

# Obstojnost črnih v vodnih fantomih za uporabo z difuzno reflektančno spektroskopijo

Blaž Cugmas, Peter Naglič

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana, Slovenija  
E-pošta: [blaz.cugmas@fe.uni-lj.si](mailto:blaz.cugmas@fe.uni-lj.si)

**Povzetek.** Z difuzno reflektančno spektroskopijo (DRS) lahko na preprost način analiziramo biološke vzorce, ki jih v bazičnih raziskavah zaradi večje dostopnosti in obstojnosti pogosto zamenjamo s fantomi. Ti so sestavljeni iz različnih kombinacij absorberjev in sipalcev, s katerimi zagotovimo ujemanje optičnih lastnosti fantomov z optičnimi lastnostmi proučevanih vzorcev. Vsakodnevne izkušnje kažejo, da so nekateri pogosto uporabljeni absorberji (npr. molekularni absorberji v črnilih) slabo obstojni. Zato smo v naši študiji spremljali absorbanco črnih v odvisnosti od časa izpostavljenosti sončni svetlobi. Ugotovili smo, da so absorberji v črnilih različno občutljivi na sončno svetlobo. Nekaterim se namreč absorbanca med poskusom ni spremenila, nasprotno pa je najbolj neobstoju črnilu, ki je bilo izpostavljeno neposredni sončni svetlobi, absorbanca v dveh mesecih padla za 80 odstotkov. Na obstojnost molekularnih črnih očitno vplivajo drugi dejavniki, saj se je nekaterim črnilom absorbanca po razredčitvi zmanjšala ne glede na čas hranjenja fantoma in izpostavljenosti sončni svetlobi. Verjetno so za pojav odgovorne pH-vrednosti, ki nastanejo ob dodajanju vode in sipalcev, ki lahko vodijo do konformacijskih sprememb molekul črnila. Zato je pomembno, da pred izgradnjo fantoma preverimo, kako obstojni so absorberji črnih zaradi izpostavljenosti sončni svetlobi in drugim vplivom (npr. pH).

**Ključne besede:** difuzna reflektančna spektroskopija, fantomi, absorpcija, prepustnost, črnila

## 1 UVOD

### Durability of ink absorbers in water-based phantoms for diffuse reflectance spectroscopy

Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) is often used to analyze the biological samples. In order to characterize the experimental setup system and the measurement analysis method, the biomedical samples are normally replaced by more accessible and durable optical phantoms comprising different absorbers and scatterers that guarantee similar optical properties between the samples and phantoms. However, durability of the phantoms is still limited, especially due to the molecular dye absorbers (commonly found in the fountain pen inks) which can fade in the sunlight. Therefore, we quantified durability of the ink absorbers in the water phantoms with respect to the sunlight exposure and storage time. The results show that the ink absorbers are differently susceptible to the sunlight. Absorbance of the most durable ink does not change during two months. In contrast, the most sensitive ink exhibits an 80 % absorbance drop under a direct sunlight. What is more, there is a decrease in the absorbance even when the absorbers are not exposed to the light. It is likely that durability of some inks is affected by other environmental factors such as the pH values which can result in conformation changes. Therefore, it is crucial to analyze susceptibility of the ink absorbers to the sunlight and other environmental factors before utilizing them in optical phantoms fabrication.

**Keywords:** diffuse reflectance spectroscopy, phantoms, absorbance, ink

Z difuzno reflektančno spektroskopijo (DRS, ang. diffuse reflectance spectroscopy) analiziramo svetlobo, ki se izseva iz sipajočega medija, osvetljenega s širokospektralnim svetilom. Narava širjenja svetlobe v sipajočem mediju je odvisna od njegovih kemijskih in morfoloških lastnosti, zato se v izsevani svetlobi nahaja informacija o sestavi opazovanega vzorca. Posledično lahko z DRS-jem neinvazivno ocenjujemo lastnosti vzorcev na področju biomedicine [1], živilske industrije [2], farmacije [3] in kmetijstva [4].

