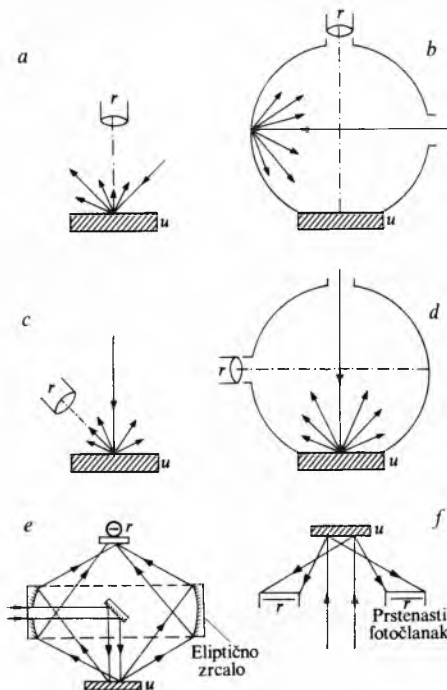
reflektancija dobiva uspoređivanjem refleksije s uzorka i bijelog standarda ( $MgO$  ili  $BaSO_4$ ) u monokromatskom svjetlu. Ako su izmjerene vrijednosti za uzorak i standard  $r_{\lambda U}$  i  $r_{\lambda S}$ , reflektancija je uzorka  $R_{\lambda U} = (r_{\lambda U}/r_{\lambda S})R_{\lambda S}$ , gdje je  $R_{\lambda S}$  poznata reflektancija standarda. Spektralna se reflektancija određuje između 400 nm i 700 nm u intervalima od po 10 nm (za točnija mjerenja: 380 nm do 720 nm po 5 nm) sa širinom područja od 1 nm. Fotometriranjem se sa širokim područjima spektra samo približno dobiva krivulja spektralne reflektancije, ali se posebno odabranim filtrima mogu neposredno određivati stimulusi. Ako je relativna spektralna osjetljivost receptora  $s_{\lambda}$ , a spektralne su transmittancije triju filtera  $\tau_{\lambda X}$ ,  $\tau_{\lambda Y}$ ,  $\tau_{\lambda Z}$  takve da je

$$k_1 s_{\lambda} \tau_{\lambda X} = \bar{x}_{\lambda}, \quad k_2 s_{\lambda} \tau_{\lambda Y} = \bar{y}_{\lambda}, \quad k_3 s_{\lambda} \tau_{\lambda Z} = \bar{z}_{\lambda}, \quad (38)$$

( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  su konstante koje ne ovise o valnoj duljini), tada su njima izmjerene reflektancije  $R_X$ ,  $R_Y$ ,  $R_Z$  prema bijelom standardu jednake stimulusima  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . To su tzv.  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ili trobojni filtri. Spektralna raspodjela upadnog svjetla treba odgovarati raspodjeli za svjetlila  $A$ ,  $B$  ili  $C$ .

Pri vizualnom se fotometriranju boja obojene površine uspoređuje s bojom dobivenom miješanjem obojenih snopova svjetlosti. Danas se takvi fotometri rijetko susreću u primijenjenoj kolorimetriji, ali se još uvijek upotrebljavaju u fundamentalnim fiziološkim i kolorimetrijskim istraživanjima.

Osnovni geometrijski rasporedi pri mjerenju prikazani su na sl. 6. Geometrijski se raspored označuje sa dvije oznake.



Sl. 6. Geometrijski rasporedi pri mjerenju: a  $45^\circ/0^\circ$ , b  $d/0^\circ$ , c  $0^\circ/45^\circ$ , d  $0^\circ/d$ , e i f dvije različite izvedbe geometrijskog rasporeda  $0^\circ/45^\circ$

Prva je oznaka kut pod kojim snop pada na uzorak ( $u$ ), a druga je kut pod kojim je snop reflektiran u receptor ( $r$ );  $d$  označuje difuznu osvijetljenost, npr.  $45^\circ/0^\circ$ , ili  $d/0^\circ$ . Razlika u izvedbi fotometara može biti uzrok razlici rezultata mjerenja i uz isti geometrijski raspored, što se posebno opaža kad su površine sjajne ili s veoma izraženom teksturom. Taj je utjecaj manje izražen pri geometrijskom rasporedu  $d/0^\circ$  i  $0^\circ/d$ .

