

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ ОКРАШЕННЫХ СУСПЕНЗИЙ В КЮВЕТАХ С ТОЛСТЫМИ СТЕНКАМИ

Н.В. Нелюбина<sup>1</sup>, М.П. Пидгирный<sup>2</sup>, О.Н. Булгакова<sup>2</sup>, А.А. Звеков<sup>1</sup>, А.В. Каленский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральний исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,

<sup>2</sup> Кемеровский государственный университет

### Аннотация

При измерении оптических свойств жидких светорассеивающих образцов кюветная стенка и толщина образца могут нетривиальным образом влиять на экспериментальные результаты. Предложен способ учёта кюветной стенки в случае тонкого слоя образца и широкой кюветной стенки при расчёте коэффициентов диффузного отражения и пропускания в рамках одномерного уравнения переноса излучения. Проведено сравнение с экспериментальным спектром модельной окрашенной суспензии. Показано, что учёт кюветной стенки позволяет объяснить наблюдаемое экспериментально неполное попадание рассеянного излучения в интегрирующую сферу. Показано хорошее соответствие экспериментального и рассчитанного спектра при предварительном определении фактора анизотропии в области прозрачности красителя.

**Ключевые слова:** мутные среды, химический анализ, полное внутреннее отражение, интегрирующие сферы, спектроскопия, метод сферических гармоник.

**Цитирование:** Нелюбина, Н.В. Особенности обработки спектров окрашенных суспензий в кюветах с толстыми стенками / Н.В. Нелюбина, М.П. Пидгирный, О.Н. Булгакова, А.А. Звеков, А.В. Каленский // Компьютерная оптика. – 2016. – Т. 40, № 4. – С. 508-515. – DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-4-508-515.

### Введение

В последние десятилетия возрос интерес к использованию методов спектроскопии для исследования различных светорассеивающих систем. К наиболее важным применениям данной группы методов относятся идентификация подлинности документов [1], определение качества продуктов питания [2], семян [3] и листьев [4], оценка концентрации биологически активных веществ в крови [5] и новообразований злокачественного характера в организмах [6–10]. Можно выделить две основных стратегии при решении подобных задач:

1. Построение калибровочной зависимости на основе большой совокупности исходных данных [7].
2. Разработка модели переноса излучения в объекте с численным решением обратной задачи [5].

Второй вариант решения использовался для получения спектров поглощения и рассеяния образцов на основании измеренных данных по диффузному отражению и пропусканию при обработке в рамках модификаций теории Кубелка–Мунка [11] и инверсного метода Монте–Карло [9]. При решении всех задач данного класса необходимо не только использовать эффективные методы теории переноса излучения, но и учитывать особенности измерительной системы. С этой целью в [12] было исследовано влияние стеклянной пластины, накрывающей поверхность порошкообразного образца, на результаты измерения коэффициентов диффузного отражения. В [13] было рассмотрено влияние отражений света от стекол, между которыми помещался образец биологической ткани, на определяемые величины коэффициентов диффузного отражения и пропускания в рамках диффузионного приближения. Корректировка коэффициентов коллимированного пропускания с учётом многократ-

ного отражения в кюветной стенке приведена в [13]. Аккуратный учёт экспериментальных особенностей необходим при решении обратных задач. Особенно остро данная проблема возникает при исследовании образцов одновременно поглощающих и рассеивающих электромагнитное излучение, когда погрешности измерения могут привести к завышению показателя поглощения. Цель настоящей работы: учёт влияния условий измерения на оптические свойства в предельном случае кюветы с толстыми стенками и верификация на примере модельной суспензии.

### 1. Методика моделирования

В настоящей работе использовались основные элементы расчёта коэффициентов пропускания и отражения плоскопараллельного слоя, применённые в [4–16] для оценки оптических свойств композитов прозрачная матрица–наночастицы металлов [17]. Применялось одномерное уравнение переноса излучения [18–20], решаемое методом сферических гармоник [19–23]. Схема программы расчёта подробно описана в [15]. Для расчёта экспериментально измеряемых величин из полученных коэффициентов при полиномах Лежандра на границах слоя использовались выражения, учитывающие измерение коэффициента пропускания относительно кюветы сравнения:

$$\begin{aligned} \rho_d &= \sum_{m=0}^N (-1)^m C_m(0) \xi_m, \\ \tau_d &= \sum_{m=0}^N C_m(d) \xi_m, \\ \tau_i &= \tau_d + \exp(-\mu_i d), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $d$  – толщина слоя образца,  $C_m(0)$  и  $C_m$  – коэффициенты разложения освещённости по полиномам Лежандра на передней и задней границах образца соот-

ответственно,  $\rho_d$ ,  $\tau_d$  и  $\tau_t$  – коэффициенты диффузного отражения, пропускания и полного пропускания (сумма коэффициентов диффузного и коллимированного пропускания) соответственно,  $\mu_t$  – показатель ослабления, равный сумме показателей рассеяния  $\mu_s$  и поглощения  $\mu_a$  света. Коэффициенты, учитывающие вклад каждой гармоники на границах в величины коэффициентов диффузного отражения и пропускания, имеют вид [14, 15]:

$$\xi_m = \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\Omega) \cdot [1-R(\Omega)] \cdot \Omega d\Omega, \quad (2)$$

где  $P_m(\Omega)$  – полином Лежандра,  $\Omega$  – косинус угла, отсчитываемого от нормали, совпадающей с направлением падающего излучения,  $m$  – номер гармоники,  $R(\Omega)$  – френелевская зависимость энергетического коэффициента отражения света от границы образца. При расчёте  $R(\Omega)$  для прессованных таблеток использовался показатель преломления матрицы [15]. В случае кюветы, заполненной суспензией, появляются две границы: растворитель – кюветная стенка и кюветная стенка – воздух.

