

УДК 53.082.539; 535.343

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Д.Г. Фатхуллина^а, Е.В. Жукова^а, Н.Б. Маргарянц^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: Ldinka113@rambler.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.03.16, принята к печати 21.03.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-416-421

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Фатхуллина Д.Г., Жукова Е.В., Маргарянц Н.Б. Исследование слоя красителя методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 3. С. 416–421. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-416-421

Аннотация

Предмет исследования. Приведены результаты исследования распределения по толщине слоя красителя, нанесенного на поверхность стекла. Объектом исследования выбран краситель оранжевого цвета, который используется в качестве красящего пигмента в пишущем инструменте (текстовыделителе). **Метод.** Исследования выполнены методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. В эксперименте использована установка, собранная на базе монохроматора МДР-204. Особенность измерительной схемы состоит в применении в качестве приемника излучения камеры высокого разрешения и сохранении информации в виде пакета изображений. Исследования позволили получить экспериментальные данные в виде массива спектров нарушенного полного внутреннего отражения красителя для изучаемой поверхности слоя в заданном спектральном диапазоне.

Основные результаты. Выполнена оценка толщины слоя красителя, что позволило визуализировать ее распределение по поверхности, используя возможности трехмерного моделирования. Толщина слоя красителя не превышает 0,12 мкм, среднее арифметическое значение толщины составило 0,06 мкм. В распределении красителя наблюдаются локальные области, для которых толщина слоя максимальна (0,07–0,12 мкм), и участки, где толщина слоя не превышает 0,03 мкм. Изменение толщины слоя красителя между локальными участками происходит плавно.

Практическая значимость. Предложенная измерительная схема, последовательность регистрации и обработки экспериментальных данных могут быть использованы для изучения распределения красящего вещества по толщине в пределах поверхностного слоя других материалов, например, для анализа надписей, выполненных чернилами на бумажных носителях, в целях их идентификации в таких областях науки, как криминалистика, искусствоведение.

Ключевые слова

спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), краситель, камера высокого разрешения, призма Дове, поверхность

Благодарности

Авторы выражают признательность д.т.н., профессору И.П. Гурову за всестороннее обсуждение результатов исследований и поддержку научной экспериментальной инициативы.

STUDY OF INK LAYER BY METHOD OF ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE SPECTROSCOPY

D.G. Fatkhullina^а, E.V. Zhukova^а, N.B. Margaryants^а

^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: Ldinka113@rambler.ru

Article info

Received 01.03.16, accepted 21.03.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-416-421

Article in Russian

For citation: Fatkhullina D.G., Zhukova E.V., Margaryants N.B. Study of ink layer by method of attenuated total reflectance spectroscopy. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 416–421. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-416-421

Abstract

Subject of Research. Research results of thickness distribution of an ink layer smeared on a glass surface are presented. The orange ink which is used as a coloring pigment in writing instrument (highlighter) is selected as an object of study. **Method.** Researches were carried out by the method of attenuated total reflectance (ATR) spectroscopy. The spectral setup fitted up on the basis of monochromator MDR-204 was used in the experiment. The peculiarity of the measurement scheme is the

application of high-resolution camera as a radiation detector and information storage as an images package. Researches allowed receiving experimental data in the form of ink ATR spectra array for studied areas of layer surface in a given spectral range. **Main Results.** The estimation of ink layer thickness was done, that gives the possibility to visualize its distribution over the surface using three-dimensional modeling capabilities. The thickness of the ink layer is not more than 0.12 microns and arithmetic mean of the thickness is 0.06 microns. The local areas are observed in an ink distribution, they have a maximum layer thickness (0.07-0.12 microns) or areas with the ink thickness less than 0.03 microns. Variation of the ink layer thickness between the local areas is smooth. **Practical Relevance.** The proposed measuring scheme, the sequence of registration and processing of experimental data can be used to study ink distribution within the thickness of a surface layer of other materials, for example, in analysis of signs performed by an ink on paper medium in order to identify them in such areas of science as forensic science and study of art.

Keywords

attenuated total reflectance (ATR) spectroscopy, ink, high resolution camera, Dove prism, surface

Acknowledgements

The authors thank I.P. Gurov, D.Sc., Professor, for a comprehensive discussion of findings and espousal of scientific experimental initiative.