Spektralna se reflektancija može mjeriti na većini spektrofotometara namijenjenih mjerenju u prolaznom svjetlu, jer se svi poznatiji modeli mogu posebnim dodacima pregraditi i za mjerenja u difuzno reflektiranom svjetlu. Neki od njih, iako nisu isključivo namijenjeni mjerenju boje, izračunavaju stimuluse  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  i daju podatke za bušene kartice ili vrpce. Spektrofotometri konstruirani za mjerenje boje jesu ili samostalni uređaji koji se mogu uključiti u bilo koji postupak za proraču-

navanje boje (Hardyjev spektrofotometar, General Electric; DMC 25, Opton i dr.), ili se češće susreću kao dio jednoga cjelovitog sustava (Spectromat FS-4, Pretema, Zürich).

Fotometri s filtrima vrlo su rasprostranjeni i imaju osim filtera  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  za neposredno određivanje stimulusa, a koji puta i razlike  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$ ,  $\Delta Z$  između dva uzorka, često i niz filtera za fotometriranje u širim područjima ili određenim valnim duljinama vidljivog dijela spektra. Od evropskih su modela najpoznatiji RFA 2, prije Elrepho (Carl Zeiss, Oberkochen), Momcolor (MOM, Budapest) i sovjetski KNO-3, koji daje koordinate kromatičnosti na ekranu s ucrtanim dijagramom CIE 1931. Od američkih, koji se vrlo često upotrebljavaju i u Evropi, najpoznatiji su Colormaster (Manufacturers Engineering and Equipment Corp., Hatboro, Pa.), koji ima samo filtre  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , i Color Eye (Kollmorgen, Attleboro, Mass.). Noviji tipovi ovih fotometara mogu se priključiti na računala i bušila kartica ili vrpce.

Stimulusi i razlika boje mogu se izračunavati na stolnim računalima, a proračunavanje boje, uz pripadni program, na mnogim tipovima digitalnih računala opće namjene (General Electric TSS, IBM-1130, IBM-1800 i dr.). Široka primjena kolorimetrije potakla je i razvoj računala uže namjene. Prvo, koje se i danas još mnogo upotrebljava, izradili su H. R. Davidson i H. Hemmendinger pod imenom COMICI (Colorant Mixture Computer). To je analogno računalo za proračunavanje fizikalne reprodukcije boje i određivanje korekcija. Kako su rješenja redovito samo približna ( $\Delta \frac{K}{S} \neq 0$ ), računa i razliku boje

standarda i proračunatog uzorka za svjetlila  $A$  i  $C$ , te stupanj metamerije. COMICI II je digitalno računalo na kojem se slobodnim sastavljanjem programa može riješiti mnogo zadataka primijenjene kolorimetrije. Sličnih su karakteristika Pretema Color Computer PCC-FR I i PCC-200 X (Pretema) i RAL (Redifon Astrodata Limited) Colour Computer.



Sl. 7. Sustav za kolorimetrijska mjerenja Pretema 4000. a Pretema Spectromat FS-4, spektrofotometar sa 35 interferencijskih filtera (380-720 nm) i geometrijskim rasporedom mjerenja  $d/0^\circ$ , b ulaz i izlaz podataka za Pretema Color Computer PCC-200 X, c pisalo x, y

Među sustavima koji se sastoje od fotometra, računala, pisala i još nekih dijelova, te čine jedinstvenu cjelinu od mjerenja reflektancije do proračunavanja, najpoznatiji su Trilac (Leres, Arcueil) i Pretema 4000 (Pretema). Njihovi se elementi mogu i samostalno upotrebljavati.

Temeljna istraživanja metrike boja i teorija proračunavanja boje mogu se smatrati završenima. Sadašnja primjena kolorimetrije u proizvodnji (mjerenja u pogonu, obrada u računskom centru, povrat korigirane recepture) mogla bi se razviti u neposrednu primjenu kolorimetrijskih postupaka u automatskoj regulaciji. Pri proračunavanju boje teži se prema sve većoj slobodi u sastavljanju programa koji se prilagođuju postavljenom zadatku. U oba je slučaja nuždan razvoj instrumenata, povećanje brzine i točnosti mjerenja i obrade podataka, što se može i uočiti u pojavi sve više novih i usavršenih modela uređaja za mjerenje i proračunavanje boje.

LIT.: Farbmessung in der Textilindustrie. Bayer Farben Revue, Sonderheft 3, 1964. — L. Gall, Farbmeterik auf dem Pigmentgebiet. BASF 1971. — Industrial Color Technology. Adv. in Chem. Series 107. American Chemical Society, Washington 1971. — Применение цветоведения в текстильной промышленности. Сборник статей, Ч. 1, 2. Легкая индустрия, Москва 1964, 1971. — M. Richter, Einführung in die Farbmeterik. Walter de Gruyter, Berlin 1976. — А. П. Ерусов, А. А. Хархаров, Цвет и его применение в текстильной промышленности. Издательство Ленинградского университета, Ленинград 1974.