Рассмотрим предельный случай тонкого слоя образца в кювете с толстой стенкой. Будем считать, что поперечные размеры кюветы также превышают размеры окна интегрирующей сферы, используемой для измерений. Диффузно рассеянный свет попадает из образца в кюветную стенку под различными углами, которые могут превышать угол полного внутреннего отражения на границе кюветная стенка – воздух. В этом случае свет будет отражаться обратно в сторону суспензии. Если толщина стенки достаточно велика, свет попадёт обратно в суспензию в удаленной точке, из которой его возвращение в область окна сферы маловероятно. Поэтому в пределе кюветы с толстой стенкой под  $R(\Omega)$  должен пониматься коэффициент отражения на границе стекло – воздух, а не суспензия – стекло.

## 2. Методика и результаты эксперимента

Для определения спектральных зависимостей коэффициентов диффузного отражения, пропускания и полного пропускания (сумма коллимированной и диффузной компонент) образцов в диапазоне 400–800 нм использовался двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-2450, оснащённый интегрирующей сферой. При измерении коэффициента диффузного пропускания выходное окно интегрирующей сферы оставалось открытым, пропуская коллимированный пучок, прошедший через образец [24]. Измерения проводились в стеклянных кюветах стандарта КФК с толщиной слоя вещества  $L=0,1$  см и толщиной стенок  $l_w=0,3$  см. Ширина и высота кюветы ( $2,4 \times 3,3$  см<sup>2</sup>) превышали соответствующие размеры окна интегрирующей сферы ( $1,0 \times 1,5$  см<sup>2</sup>). В качестве стандарта белого тела применялся слабо прессованный порошок сульфата бария. Определение коэффициента пропускания осуществлялось относительно кюветы сравнения с чистым растворителем.

В качестве модельного образца выступала суспензия диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (сферические частицы с характерными размерами 90 нм. Приобретён у компании Plasmotherm) в смеси этилового спирта и глицерина (в объемном соотношении 1:1), содержащая краситель метиленовый красный. Для гомогенизации суспензия перед измерениями перемешивалась в ультразвуковой ванне не менее 10 минут. Показатель преломления растворителя, измеренный на дифрактометре, составил 1,42.

Измеренные спектральные зависимости коэффициентов диффузного отражения  $\rho_d$  и пропускания  $\tau_d$  и полного пропускания  $\tau_t$  для образца с концентрациями метиленового красного и диоксида титана 0,05 мг/мл и 1,35 мг/мл соответственно приведены на рис. 1.

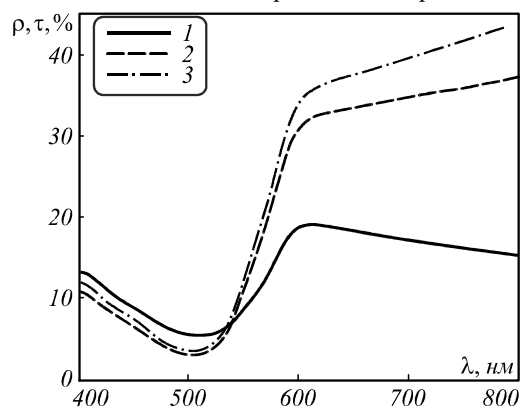


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициентов диффузного отражения (1), диффузного пропускания (2) и полного пропускания (3) модельной суспензии диоксида титана, содержащей метиленовый красный

В области длин волн от 800 до 615 нм по мере уменьшения длины волны наблюдается увеличение коэффициента диффузного отражения (кривая 1 рис. 1) с одновременным уменьшением коэффициентов диффузного пропускания (кривая 2 рис. 1) и полного пропускания (кривая 3 рис. 1) пропускания. При длине волны 612 нм на зависимости  $\rho_d(\lambda)$  наблюдается максимум с амплитудой 19,1%. Далее в области от 615 до ~500 нм происходит симбатное уменьшение коэффициентов диффузного пропускания и отражения. Данные величины достигают минимума при значениях длины волны 503 и 511 нм соответственно, значения  $\tau_d$  и  $\rho_d$  в данных точках составляют 3,1 и 5,5%. При дальнейшем уменьшении длины волны происходит небольшое увеличение обеих величин  $\tau_d$  и  $\rho_d$ .

Наблюдаемые изменения коэффициентов диффузного пропускания и отражения по мере уменьшения длины волны определяются спектральными зависимостями показателей поглощения и рассеяния образцов. В области  $\lambda > 620$  нм краситель метиленовый красный не поглощает электромагнитное излучение. В результате зависимости  $\tau_d(\lambda)$  и  $\rho_d(\lambda)$  антибатны. Рассмотрим в этой области спектра функцию, показывающую отношение суммарной интенсивности диффузно отражённого и пропущенного света к ослаблению интенсивности исходного пучка:

$$F(\lambda) = \frac{\tau_d(\lambda) + \rho_d(\lambda)}{100 - \tau_r(\lambda) + \tau_d(\lambda)}, \quad (3)$$

где величины коэффициентов пропускания и отражения приведены в процентах. Во всей исследованной области длин волны значение  $F$  составляет 0,55 с абсолютным изменением не более чем на 0,03. Отметим, что  $F < 1$ , то есть значительная доля диффузно рассеянного излучения выходит из кюветы вне области окна сферы.