Введение

Для исследования поверхностного слоя бумаги широко используется метод оптической когерентной микроскопии [1]. Данным методом можно изучать распределение посторонних веществ на бумажном листе и особенности проникновения красящих веществ в приповерхностную область. В этом случае наиболее полезны исследования микроструктуры бумаги в области ее контакта с красителями, например, при изучении текстовых надписей в криминалистической диагностике документов.

Присутствие на поверхности бумаги слоя красителя, обладающего поглощающими свойствами, влияет на глубину проникновения зондирующего излучения при регистрации томограммы и сказывается на качестве получаемого изображения. Для выбора источника излучения и диапазона длин волн, в котором выполняется диагностика документов, необходимо знать не только спектральные характеристики исследуемого красителя, но и иметь априорную информацию о его толщине.

Исследования поверхностных свойств материалов и тонких пленок традиционно выполняется методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который позволяет как изучать оптические свойства веществ, так и оценивать толщину поверхностных покрытий и тонких пленок [2]. Метод успешно используется в прикладных исследованиях технических материалов и биологических сред, например, при анализе химических реакций в биотканях *in vivo* [3–10]. Примеры изучения красителей методом спектроскопии НПВО обсуждаются в работе [11], в которой проведены результаты идентификации отдельных компонентов минеральных красок в послойной живописи племени Майя. В работе [12] показаны возможности метода для определения характеристик высокопрочных красок, используемых для формирования технологических и защитных покрытий.

Ранее были проведены эксперименты по изучению спектральных свойств красителей, используемых в пишущих инструментах. Особенность данных объектов заключается в том, что красители представляют собой многокомпонентные химические смеси, поэтому для описания их оптических свойств целесообразно использовать эффективные значения оптических постоянных, такие как эффективный показатель преломления $n_{эф}$ и эффективный показатель поглощения $k_{эф}$.

В эксперименте были изучены несколько типов красителей, близких по цвету, различных по своему химическому, компонентному составу и фирме производителя. Были изучены красители следующих типов пишущих инструментов: текстовыделителей, чернил для перьевых ручек на водной основе и паст шариковых ручек различных производителей. Объекты были исследованы на установке, когда для регистрации спектров НПВО был применен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в качестве приемника. С результатами можно ознакомиться в работе [13].

Спектры эффективных оптических постоянных красителей могут быть использованы в прикладных исследованиях для оценки толщины слоя надписи, а также при компьютерном моделировании в изучении физических процессов, сопровождающих взаимодействие излучения с многослойными структурами, к которым можно отнести надписи на бумажных документах.

В настоящей работе представлены результаты исследования красителя также методом спектроскопии НПВО, но ФЭУ был заменен на камеру высокого разрешения. Это позволило не только получить спектры НПВО, но и визуализировать распределение красителя на изучаемой поверхности и оценить толщину слоя на локальных участках.

Описание оптической установки

На рис. 1 приведена принципиальная схема экспериментальной установки. Излучение от источника 1 (галогенная лампа КГМ 12-20 с мощностью 20 Вт) с помощью собирающей линзы 2 фокусируется на входной щели монохроматора 3 (МДР-204). Линза 4 предназначена для формирования параллельного пучка, который направлен на входную грань измерительного элемента НПВО 5, выполненного в виде стеклянной призмы Дове. Угол при основании призмы составляет $\alpha = 45^\circ$, показатель преломления мате-

риала равен $n_1 = 1,52$. Угол падения излучения на рабочую грань призмы равен $\theta = 72^\circ$. Зондирующее излучение отражается от рабочей грани элемента НПВО и, выйдя через боковую грань призмы, собирающей линзой 6, фокусируется на светочувствительной матрице видеокамеры 7. Приемником излучения служит цветная мегапиксельная телевизионная камера высокого разрешения VEC-135, светочувствительным элементом которой является КМОП-матрица OV9620 производства фирмы OmniVision [14]. Использование видеокамеры с интерфейсом USB 2.0 позволяет осуществлять регистрацию большого объема информации, сохраненной в виде пакета изображений для дальнейшей количественной обработки. Призма Дове была ориентирована рабочей гранью вверх, чтобы обеспечить оптический контакт между исследуемым красителем 8 и поверхностью стекла. Выбранный вариант ориентации призмы удобен для нанесения красителя и наблюдения за ним в ходе эксперимента. Для измерения спектров в *s*- и *p*- поляризованном свете дополнительно используется поляризатор 9.