D. Broz

**KOMASACIJA ZEMLJIŠTA**, agrarno-tehnička operacija kojoj je glavna svrha sakupljanje razbacanih posjeda (kojima raspolaže pravna osoba i koje iskorištava za poljoprivrednu proizvodnju) u jednu cjelinu ili u barem nekoliko zaokruženih površina. Koncentracijom zemljišta postiže se bolje iskorištenje uz primjenu suvremenih metoda obradbe u modernoj poljoprivredi. Konačna je svrha komasacije poljoprivrednog zemljišta maksimalna proizvodnja uz minimalne troškove.

Prve akcije sakupljanja zemljišnih čestica u veće i kompaktnije površine nastale su nastojanjem pojedinaca da kupovinom ili zamjenom osiguraju što homogeniji zemljišni posjed. Da bi se to postiglo, često nije bilo dovoljno pribaviti bilo koji dio zemljišta, već takav koji graniči sa zemljištem kojim se već raspolaže. Tu se često pojavljuje kao prepreka monopol vlasništva, jer taj dio zemljišta pripada drugom vlasniku koji ga ne želi prodati niti zamijeniti za drugo zemljište.

Pitanje grupiranja poljoprivrednih posjeda u širem smislu pojavljuje se prvi put na prijelazu iz feudalnoga na kapitalistički način proizvodnje. Povećana potražnja hrane za ishranu sve brojnijeg stanovništva zahtijevala je izmjenu u poljoprivredi. Trebalo je intenzivirati poljoprivrednu proizvodnju, proširiti obradive površine na račun pašnjaka, uvesti nove metode rada, što nije bilo moguće u uvjetima feudalizma i tropskog plodoreda. Novi način gospodarjenja, temeljen na kapitalističkim osnovama i metodama rada, sve je više tražio okupljanje parcela u veće proizvodne jedinice. Tada je započelo novo razdoblje u razvoju poljoprivrede, koje se temelji na privatnom vlasništvu.

Tako već polovicom XVI stoljeća u kneževini Kepten, u jugoistočnoj Bavarskoj, nastaju prvi komasacijski zahvati. Približno u isto vrijeme, na inicijativu veleposjednika, provodi se komasacija i u Engleskoj. Prve zakonske miere donijete su u Danskoj početkom XVIII stoljeća. Sto godina kasnije, do 1835. god., bilo je u Danskoj zahvaćeno komasacijom ~90% obradivih površina. Nakon toga komasacija je prihvaćena gotovo u svim zemljama Evrope.

Samo grupiranje zemljišnog posjeda u što manji broj čestica pravilnog oblika nije dovoljno za racionalnu obradbu zemljišta i rentabilnu poljoprivrednu proizvodnju. Osim toga, potrebno je osnovati novu mrežu putova koja će omogućiti pristup na svaku parcelu. Nadalje, treba istodobno izgraditi uređaje koji će odvoditi suvišnu i štetnu vodu, odnosno dovoditi je tamo gdje je potrebna. Svi ti radovi su povod za regulacije i sanaciju naselja.

Komasacijske radove prati i sređivanje imovinsko-pravnih odnosa i izradba suvremenih planova komasacijskog područja, što opet omogućuje tehničke i imovinsko-pravne zahvate na širem području.

Novi posjedi grupiraju se, po mogućnosti, u što manje parcela, tako da se smanjuje ukupna duljina međa. Prema tome, u novom stanju smanjuje se i neproduktivna površina u omjeru broja parcela prije i poslije komasacije. Duljina međa ovisi još i o obliku novih parcela koje se komasacijom formiraju prema potrebama ratarske proizvodnje.

Napuštaju se stare parcele koje su desetljećima prelazile s oca na sina, a nestankom tih sitnih i nepravilnih parcela nestaju i zastarjele navike. S novim stanjem stvaraju se uvjeti za primjenu naprednijih metoda rada i racionalnije iskorištenje poljoprivrednog zemljišta.

Zemljišta potrebna za putove, kanale i druge zajedničke potrebe sela osiguravaju sudionici komasacije proporcionalno površini njihova zemljišta pa nije potreban postupak eksproprijacije.

Sređivanjem pravnog stanja nestaju različiti, često i vrlo složeni problemi u vezi s posjedovnim odnosima. Ispravkom zemljišno-knjižnog stanja i osnivanjem novog katastarskog operata iščezavaju sve nesuglasice koje su se pojavljivale prije komasacije.

Umjesto starih (grafičkih) katastarskih planova, većinom dotrajalih i neupotrebljivih, dobivaju se suvremeni planovi upotrebljivi za različite svrhe.