Используя величину оптической плотности, вычисляемой как  $-\lg(\tau_r - \tau_d)$ , была получена спектральная зависимость показателя рассеяния ( $\text{см}^{-1}$ ) в области 620–800 нм. Для аппроксимации, как и в [25–31], использовалась степенная функция  $\mu_s(\lambda) = 10052 \cdot \lambda^{-0,8862}$ .

### 3. Моделирование спектральных зависимостей

Аппроксимация спектральных зависимостей коэффициентов диффузного пропускания и отражения в области прозрачности красителя 620–800 нм выполнялась с использованием в выражении (2) угловой зависимости для энергетического коэффициента отражения при относительных показателях преломления для границ стекло – воздух и растворитель – стекло. Коэффициенты разложения при гармониках определялись из граничных условий на поверхности кюветная стенка – суспензия. При моделировании использовались значения показателя рассеяния, определённые по разности коэффициентов диффузного и полного пропускания, альбедо однократного рассеяния принималось равным 1. Для оптимального описания использовался метод Нейлдера–Мида с вариацией фактора анизотропии рассеяния, задаваемого в виде линейной функции длины волны. Индикатриса рассеяния вычислялась по формуле Хеньи–Гринштейна [32] с линейной зависящим от длины волны фактором анизотропии.

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации спектральных зависимостей коэффициентов диффузного отражения (кривая 1 на рис. 2) и пропускания (кривая 2 на рис. 2) в области 640–800 нм в рамках модели переноса излучения при альбедо равном 1 при использовании угловых зависимостей коэффициента отражения для границ стекло – воздух (кривые 3 и 4 на рис. 2) и растворитель – стекло (кривые 5 и 6 на рис. 2). Из полученных данных следует, что удовлетворительное описание достигается только в первом случае при факторе анизотропии, определяемом выражением  $0,608 + 1,943 \cdot 10^{-4} \cdot (\lambda - 800)$ . Об этом же свидетельствуют величины суммы квадратов отклонений, нормированной на число точек: 0,13 и 502 %<sup>2</sup> соответственно. Для расчёта спектральных зависимостей коэффициентов диффузного отражения и пропускания в области поглощения красителя использовался эталонный спектр молярного коэффициента поглощения и введённая концентрация метиленового красного. Величина показателя рассеяния экстраполировалась из области 640–800 нм, в которой поглощение света отсутствует. Величина фактора анизотропии определялась линейным выражением,

коэффициенты в котором были получены при оптимальном описании спектральных зависимостей коэффициентов диффузного отражения и пропускания в области прозрачности красителя. Результаты расчётов и их сравнение с экспериментом представлены на рис. 3.

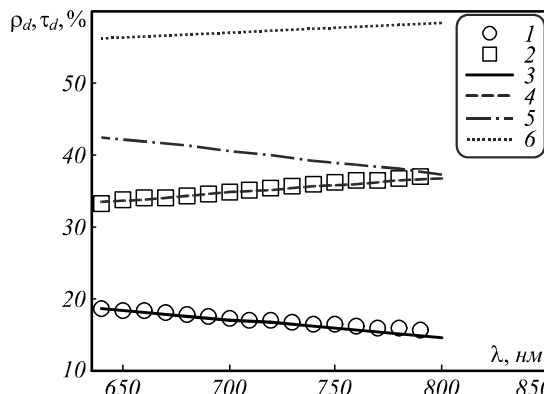


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и рассчитанные (3–6) зависимости коэффициентов диффузного отражения (1, 3, 5) и пропускания (2, 4, 6) от длины волны при учете отражения от внешней стенки кюветы (3, 4) и без него (5, 6) в области прозрачности красителя

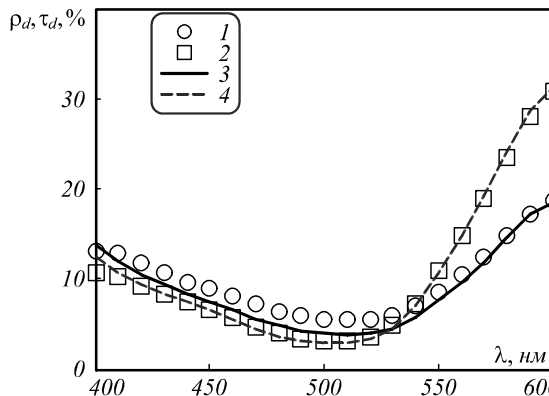


Рис. 3. Экспериментальные (1, 2) и рассчитанные (3, 4) зависимости коэффициентов диффузного отражения (1, 3) и пропускания (2, 4) от длины волны в области полосы поглощения метиленового красного

Из сравнения видно хорошее соответствие для зависимости  $\tau_d(\lambda)$  (кривая 4 на рис. 3), для зависимости  $\rho_d(\lambda)$  (кривая 3 на рис. 3) согласие с экспериментом (кривые 1 и 2 на рис. 3 соответственно) несколько хуже. Наиболее высокие расхождения наблюдаются в области длин волн менее 540 нм, хотя абсциссы минимумов на экспериментальной и рассчитанной кривых совпадают. Сумма квадратов отклонений, нормированная на число точек, составила 0,65 %<sup>2</sup>. Данную величину можно рассматривать как свидетельство хорошего согласия с экспериментом, учитывая то, что все дополнительные параметры были определены в области прозрачности красителя.