V biomedicini so vzorci povečini človeška in živalska tkiva, ki jim s posebnimi metodami določamo optične lastnosti [5]. Najpogosteje uporabljeni optični lastnosti tkiv sta koeficienta absorpcije ( $\mu_a$ ) in sipanja ( $\mu_s$ ), pri čemer  $\mu_a \cdot ds$  in  $\mu_s \cdot ds$  predstavljata verjetnosti, da se foton v infinitezimalni razdalji  $ds$  bodisi absorbira ali siplje. Obratni vrednosti koeficientov sta povprečni prosti poti za dogodek absorpcije  $1/\mu_a$  ali sipanja  $1/\mu_s$ . Namesto koeficienta sipanja v spektroskopiji po navadi merimo zmanjšani koeficient sipanja  $\mu'_s = \mu_s(1 - g)$ , kjer je  $g$  faktor anizotropije. Vrednost faktorja anizotropije v tkivih znaša 0,7 in 0,99, kar kaže na prevladujoče sipanje v smeri vpadne svetlobe (ang. *forward scattering*).

Čeprav velja DRS za neinvazivno metodo, je na področju humane in veterinarske medicine izvajanje poskusov *in vivo* velikokrat neprimerno zaradi etičnih in moralnih razlogov. Temu se lahko izognemo, če človeška in živalska tkiva nadomestimo z lažje dostopnimi vzorci (t.i. fantomi), ki imajo podobne lastnosti kot proučevana tkiva. Po navadi se fantomi uporabljajo (1) za bazična testiranja nove optične tehnike, (2) za optimizacijo razmerja signal-šum, (3) za ocenjevanje ponovljivosti tehnike in (4) za primerjavo različnih tehnik med seboj [6].

Želimo si, da bi bile lastnosti fantomov identične proučevanemu biološkemu tkivu, a tega v praksi ni mogoče doseči. Po navadi od fantomov zahtevamo vsaj podobne koeficiente absorpcije in sipanja, kar lahko na primer dosežemo z uporabo sorodnih živalskih tkiv, ki jih kupimo v mesnici. Ta tkiva nato uporabimo pri poskusih *ex vivo*. Seveda je pri tem treba paziti na ustrezno shranjevanje fantomov, saj to vpliva na njihove optične lastnosti [7]. Dodatna slabost takega pristopa je, da fantomom ne moremo nadzorovati ali jim spreminjati optičnih lastnosti. To težavo odpravimo z uporabo sintetičnih fantomov, ki imajo znan koeficient absorpcije in sipanja. Za absorberje (tj. snovi z visokim  $\mu_a$  in zanemarljivim  $\mu_s$ ) se največkrat uporabljajo črnila (ang. molecular dye inks, India inks) in hemoglobin, za sipalce (tj. snovi z visokim  $\mu_s$  in zanemarljivim  $\mu_a$ ) pa lipidi, polistirenske sfere in titanijev dioksid [6]. Mešamo jih v vodo, želatino ali silikon, ciljne optične lastnosti pa zlahka dosegamo z ustreznimi kombinacijami in koncentracijami posameznih komponent.

V nedavni študiji smo pokazali, da je treba poleg optičnih lastnosti pri pripravi fantomov upoštevati tudi njihove mehanske lastnosti [8]. Te namreč določajo dinamiko kontaktnega pritiska, ki ga prek optične sonde na tkivo aplicira operater. Menimo, da bi idealen fantom moral poleg optičnih posnemati tudi mehanske lastnosti biološkega tkiva. Pri pripravi fantomov se prav tako soočamo z vprašanjem, kakšna je njihova obstojnost v daljšem časovnem obdobju. Glede na izkušnje vemo, da od fantomov, ki vsebujejo organske snovi, kot so lipidi [9] in hemoglobin, ne moremo pričakovati dolge obstojnosti. Nasprotno pa je pri anorganskih snoveh (npr.  $\text{TiO}_2$ ) obstojnost daljša.

V literaturi ni veliko študij, ki bi kvantitativno vrednotile obstojnost pogosto uporabljenih absorberjev in sipalcev. Ninni idr. [10] so merili razlike v koeficientih absorpcije črnih »India ink« iz različnih proizvodnih serij. Ugotovili so, da je koeficient absorpcije črnila zelo variabilen pri istem in tudi med različnimi proizvajalci. Dodatno so avtorji merili obstojnost črnila. Izkazalo se je, da so spremembe v 275 dneh znotraj 2,4 %. Isti avtorji so podobno študijo opravili tudi na emulziji Intralipid® [9]. Ugotovili so, da emulzija več let ne spremeni koeficienta sipanja, kar jo naredi izjemno praktično za izdelavo ponovljivih fantomov.