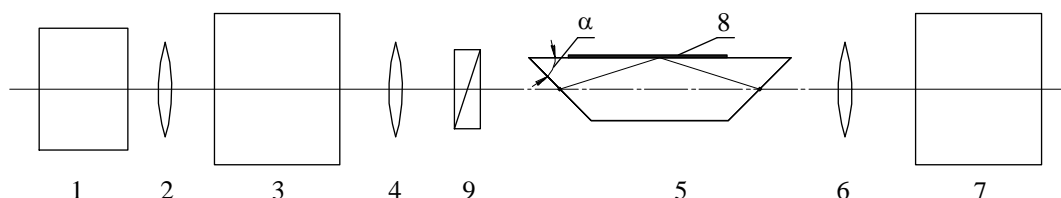


Рис. 1. Схема оптической установки: 1 – источник излучения; 2, 4, 6 – собирающие линзы; 3 – монохроматор МДР-204; 5 – измерительный элемент НПВО; 7 – камера высокого разрешения VEC-135; 8 – исследуемый объект; 9 – поляризатор

Управление спектральной установкой осуществляется специальной разработанной компьютерной программой, которая позволяет организовать процесс регистрации спектров НПВО при помощи видеокамеры, а также сохранить полученные изображения в формате с расширением BMP. Размещение камеры в оптической схеме дает возможность регистрировать изображения рабочей грани измерительной ячейки НПВО на определенной длине волны, благодаря этому стало возможным получение пакета кадров в заданном диапазоне длин волн для выбранного шага сканирования. Совместная математическая обработка пакета изображений позволяет как рассчитать массив спектров НПВО красителя, так и выполнить количественную обработку данных, включая оценку толщины слоя красителя.

Методика измерений

Измерения спектров НПВО красителя проводились в диапазоне 0,4–0,65 мкм с шагом сканирования в 1 нм. Разрешение сохраненных изображений составило 1280×1024 пикселей.

В ходе эксперимента призма НПВО не меняла своего месторасположения, что позволило минимизировать погрешности измерений. Сначала регистрация пакета изображений в выбранном диапазоне длин волн выполнялась в естественном и поляризованном свете в условиях, когда на поверхности рабочей грани измерительной ячейки отсутствовал краситель. Затем на поверхность элемента НПВО с помощью вспомогательных приспособлений наносился очень тонким слоем объект исследования. Далее выполнялась повторная регистрация пакета изображений.

Записанные изображения поверхности несут в себе информацию о величине потока излучения, прошедшего через оптическую схему, и определяются отражающими свойствами на границе призма–воздух или призма–краситель. Исходя из этого, совместная математическая обработка двух пакетов изображений, регистрируемых для случаев отсутствия и присутствия красителя на поверхности рабочей грани измерительной призмы, позволяет рассчитать спектры коэффициентов отражения, измеряемых в условиях НПВО для каждого пикселя в естественном и поляризованном свете.

Обработка данных и анализ результатов

Сравнение спектров НПВО красителя, когда измерения выполнялись с использованием в качестве приемника ФЭУ и камеры, показало совпадение спектральных областей поглощения. При использовании камеры интенсивность полос поглощения красителя на локальном участке поверхности определяется конкретной толщиной слоя, в то время как при использовании традиционной схемы измерения регистрация спектров НПВО выполняется интегрально по всей поверхности. Результаты сравнения представлены в работе [15].

На базе значений эффективных оптических постоянных для данного красителя, описанные в работе [13], было выполнено исследование распределения толщины слоя красителя по поверхности. Для этого использовались пакеты изображений, когда измерения спектров проводились в поляризованном свете.

Известно, что для перпендикулярно-поляризованного излучения коэффициент отражения, измеренный в условиях НПВО, равен

$$R_s = 1 - ad_s, \quad (1)$$

где d_s – эффективная толщина слоя красителя, а α – коэффициент поглощения, который в данном случае равен

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa_{\text{эф}}}{\lambda}, \quad (2)$$

где $\kappa_{\text{эф}}$ – эффективный показатель поглощения красителя, λ – длина волны.