### 4. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты свидетельствуют о необычной и недостаточно исследованной особенности измеренных спектров диффузного отражения и пропускания суспензий, связанной с неполным попаданием диффузно рассеянного света в интегрирующую

щую сферу спектрофотометра. Наиболее отчётливо эффект проявляется при рассмотренной в работе геометрии измерения, когда значения функции  $F$  меньше единицы во всей исследованной области спектра, включая область прозрачности красителя. Для использованной схемы измерения (окно сферы меньше поперечных размеров кюветы) можно выделить две основные причины наблюдаемого эффекта:

1. Расширение области взаимодействия света с веществом за счёт его рассеяния.

2. Отражение света от передней и задней стенок кюветы в область образца, из которой его попадание в окно сферы становится маловероятным.

Первый эффект может привести к существенным искажениям результатов, если обратная величина показателя ослабления сопоставима с размерами окна интегрирующей сферы. В нашем случае данная величина максимальна при длине волны 800 нм, составляя 0,037 см, что значительно меньше ширины окна. Поэтому данный эффект оказывает менее сильное влияние на результаты, хотя его вклад может возрасти при использовании кювет с большей толщиной слоя образца. Кюветная стенка, на первый взгляд, не должна влиять на результаты измерений, поскольку попавший в кювету квант света при альбедо, равном единице, должен её покинуть после ряда актов рассеяния. В то же время совсем не обязательно, что после этого он попадёт в окно сферы и будет зафиксирован. Предложенная схема расчёта даёт упрощённую оценку доли прошедшего света, считая, что попадание в окно сферы первично отражённого света под углами большими, чем угол полного внутреннего отражения, пренебрежимо мало. Чем больше толщина стенки, тем с большей точностью будет выполняться данное приближение. В нашем случае толщина стенки составляла 0,3 см, угол полного внутреннего отражения –  $0,253\pi$ , соответственно, свет, идущий от границы раздела суспензия – стекло под данным углом, вернётся после отражения от поверхности стекло – воздух, пройдя 0,61 см, что сопоставимо с шириной окна сферы. Поэтому данное приближение применимо для условий измерения спектральных зависимостей.

В настоящей работе выбрана схема учёта кюветной стенки, заключающаяся в расчёте распределения освещённости только внутри суспензии и корректировки вкладов гармоник в диффузное отражение и пропускание с учётом отражения от границы стекло кюветы – воздух. Если не учитывать последнее обстоятельство, в спектральной области прозрачности красителя значительно большая доля диффузно рассеянного излучения будет покидать образец. В результате величина  $F$  будет близка к единице (сравните с кривыми 5 и 6 на рис. 2), что непосредственно противоречит эксперименту.

Результаты моделирования на рис. 3 неплохо согласуются с экспериментальными данными. Некоторые количественные отклонения могут определяться следующими причинами. Диоксид титана имеет по-

верхностные кислотные и щелочные центры, наличие которых может привести к искажению спектра красителя метиленового красного. Данным эффектом мы пренебрегали в настоящей работе, хотя он должен проявляться при возникновении равновесия адсорбции-десорбции красителя [33] и приводить к увеличению коэффициента диффузного отражения. В силу отмеченных обстоятельств, следует признать удовлетворительным согласие данных расчёта и эксперимента (рис. 3).

Исследованные в настоящей работе эффекты могут возникать в большом количестве приложений, включающих исследование оптических свойств жидкой растительных [3, 4] и животных организмов *in vitro* [6–9, 11]. Как следует из полученных результатов, их учёт является принципиально важным, особенно при решении обратных задач построения спектральных зависимостей показателей поглощения и рассеяния на основе данных эксперимента.

### Заключение

Предложен приближённый способ учёта кюветной стенки при расчёте коэффициентов диффузного отражения и пропускания в рамках одномерного уравнения переноса излучения в предельном случае тонкого слоя образца и широкой кюветной стенки. Рассмотрена схема расчёта, в которой вначале в области прозрачности красителя определяется фактор анизотропии индикатрисы рассеяния, затем моделируется спектр коэффициентов диффузного отражения и пропускания в области полосы поглощения. Верификация метода выполнена на примере модельной суспензии диоксида титана, содержащей краситель метиленовый красный. Показано, что учёт кюветной стенки позволяет объяснить неполное попадание рассеянно-го излучения в интегрирующую сферу.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 14-03-00534 А), гранта президента РФ (МК-4331.2015.2) и Министерства образования и науки РФ (НИР № 3603 по заданию № 2014/64).

### Литература

1. **Ажаронок, В.В.** Влияние степени белизны и уровня люминесцентного фона бумаги на видность средств защиты бланков и документов / В.В. Ажаронок, Л.С. Корочкин, В.Н. Кнюкшто // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 2. – С. 255-259. – ISSN 0514-7506.
2. **Skytte, J.** Discriminating Yogurt Microstructure Using Diffuse Reflectance Images / J. Skytte, F. Møller, O. Abildgaard, A. Dahl, R. Larsen // Applied Spectroscopy. – 2015. – Vol. 69(9). – P. 1096-1105. – ISSN 0003-7028.
3. **Liu, W.** Online variety discrimination of rice seeds using multispectral imaging and chemometric methods / W. Liu, Ch. Liu, F. Ma, X. Lu, J. Yang, L. Zheng // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 82, № 6. – С. 993-999. – DOI: 10.1007/s10812-016-0217-1.
4. **Юшков, А.Н.** Оценка устойчивости плодовых растений к дестабилизирующим воздействиям на основе анализа спектров отражения листьев / А.Н. Юшков, Н.В. Борзых,