Zaradi pomanjkanja študij o obstojnosti absorberjev smo izvedli poskus, ki je trajal dva meseca. Ta je simuliral rutinsko laboratorijsko merjenje optičnih lastnosti vzorcev z DRS-jem. Pri tem se pogosto sprašujemo, kako in kje hraniti fantome v času meritev, da bodo v daljšem časovnem obdobju ohranili optične lastnosti. Osredotočili smo se na črnila za nalivna peresa, ki so poceni in dostopna. V nasprotju s črnili »India ink« črnila za nalivna peresa vsebujejo zgolj molekularne absorberje, s čimer je njihova komponenta sipanja zanemarljiva, kar prek prepustnosti omogoča preprosto meritev absorpcijskega koeficienta. Kot smo omenili, ni znano, kako se  $\mu_a$  spreminja s časom glede na različne vplive iz okolice. Če iščemo vzporednice z barvili za tiskalnike [11], lahko sklepamo, da tudi na proučevana črnila vplivajo svetloba, ozon, voda in toplota. V študiji smo preverili, kako se učinkovitost absorberjev v različnih črnilih spreminja v odvisnosti od časa in mesta hrambe fantomov.

## 2 MATERIALI IN METODE

### 2.1 Črnila

Uporabili smo absorberje v devetih črnilih petih različnih proizvajalcev:

1. rdeče (Pelikan 4001, 78-09, Brilliant Red),
2. modro (Pelikan 4001, 78-04, Royal Blue),
3. črno (Online 17016, Black),
4. zeleno (Live Line, Zelena),
5. rdeče (Live Line, Rdeča),
6. črno (Live Line, Črna),
7. črno (M&M 698701),
8. modro (Brause 97202),
9. rdeče (Brause 97208) črnilo.

Vsako črnilo smo pripravili v vodni raztopini (s prečiščeno oz. deionizirano vodo) v dveh različnih koncentracijah, s čimer smo skupaj dobili 18 vzorcev absorberjev z vrednostmi  $\mu_a$  med 0,2 in 1,5  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2 Merilna oprema

Pripravljenim raztopinam smo merili prepustnost v vidnem območju valovnih dolžin med 400 in 900 nm. Svetlobo, ki jo je zagotavljala širokospektralna halogenska luč (AvaLight-Hal LS, Avantes, Nizozemska), smo prek optičnega vlakna dovajali v merilni nastavek za kivete (CUV-UV/VIS-ACC-0504013, Avantes). Pri meritvah smo uporabljali 1 cm široke kivete (PMMA, 2,5 ml, 7591-05, Brand GmbH, Nemčija). Prepuščeno svetlobo smo nato zajeli s spektrometrom AvaSpec-2048-TEC-TF (Avantes). Obsevanost fantomov z umetno svetlobo smo izmerili s spektrometrom Jeti Specbos 1200 (JETI Technische Instrumente GmbH, Nemčija).

### 2.3 Meritve

Najprej smo vsem 18 raztopinam izmerili prepustnost (tj. skupina Tema ob času  $t_0$ ). Nato smo vsak vzorec absorberjev razdelili na tri dele in jih ločeno shranili v

nepredušno zaprte plastične epruvete. Tako smo dobili tri enake skupine po 18 vzorcev. Prvo skupino epruвет smo hranili v temi (kontrolna skupina Tema), drugo v sobi z okni, a zunaj dosega neposredne sončne svetlobe (skupina Soba), tretjo pa na okenski polici v sobi in na neposrednem dosegu sončne svetlobe (skupina Sonce). Glede na meritve Agencije Republike Slovenije za okolje (ARSO) [12], je skupna prejeta sončna energija za skupino Sonce znašala 100,26 kWh/m<sup>2</sup>, za skupino Soba pa 46,80 kWh/m<sup>2</sup>. Umetno svetlobo so zagotavljale žarnice Osram he14w/830. Skupina Soba je prejela 158,4 Wh/m<sup>2</sup> obsevanja, skupina Sonce pa 450,6 Wh/m<sup>2</sup>. Površina vzorcev je merila 6,81·10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>. Vzorci so bili hranjeni na sobni temperaturi v razponu med 18,1 in 24,0 °C.