Для модели тонкой пленки эффективная толщина слоя определяется формулой

$$d_s = \frac{4n_{21}d \cos \theta}{(1 - n_{31}^2)}, \quad (3)$$

где $n_{21} = n_{2\text{эф}}/n_1$, $n_{31} = n_3/n_1$ [2]; n_1 – показатель преломления призмы ($n_1 = 1,52$); $n_{2\text{эф}}$ – эффективный показатель преломления исследуемого образца (определен в работе [13]); n_3 – показатель преломления воздуха ($n_3 = 1$); d – толщина слоя красителя; θ – угол падения излучения на рабочую грань элемента НПВО ($\theta = 72^\circ$).

Из уравнений (1)–(3) следует, что толщину слоя d можно оценить по формуле

$$d = (1 - R_s) \frac{\lambda}{4\pi\kappa_{\text{эф}}} \frac{n_1 (1 - (n_3/n_1)^2)}{4n_{2\text{эф}} \cos \theta}. \quad (4)$$

Для быстрого расчета толщины слоя красителя по формуле (4) была разработана специальная программа в среде Mathcad, которая позволила выполнить совместную обработку двух пакетов изображений и представить результаты расчета d в виде двумерной матрицы размером 1280×1024 значений толщины слоя. Визуализация данных выполнена с использованием построения трехмерной поверхности, соответствующей толщине слоя красителя, на длине волны, равной 495 нм.

На рис. 2 приведено распределение толщины оранжевого красителя в пределах анализируемой площади на поверхности рабочей грани элемента НПВО.

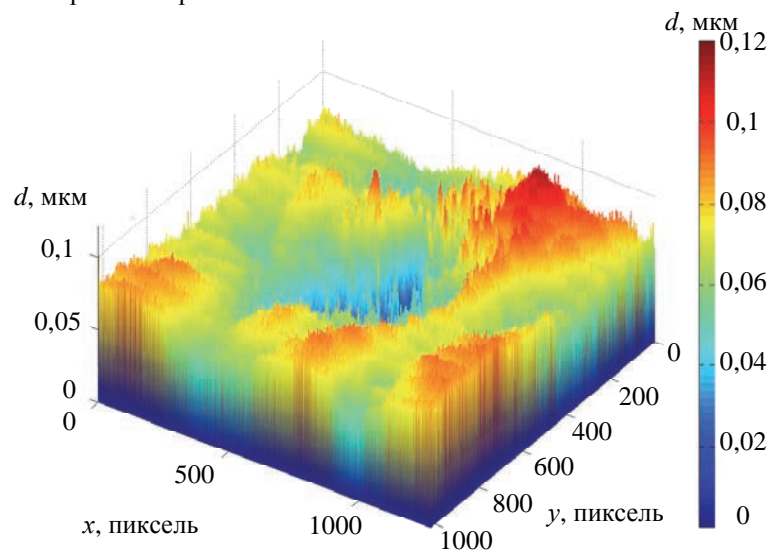


Рис. 2. Трехмерная визуализация толщины слоя оранжевого красителя на поверхности.
Размер пикселя – 19 мкм

Статистический анализ, основанный на построении гистограммы распределения оценки толщины по поверхности, показал, что максимальное рассчитанное значение составило 0,12 мкм, среднее арифметическое значение толщины – 0,06 мкм, а величина среднеквадратического отклонения – 0,02 мкм. При измерении спектров НПВО интегрально по поверхности с применением ФЭУ в качестве приемника толщина слоя красителя, нанесенного на рабочую грань призмы, составила 0,07 мкм. Сравнение значений толщин демонстрирует возможность применения камеры для регистрации спектров с целью последующего определения толщины слоя красителя на локальных участках поверхности.

На рис. 3 для сравнения показано сохраненное камерой изображение поверхности (рис. 3, а) и рассчитанное распределение толщины (рис. 3, б) на длине волны $\lambda = 495$ нм.

Наблюдается аналогия между двумя представленными изображениями (рис. 3). Неравномерность в распределении красителя на поверхности призмы обусловлена взаимодействием красителя с поверхностью стеклянной грани.