- А.И. Бутенко // Журнал прикладной спектроскопии. - 2016. - Т. 83, № 2. - С. 323-328. - ISSN 0514-7506.
5. **Лысенко, С.А.** Экспресс-анализ гемоглобинов цельной крови методом светорассеяния / С.А. Лысенко, М.М. Кугейко // Журнал прикладной спектроскопии. - 2013. - Т. 80, № 3. - С. 432-441. - ISSN 0514-7506.
  6. **Лысенко, С.А.** Метод расчета коэффициента диффузного отражения света от глазного дна / С.А. Лысенко, М.М. Кугейко // Журнал прикладной спектроскопии. - 2016. - Т. 83, № 3. - С. 419-429. - ISSN 0514-7506.
  7. **Петрук, И.Г.** Спектрофотометрический метод дифференциации меланомы кожи человека. II. диагностические характеристики / И.Г. Петрук, А.П. Иванов, С.М. Кватернюк, В.В. Барун // Журнал прикладной спектроскопии. - 2016. - Т. 83, № 2. - С. 284-292. - ISSN 0514-7506.
  8. **Гираев, К.М.** Спектры поглощения и рассеяния света тканями желудка при патологии / К.М. Гираев, Н.А. Ашурбеков, М.А. Лахина // Журнал прикладной спектроскопии. - 2011. - Т. 78, № 1. - С. 104-113. - ISSN 0514-7506.
  9. **Башкатов, А.Н.** Оптические свойства биологических тканей брюшины в спектральном диапазоне 350–2500 нм / А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, М.Д. Козинцева, В.И. Кочубей, С.Ю. Городков, В.В. Тучин // Оптика и спектроскопия. - 2016. - Т. 120, № 1. - С. 6-14. - DOI: 10.7868/S0030403416010050.
  10. **Братченко, И.А.** Гиперспектральная визуализация патологий кожи в видимой области / И.А. Братченко, М.В. Алонова, О.О. Мякинин, А.А. Морятов, С.В. Козлов, В.П. Захаров // Компьютерная оптика. - 2016. - Т. 40, № 2. - С. 240-248. - DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-2-240-248.
  11. **Крайнов, А.Д.** Оптические свойства биотканей мыши и моделирующих их оптических фантомов / А.Д. Крайнов, А.М. Мокеева, Е.А. Сергеева, П.Д. Агрба, М.Ю. Кириллин // Оптика и спектроскопия. - 2013. - Т. 115, № 2. - С. 227-234. - DOI: 10.7868/S0030403413080138.
  12. **Johnson, T.J.** Intensity-Value Corrections for Integrating Sphere Measurements of Solid Samples Measured Behind Glass / T.J. Johnson, B.E. Bernacki, R.L. Redding, Y.-F. Su, C.S. Brauer, T.L. Myers, and E.G. Stephan // Applied Spectroscopy. - 2014. - Vol. 68(11). - P. 1224-1234. - DOI: 10.1366/13-07322.
  13. **Prahl, S.A.** Light transport in tissue [Электронный ресурс] / Ph.D. Thesis, Univ. Texas at Austin, 1988. - <http://omlc.org/~prahl/pubs/abs/prahl88.html> (дата обращения 28.07.2016)
  14. **Звекон, А.А.** Расчет оптических свойств композитов пентаэритриттетранитрат – наночастицы кобальта / А.А. Звекон, А.В. Каленский, Б.П. Адуев, М.В. Ананьева // Журнал прикладной спектроскопии. - 2015. - Т. 82, № 2. - С. 219-226. - ISSN 0514-7506.
  15. **Звекон, А.А.** Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с Френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия / А.А. Звекон, А.В. Каленский, А.П. Никитин, Б.П. Адуев // Компьютерная оптика. - 2014. - Т. 38, № 4. - С. 749-756. - ISSN 0134-2452.
  16. **Каленский, А.В.** Оптические свойства композитов на основе прозрачной матрицы и наночастиц меди / А.В. Каленский, А.А. Звекон, А.П. Никитин, Н.В. Газенаур // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2016. - Т. 59, № 2. - С. 87-94. - ISSN 0021-3411.
  17. **Каленский, А.В.** Влияние длины волны лазерного излучения на критическую плотность энергии иницирования энергетических материалов / А.В. Каленский, А.А. Звекон, М.В. Ананьева, И.Ю. Зыков, В.Г. Кригер, Б.П. Адуев // Физика горения и взрыва. - 2014. - Т. 50, № 3. - С. 98-104. - ISSN 0430-6228.
  18. **Исмару, А.** Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах / А. Исмару. - М.: Мир, 1981. - Т. 1. - 202 с.
  19. **Edjlali, E.** Analytical solution of the simplified spherical harmonics equations in spherical turbid media / E. Edjlali, Y. Bérubé-Lauzière // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 2016. - Vol. 182. - P. 112-118. - DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.025.
  20. **Machida, M.** The Green's function for the radiative transport equation in the slab geometry / M. Machida, G.Y. Panasyuk, J.C. Schotland, V.A. Markel // Journal of Physics A. - 2010. - Vol. 43(6). - P. 065402. - DOI: 10.1088/1751-8113/43/6/065402.
  21. **Адуев, Б.П.** Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Г.М. Белокуров, А.А. Звекон, А.В. Каленский, А.П. Никитин, И.Ю. Лисков // Журнал технической физики. - 2014. - Т. 84, № 9. - С. 126-131. - ISSN 0044-4642.
  22. **Panasyuk, G.Y.** Radiative transport equation in rotated reference frames / G.Y. Panasyuk, J.C. Schotland, V.A. Markel // Journal of Physics A. - 2006. - Vol. 39(1). - P. 115-137. - DOI: 10.1088/0305-4470/39/1/009.
  23. **Адуев, Б.П.** Определение оптических свойств светорассеивающих систем с помощью фотометрического шара / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, А.А. Звекон, А.П. Никитин, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров, А.В. Каленский // Приборы и техника эксперимента. - 2015. - № 6. - С. 60-66. - ISSN 0032-8162.
  24. **Bashkatov, A.N.** Optical properties of human stomach mucosa in the spectral range from 400 to 2000 nm: prognosis for gastroenterology / A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.I. Kochubey, A.A. GavriloVA, S.V. Kapralov, V.A. Grishaev, V.V. Tuchin // Medical Laser Application. - 2007. - Vol. 22. - P. 95-104. - DOI: 10.1016/j.mla.2007.07.003.
  25. **Тучин, В.В.** Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике / В.В. Тучин. - М: Физматлит, 2012. - 812 с. - ISBN: 978-5-9221-1422-6.
  26. **Башкатов, А.Н.** Оптические свойства тканей толстой кишки человека в спектральном диапазоне 350-2500 нм / А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.И. Кочубей, В.С. Рубцов, Е.А. Колесникова, В.В. Тучин // Квантовая электроника. - 2014. - Т. 44, № 8. - С. 779-784. - ISSN 1063-7818.
  27. **Bashkatov A.N.** Optical properties of skin, subcutaneous, and muscle tissues: a review / A.N. Bashkatov, E.A. Genina, V.V. Tuchin // Journal of Innovative Optical Health Sciences. - 2011. - Vol. 4, Issue 1. - P. 9-38. - DOI: 10.1142/S1793545811001319.
  28. **Shchyogolev, S.Yu.** Inverse problems of spectroturbidimetry of biological disperse systems: an overview / S.Yu. Shchyogolev // Journal of Biomedical Optics. - 1999. - Vol. 4, Issue 4. - P. 490-503. - DOI: 10.1117/1.429954.
  29. **Mourant, J.R.** Predictions and measurements of scattering and absorption over broad wavelength ranges in tissue phantoms / J.R. Mourant, T. Fuselier, J. Boyer, T.M. Johnson, I.J. Bigio // Applied Optics. - 1997. - Vol. 36, Issue 4. - P. 949-957. - DOI: 10.1364/AO.36.000949.
  30. **Schmitt, J.M.** Optical scattering properties of soft tissue: a discrete particle model / J.M. Schmitt, G. Kumar // Applied Optics. - 1998. - Vol. 37, Issue 13. - P. 2788-2797. - DOI: 10.1364/AO.37.002788.