Prepustnost vseh vzorcev smo merili še dvakrat, po enem (čas  $t_1$ ) in po dveh mesecih (čas  $t_2$ ). Pred vsako meritvijo smo s tehtnico preverili ustreznost teže vzorca in s tem odkrivali potencialno izparevanje vode. Takoj po meritvah smo vzorce vrnil na prvotna mesta (Tema, Soba in Sonce). Povprečna masa vseh vzorcev (54 vzorcev) je znašala 5,86 g (standardna deviacija  $\sigma = 0,99$  g). V povprečju se je masa po enem mesecu ( $t_1$ ) zmanjšala za 1,36 % ( $\sigma = 0,45$  %), po dveh mesecih ( $t_2$ ) pa za 2,78 % ( $\sigma = 0,67$  %).

#### 2.4 Izračuni

Prepustnost vzorca v odvisnosti od valovne dolžine  $T(\lambda)$  izračunamo z razmerjem med svetlobnim signalom vzorca  $S_{vzorec}$ , ko se v kiveti nahaja vzorec črnila, in svetlobnim signalom  $S_{voda}$ , ko se v kiveti nahaja deionizirana voda:

$$T(\lambda) = \frac{S_{vzorec}(\lambda) - D(\lambda)}{S_{voda}(\lambda) - D(\lambda)}. \quad (1)$$

V zgornji enačbi smo svetlobna signala popravili s temnim tokom detektorja v spektrometru  $D(\lambda)$ . Tako dobimo pravo prepustnosti vzorca v vidnem spektralnem območju, saj ima voda kot referenčni medij v tem območju zanemarljivo absorpcijo, hkrati pa isti lomni količnik kot raztopine z absorberji črnila. Prepustnost ( $T$ ) smo nato pretvorili v absorbanco ( $A$ ):

$$A(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda). \quad (2)$$

Iz absorbanco smo izračunali dva parametra, ki opisujeta učinkovitost absorberjev črnil. Najprej smo s poznavanjem optične poti v kiveti (1 cm) izračunali koeficient absorpcije  $\mu_a$  dominantnega absorpcijskega vrha (nekatera črnila so imela namreč več absorpcijskih vrhov, saj so vsebovala več komponent). Nato smo izračunali tudi celotno absorbanco ( $A_{cel}$ ) v intervalu med 400 in 900 nm:

$$A_{cel} = \int_{400nm}^{900nm} A(\lambda) d\lambda. \quad (3)$$

V nadaljevanju smo koeficient absorpcije ( $\mu_a$ ) in celotno absorpcijo ( $A_{cel}$ ) vsakega vzorca normirali glede na meritve pri času  $t_0$ :

$$\mu_{a,norm}(t) = \frac{\mu_a(t)}{\mu_a(t_0)}, \quad t \in \{t_1, t_2\}, \quad (4)$$

$$A_{cel,norm}(t) = \frac{A_{celoma}(t)}{A_{celoma}(t_0)}, \quad t \in \{t_1, t_2\}. \quad (5)$$

Skupine vzorcev smo med seboj primerjali s testom Wilcoxon Rank Sum. Statistično signifikantna razlika med skupinama je obstajala, če je bil  $p$  manjši ali enak 0,05.

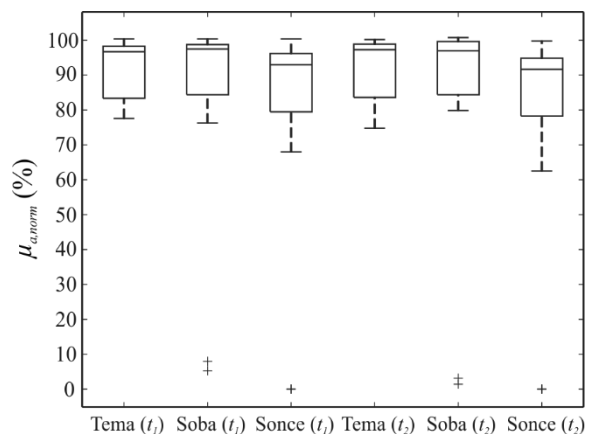
### 3 REZULTATI

V študiji smo ocenjevali obstojnost absorberjev v črnilih v odvisnosti od časa hranjenja in izpostavljenosti sončni svetlobi. V tabeli 1 so zbrani povprečni normirani koeficienti absorpcije ( $\mu_{a,norm}$ ) in celotne absorbanco ( $A_{cel,norm}$ ). V povprečju je celotna absorbanca vzorcev v temi padla za 6,5 %, ne glede na čas merjenja. Po drugi strani pa je neposredna sončna svetloba zmanjšala celotno absorbanco za 16,7 % po enem in za 19,6 % po dveh mesecih.