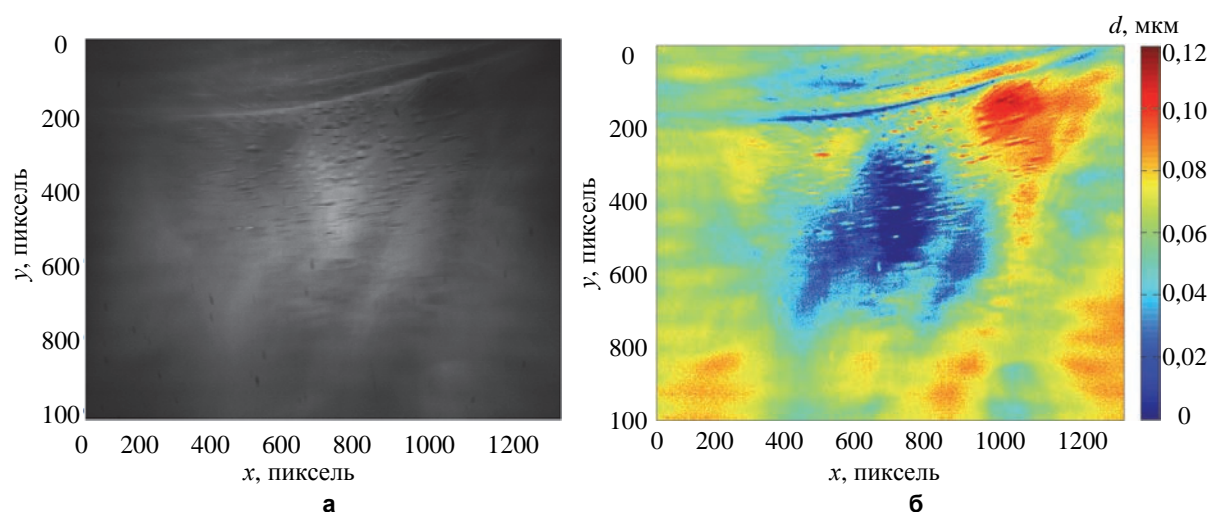


Рис. 3. Вид поверхности призмы с нанесенным оранжевым красителем (а); характер распределения толщины слоя красителя, построенный по результатам расчетов (б). Размер пикселя – 19 мкм

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования продемонстрировали возможность применения камеры высокого разрешения в качестве приемника при регистрации спектров нарушенного полного внутреннего отражения тонких слоев красителя. Особенность предложенной методики предполагает совместную обработку пакетов изображений, что требует использования специального программного обеспечения как на стадии записи пакетов изображений, так и на этапе количественной обработки массива спектров.

Рассмотренная методика записи в поляризованном свете спектров нарушенного полного внутреннего отражения красителя, расположенного на поверхности измерительной ячейки, позволила визуализировать его распределение по поверхности, выполнить оценку толщины слоя красителя на основе количественной обработки массива спектров.

Представление данных в виде трехмерной модели наиболее удобно для анализа распределения красителя на локальных участках и может быть рекомендовано для практического применения, например, для выявления областей с максимальной толщиной слоя красителя.

Результаты последующих исследований рукописных надписей, выполненных чернилами на офисной, матовой и глянцевой образцах бумаги, подтвердили возможность применения данной измерительной схемы для визуализации распределения красителя на поверхности бумаги и оценки его толщины [16].

Полученная в ходе эксперимента информация может быть полезна для исследований образцов методом оптической когерентной микроскопии в таких областях, как криминалистика, в изучении старинных рукописных документов, в познании технологий создания и реставрации предметов искусства.