Prema složenosti komasacijskog zahvata postoji više oblika komasacije poljoprivrednog zemljišta. Zapravo postoji cijela skala varijanti koja počinje s nepotpunom (umjerenom), a završava potpunom (radikalnom) komasacijom.

**Umjereni komasacija** agrarna je operacija kojoj je cilj sakupljanje rascjepkanih posjeda svih poljoprivrednih gospodarstava neke teritorijalne jedinice u zemljišni fond i ponovno dijeljenje zemljišta iz tog fonda istim posjednicima, tako da svaki od njih dobije zemljište otprilike jednake površine i boniteta, ali u većim parcelama.

Umjereni komasacija prema svojem prvom cilju (grupiranje posjeda) izjednačuje se s arondacijom. Razlika je u tome (u nas) što se pri komasaciji grupiraju posjedi svih korisnika zemljišta, dok se prilikom arondacije grupiraju samo posjedi u društvenom vlasništvu.

Drugi je važan zadatak umjerene komasacije osigurati pristup svakoj parceli kolnim putem i ostvariti najkraće putne veze s naseljem.

**Radikalna komasacija** je agrarno-tehnička operacija koja obuhvaća cijelo područje katastarske općine ne isključujući selo i šumske komplekse. Osim grupiranja posjeda, radikalnom se komasacijom provodi: uređenje sela (intravilana) s obzirom na sadašnje i buduće potrebe; uređenje međa šumskih kompleksa (arondacija šumskih površina); gradnja mreže kanala za detaljnu odvodnju, a prema potrebi i kanala za navodnjavanje; osiguranje najsvrsishodnije mreže poljskih putova i osiguranje zemljišta za prometnice koje će se doskora graditi; grupiranje posjeda (individualnih i društvenih) prema već izrađenoj gospodarskoj osnovi s obzirom na upotrebu mehanizacije; planiranje površina za dugogodišnje poljoprivredne kulture te površina za podizanje šuma i njihovu suvremenu eksploataciju; plansko osnivanje poljozaštitnih pojasa; zaštita od erozije u valovitim i brežuljkastim predjelima; očuvanje prirodnog izgleda ambijenta; osiguranje zemljišta za sve sadašnje i buduće potrebe sela (naselja) itd.

Uz navedena dva tipa postoji još nekoliko oblika komasacije poljoprivrednog zemljišta.

**Rekomasacija** je ponovljena komasacija, osobito prikladna za grupiranje (ponovno grupiranje) posjeda u društvenom vlasništvu. Arondacija, koja bi se mogla provesti umjesto komasacije, ne rješava, naime, sve probleme zemljišnih posjeda, jer individualni posjedi ostaju izvan procesa grupiranja.

Komasacija na principu planiranog plodoreda primjenjuje se za domaćinstva bez materijalne podloge (starački posjedi, posjedi radnika seljaka i sl.), te kada je u pitanju kooperacija radi kolektivne obradbe.

**Komasacija u eksproprijacijskom postupku**, prati izgradnju velikih objekata od općeg interesa (akumulacija, aerodroma, autoputova itd.), odnosno objekata za koje su potrebne veće površine zemljišta. Komasaacija u eksproprijacijskom postupku osigurava zemljište za te objekte i ujedno ubrzava njihovu gradnju.

**Izvedba komasacijskih radova.** Komasaacija zemljišta dira privatno vlasništvo jer se sudionicima oduzima njihov posjed i umjesto njega dodjeljuje se novi na drugom mjestu, iste procjenske vrijednosti i po mogućnosti u jednoj parceli. O ispravnosti komasacije mnogo ovisi materijalna egzistencija i budućnost sela u kojem se ona izvodi.

Projekt postojećeg stanja i tehnika izvedbe komasacije svojstven je stvaralački rad koji često obiluje originalnim rješenjima.

Bitno je da se svaka komasacija što brže provede, jer se tako najbolje izbjegavaju nepoželjne pojave u prijelaznom razdoblju. Osim toga, dugotrajna je komasacija i gospodarski štetna. Poznato je, naime, da sudionik u komasaciji napušta svoj stari posjed, i sve mjere koje idu za tim da ga prisile kako bi svoj posjed obrađivao kao i prije ostaju bez pravog uspjeha. Naprotiv, uvode se kulture koje maksimalno iscrpljuju zemlju. Gospodarske štete koje prouzrokuje dugotrajan komasacijski postupak, osobito u uvjetima intenzivne poljoprivredne proizvodnje, mogu biti i veće od troškova komasacije. Međutim, ni suviše brzo izvođenje komasacijskih radova nije uvijek naj-