31. **Jacques, S.L.** Fractal nature of light scattering in tissues / S.L. Jacques // Journal of Innovative Optical Health Sciences. – 2011. – Vol. 4, Issue 1. – P. 1-7. – DOI: 10.1142/S1793545811001289.
32. **Heino, J.** Anisotropic effects in highly scattering media / J Heino, S. Arridge, J. Sikora, E. Somersalo // Physical review E. – 2003. – Vol. 68. – 031908 (8 p). – DOI: 10.1103/PhysRevE.68.031908.
33. **Kapinus, E.I.** Photocatalytic activity of spectro-pure titanium dioxide: Effects of crystalline structure, specific surface area and sorption properties / E.I. Kapinus, T.A. Khalyavka, V.V. Shimanovskaya, T.I. Viktorova, V.V. Strelko // International Journal of Photoenergy. – 2003. – Vol. 5. – P. 160-166. – DOI: 10.1155/s1110662x0300028x.

### Сведения об авторах

**Нелюбина Наталья Васильевна**, 1976 года рождения, окончила Кемеровский государственный университет, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Федерального исследовательского центра угля и углехимии. Область научных интересов: спектроскопия диффузного отражения, материаловедение, наноматериалы и способы их модификации, энергетические материалы. E-mail: [irlab@mail.ru](mailto:irlab@mail.ru).

**Пидгирный Михаил Павлович**, 1993 года рождения, студент Кемеровского государственного университета, специальность «Аналитическая химия». Область научных интересов: спектральные методы анализа. E-mail: [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).

**Булгакова Ольга Николаевна**, окончила Кемеровский государственный университет, кандидат педагогических наук, доцент кафедры аналитической и неорганической химии Кемеровского государственного университета. Область научных интересов: инструментальные методы химического анализа. E-mail: [chemetod@kemsu.ru](mailto:chemetod@kemsu.ru).

**Звекон Александр Андреевич**, 1983 года рождения, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Федерального исследовательского центра угля и углехимии. Научные интересы: оптические и спектроскопические методы исследования материалов и физико-химических процессов, перенос излучения в светорассеивающих средах. E-mail: [zvekova@gmail.com](mailto:zvekova@gmail.com).

**Каленский Александр Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета. Научные интересы: математическое моделирование, экспериментальные методы спектроскопии с высоким временным разрешением и их применение для изучения быстропротекающих химических процессов. E-mail: [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).

ГРПТИ: 29.31.26

Поступила в редакцию 14 июля 2016. Окончательный вариант – 8 августа 2016.

## PECULIARITIES OF SPECTRAL MEASUREMENTS OF COLORED SUSPENSIONS IN THICK-WALLED CUVETTES

N.V. Nel'ubina<sup>1</sup>, V.P. Pidgirny<sup>2</sup>, O.N. Bulgakova<sup>2</sup>, A.A. Zvekov<sup>1</sup>, A.V. Kalenskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS,

<sup>2</sup> Kemerovo State University

### Abstract

The cuvette wall and sample thickness can significantly affect the results of spectral measurements of the suspension in a hardly predictable manner. We propose an approach to accounting for the cuvette wall thickness in the limiting case of thick walls and a thin sample layer when calculating the diffuse reflectance and transmittance using a one-dimensional radiative transport equation. The comparison with the experimental results for a model colored suspension is made. It is shown that with the cuvette wall influence taken into account it becomes possible to account for the fact that the scattered light fails to fully fit within the integrating sphere. There is good agreement between the experimental and calculated spectra provided that the scattering anisotropy factor is predetermined in a wavelength range where the pigment used does not absorb light.