References

- Gurov I.P., Zhukova E.V., Margaryants N.B. Investigation of materials internal microstructure by optical coherence microscopy with a tunable wavelength. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2012, no. 3(79), pp. 40–45. (In Russian)
- Harrick N.J. *Internal Reflection Spectroscopy*. NY, Interscience Publ., 1967, 327 p.
- Hawkins S.A., Park B., Poole G.H., Gottwald T., Windham W.R., Lawrence K.C. Detection of citrus Huanglongbing by Fourier transform infrared–attenuated total reflection spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2010, vol. 64, no. 1, pp. 100–103.
- Barbosa-García O., Ornelas-Soto N., Meneses-Nava M.A., Ramos-Ortiz G., Maldonado J.L., Pichardo-Molina J.L. Analysis of tequila extracts by solid phase extraction combined with ATR-FTIR spectroscopy. *Applied Industrial Optics: Spectroscopy, Imaging and Metrology*. Tuscon, USA, 2010. doi: 10.1364/AIO.2010.ATuC5
- Scherzer T. Depth profiling of the degree of cure during the photopolymerization of acrylates studied by real-time FT-IR attenuated total reflection spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2002, vol. 56, no. 11, pp. 1403–1412. doi: 10.1366/00037020260377698
- Diessel E., Willmann S., Kamphaus P., Kurte R., Damm U., Heise H.M. Glucose quantification in dried-down nanoliter samples using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2004, vol. 58, no. 4, pp. 442–450. doi: 10.1366/000370204773580293

7. Eikje N.S., Sota T., Aizawa K. Cutaneous approach towards clinical and pathophysiological aspects of hyperglycemia by ATR FTIR spectroscopy. *Proceedings of SPIE – Progress in Biomedical Optics and Imaging*, 2007, vol. 6628, art. 66281M. doi: 10.1117/12.728430.
8. Gao Z., Bremer P.J., Barker M.F., Tan E.W., McQuillan A.J. Adhesive secretions of live mussels observed in situ by attenuated total reflection–infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2007, vol. 61, no. 1, pp. 55–59. doi: 10.1366/000370207779701398
9. Gulley-Stahl H.J., Bledsoe S.B., Evan A.P., Sommer A.J. The advantages of an attenuated total internal reflection infrared microspectroscopic imaging approach for kidney biopsy analysis. *Applied Spectroscopy*, 2010, vol. 64, no. 1, pp. 15–22. doi: 10.1366/000370210792966161.
10. Kazarian S.G., Chan K.L.A. Micro- and macro- attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging. *Applied Spectroscopy*, 2010, vol. 64, no. 5, pp. 135A-152A. doi: 10.1366/000370210791211673
11. Goodall R.A., Hall J., Sharer R.J., Traxler L., Rintoul L., Fredericks P.M. Micro-attenuated total reflection spectral imaging in archaeology: application to Maya paint and plaster wall decorations. *Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 62, no. 1, pp. 10–16. doi: 10.1366/000370208783412627
12. Lee K.A., Rich D.C. Visible attenuated total reflection (ATR): a new technique for high-strength pigment analyses. *Applied Spectroscopy*, 2011, vol. 65, no. 3, pp. 326–333. doi: 10.1366/10-06111.
13. Fatkhullina D., Zhukova E. Study of ink optical properties by ATR spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, 2013, vol. 1537, pp. 205–211. doi: 10.1063/1.4809713
14. *Color High-Resolution Megapixel TV-Camera in Internal Shell. Model VEC-135*. Available at: http://www.evs.ru/d_sheet/VEC-135.pdf (accessed 22.03.2016).
15. Fatkhullina D.G. Investigation of the optical properties of the dye by spectroscopy of frustrated total internal reflection. *Annotirovannyi Sbornik Nauchno-Issledovatel'skikh Vypusknykh Kvalifikatsionnykh Rabot Magistrov 2013 Universiteta ITMO* [Collection of Research and Development Master's Dissertations of ITMO University]. St. Petersburg, 2013, pp. 320–323. (In Russian)
16. Fatkhullina D.G., Zhukova E.V., Margaryants N.B. Research of dye distribution heterogeneity in the surface layer of paper by FTIR spectroscopy. *Proc. IX Int. Conf. on Optics 2015*. St. Petersburg, 2013, pp. 681–682.

Фатхуллина Дина Габбасовна	–	аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Ldinka113@rambler.ru
Жукова Екатерина Владимировна	–	кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zhukova-ifmo@mail.ru
Маргарянц Никита Борисович	–	кандидат технических наук, старший преподаватель, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, fosp@grv.ifmo.ru
Dina G. Fatkhullina	–	postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Ldinka113@rambler.ru
Ekaterina V. Zhukova	–	PhD, Associate professor, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zhukova-ifmo@mail.ru
Nikita B. Margaryants	–	PhD, senior lecturer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, fosp@grv.ifmo.ru