**Keywords:** turbid media, chemical analysis, total internal reflection, integrating spheres, spectroscopy, and spherical harmonics.

*Citation:* Nel'ubina NV, Pidgirny VP, Bulgakova ON, Zvekov AA, Kalenskii AV. Peculiarities of spectral measurements of colored suspensions in thick-walled cuvettes. *Computer Optics* 2016; 40(4): 508-515. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-4-508-515.

*Acknowledgments:* The work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (No. 14-03-00534 A), a Russian Federation President's grant (MK-4331.2015.2) and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 3603, task 2014/64).

### References

- [1] Azharonok VV, Korochkin LS, Knyukshto VN. Influence of paper whiteness and luminescent background on visibility of security features on papers and documents. *J Appl Spectr* 2012; 79(2): 238-242. DOI: 10.1007/s10812-012-9589-z.
- [2] Skytte J, Møller F, Abildgaard O, Dahl A, Larsen R. Discriminating Yogurt Microstructure Using Diffuse Reflectance Images. *Appl Spectr* 2015; 69(9): 1096-1105.
- [3] Liu W, Liu Ch, Ma F, Lu X, Yang J, Zheng L. Online variety discrimination of rice seeds using multispectral imaging and chemometric methods. *J Appl Spectr* 2016; 82(6): 993-999. DOI: 10.1007/s10812-016-0217-1.
- [4] Yushkov AN, Borzykh NV, Butenko AI. Evaluation of Resistance of Horticultural Plants to Destabilizing Effects Based on Analysis of Leaf Reflection Spectra. *J Appl Spectr* 2016; 83(2): 302-306. DOI: 10.1007/s10812-016-0286-1.
- [5] Lisenko SA, Kugeiko MM. Rapid Analysis of Hemoglobins in Whole Blood by a Light Scattering Method. *J Appl Spectr* 2013; 80(3): 419-428. DOI: 10.1007/s10812-013-9783-7.
- [6] Lisenko SA, Kugeiko MM. Method of the diffuse reflectance coefficient of the eye bottom calculation. *J Appl Spectr* 2016; 83(3): 419-429.
- [7] Petruk VG, Ivanov AP, Kvaternyuk SM, Barunb VV. Spectrophotometric Method for Differentiation of Human Skin Melanoma. II. Diagnostic Characteristics. *J Appl Spectr* 2016; 83(2): 261-270. DOI: 10.1007/s10812-016-0279-0.
- [8] Giraev KM, Ashurbekov NA, Lakhina MA. Optical absorption and scattering spectra of pathological stomach tissues. *J Appl Spectr* 2011. 78(1): 95-102. DOI: 10.1007/s10812-011-9430-0.
- [9] Bashkatov AN, Genina EA, Kozintseva MD, Kochubei VI, Gorodkov SY, Tuchin VV. Optical properties of peritoneal biological tissues in the spectral range of 350–2500 nm. *Opt Spectr* 2016; 120(1): 1-8. DOI: 10.1134/S0030400X16010045.
- [10] Bratchenko IA, Alonova MV, Myakinin OO, Moryatov AA, Kozlov SV, Zakharov VP. Hyperspectral visualization of skin pathologies in visible region. *Computer Optics* 2016; 40(2): 240-248. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-2-240-248.
- [11] Krainov AD, Mokeeva AM, Sergeeva EA, Agrba PD, Kirillin MY. Optical properties of mouse biotissues and their optical phantoms. *Opt Spectr* 2013; 115(2): 193-200. DOI: 10.1134/S0030400X13080122
- [12] Johnson TJ, Bernacki BE, Redding RL, Su Y-F, Brauer CS, Myers TL, Stephan EG. Intensity-Value Corrections for Integrating Sphere Measurements of Solid Samples Measured Behind Glass. *Appl Spectr* 2014; 68(11): 1224-34.
- [13] Prahla SA. Light transport in tissue. Ph.D. Thesis, Univ Texas at Austin, 1988. Source: <http://omlc.org/~prahl/pubs/abs/prahl88.html>.
- [14] Zvekov AA, Kalenskii AV, Aduiev BP, Ananyeva MV. Calculation of the Optical Properties of Pentaerythritol Tetranitrate-Cobalt Nanoparticle Composites. *J Appl Spectr* 2015; 82(2): 213-220. DOI: 10.1007/s10812-015-0088-x
- [15] Zvekov AA, Kalenskii AV, Nikitin AP, Aduiev BP. Radiance distribution simulation in a transparent medium with Fresnel boundaries containing aluminum nanoparticles. *Computer Optics* 2014; 38(4): 749-756.
- [16] Zvekov AA, Kalenskii AV, Nikitin AP, Gazenaur NV. Optical Properties of Composites Based on a Transparent Matrix and Copper Nanoparticles. *Russ Phys J* 2016; 59(2): 263-272. DOI: 10.1007/s11182-016-0766-z.
- [17] Kalenskii AV, Zvekov AA, Anan'eva MV, Zikov IYu, Kriger VG, Aduiev BP. Influence of laser wavelength on the critical energy density for initiation of energetic materials. *Combust Expl Shock Waves* 2014; 50(3): 333-338. DOI: 10.1134/S0010508214030113.
- [18] Ishimaru A. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. Wiley-IEEE Press; 1 edition, 1999.
- [19] Edjlali E, Bérubé-Lauzière Y. Analytical solution of the simplified spherical harmonics equations in spherical turbid media. *J Quant Spectr Rad Transfer* 2016; 182: 112-118. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.025.
- [20] Machida M, Panasyuk GY, Schotland JC, Markel VA. The Green's function for the radiative transport equation in the slab geometry. *J Phys A* 2010; 43(6): 065402. DOI: 10.1088/1751-8113/43/6/065402.
- [21] Aduiev BP, Nurmukhametov DR, Belokurov GM, Zvekov AA, Kalenskii AV, Nikitin AP, Liskov IYu. Integrating sphere study of the optical properties of aluminum nanoparticles in tetranitropentaerythrite. *Tech Phys* 2014; 59(9): 1387-1392. DOI: 10.1134/S1063784214090023.
- [22] Panasyuk GY, Schotland JC, Markel VA. Radiative transport equation in rotated reference frames. *J Phys A* 2006; 39(1): 115-137. DOI: 10.1088/0305-4470/39/1/009.
- [23] Aduiev BP, Nurmukhametov DR, Zvekov AA, Nikitin AP, Nelyubina NV, Belokurov GM, Kalenskii AV. Determining the optical properties of light-diffusing systems using a photometric sphere. *Instr Exp Tech* 2015; 58(6): 765-770. DOI: 10.1134/S0020441215050012.
- [24] Bashkatov AN, Genina EA, Kochubei VI, Gavrilova AA, Kapralov SV, Grishaev VA, Tuchin VV. Optical properties of human stomach mucosa in the spectral range from 400 to 2000 nm: prognosis for gastroenterology. *Med Laser Appl* 2007; 22: 95-104. DOI: 10.1016/j.mla.2007.07.003.
- [25] Tuchin V. *Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*. SPIE Press Monograph Vol. PM166; 2 Edition, 2007.
- [26] Bashkatov AN, Genina EA, Kochubei VI, Rubtsov VS, Kolesnikova EA, Tuchin VV. Optical properties of human colon tissues in the 350 – 2500 nm spectral range. *Quantum Electronics* 2014; 44(8): 779-784. DOI: 10.1070/QE2014v044n08ABEH015613.
- [27] Bashkatov AN., Genina EA., Tuchin VV. Optical properties of skin, subcutaneous, and muscle tissues: a review. *J Innovat Opt Health Sci* 2011; 4(1): 9-38. DOI: 10.1142/S1793545811001319.

- [28] Shchyogolev SYu. Inverse problems of spectroturbidimetry of biological disperse systems: An overview. *J Biomed Opt* 1999; 4(4): 490-503. DOI: 10.1117/1.429954.
- [29] Mourant JR, Fuselier T, Boyer J, Johnson TM, Bigio IJ. Predictions and measurements of scattering and absorption over broad wavelength ranges in tissue phantoms. *Appl Opt* 1997; 36(4): 949-957. DOI: 10.1364/AO.36.000949.
- [30] Schmitt JM, Kumar G. Optical scattering properties of soft tissue: a discrete particle model. *Appl Opt* 1998; 37(13): 2788-2797. DOI: 10.1364/AO.37.002788.
- [31] Jacques SL. Fractal nature of light scattering in tissues. *J Innovat Opt Health Sci* 2011; 4(1): 1-7. DOI: 10.1142/S1793545811001289.
- [32] Heino J, Arridge S, Sikora J, Somersalo E. Anisotropic effects in highly scattering media. *Phys Rev E* 2003; 68: 031908. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.031908.
- [33] Kapinus EI, Khalyavka TA, Shimanovskaya VV, Viktorova TI, Strelko VV. Photocatalytic activity of spectro-pure titanium dioxide: Effects of crystalline structure, specific surface area and sorption properties. *Int J Photoenergy* 2003; 5: 160-166.

---

#### *Authors' information*

**Natalia Vasil'evna Nel'ubina**, PhD in Chemistry, research fellow at the Energetic Compounds and Nanocomposites laboratory of Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS. Research interests are diffuse reflectance spectroscopy, material science, nanomaterials and their modification, energetic materials. E-mail: [irlab@mail.ru](mailto:irlab@mail.ru).

**Mihail Pavlovich Pidgirny**, student of the Kemerovo State University, specialty Analytical Chemistry. Research interests concern on spectral analysis methods. E-mail: [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).

**Olga Nikolaevna Bulgakova**, PhD in Pedagogics, assistant professor at the Analytical and Inorganic Chemistry department of Kemerovo State University. Research interests include instrumental analysis methods. E-mail: [chemetod@kemsu.ru](mailto:chemetod@kemsu.ru).

**Alexander Andreevich Zvekov**, PhD in Physics and Math, research fellow at the Energetic Compounds and Nanocomposites laboratory of Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS. Research interests are optical and spectral methods research into of materials and physical and chemical processes, radiative transport in turbid media. E-mail: [zvekova@gmail.com](mailto:zvekova@gmail.com).

**Alexander Vasil'evich Kalenskii**, PhD in Physics and Math (Dr. of Science), professor of Solid State Chemistry department of Kemerovo State University. Research interests are math simulations, experimental approaches of fast spectroscopy and their application to the research into chemical processes. E-mail: [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).

---

*Received July 14, 2016. The final version – August 8, 2016.*

---