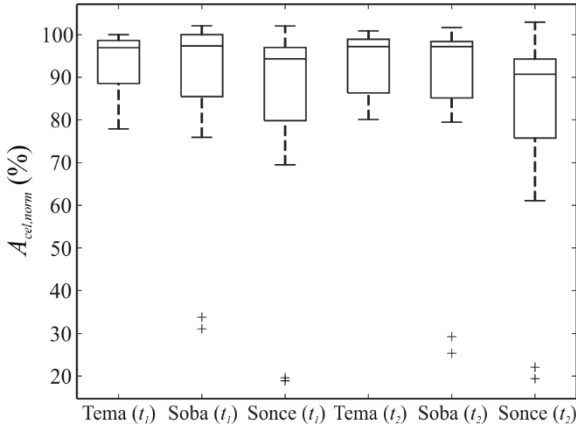
Tabela 1: Mediana in srednja vrednost normiranih koeficientov absorpcije ( $\mu_{a,norm}$ ) in celotne absorbanco ( $A_{cel,norm}$ ) po enem ( $t_1$ ) in po dveh mesecih ( $t_2$ ).

Skupina (čas)	Mediana $\mu_{a,norm}$	Sr. vred. $\mu_{a,norm}$	Mediana $A_{cel,norm}$	Sr. vred. $A_{cel,norm}$
Tema ( $t_1$ )	96,7 %	93,0 %	97,0 %	93,5 %
Soba ( $t_1$ )	97,5 %	85,0 %	97,4 %	87,9 %
Sonce ( $t_1$ )	93,0 %	80,6 %	94,3 %	83,3 %
Tema ( $t_2$ )	97,3 %	93,0 %	97,2 %	93,7 %
Soba ( $t_2$ )	97,0 %	84,7 %	97,2 %	87,5 %
Sonce ( $t_2$ )	91,7 %	78,8 %	90,7 %	80,4 %

V grafikonih kvartilov (sliki 1 in 2) so prikazani normirani koeficienti absorpcije dominantnega vrha in celotna absorbanca črnil. S statističnimi testi smo preverjali predvsem razliko med skupinami, ki so ali niso bile izpostavljene sončni svetlobi. Signifikantna razlika je bila med skupinami Tema ( $t_1$ ) in Sonce ( $t_2$ ) ( $p = 0,02$  za  $\mu_a$  in  $A_{cel}$ ), Tema ( $t_2$ ) in Sonce ( $t_2$ ) ( $p = 0,02$  za  $\mu_a$  in  $p = 0,03$  za  $A_{cel}$ ) ter Soba ( $t_2$ ) in Sonce ( $t_2$ ) ( $p = 0,03$  za  $\mu_a$ ).



Slika 1: Normirani koeficienti absorpcije ( $\mu_{a,norm}$ ). Križci predstavljajo osamelce (ang. outliers).

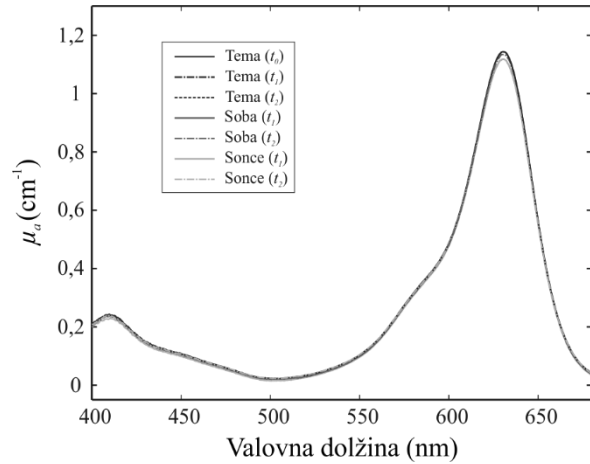


Slika 2: Normirana celotna absorbanca ( $A_{cel,norm}$ ). Križci predstavljajo osamelce (ang. outliers).

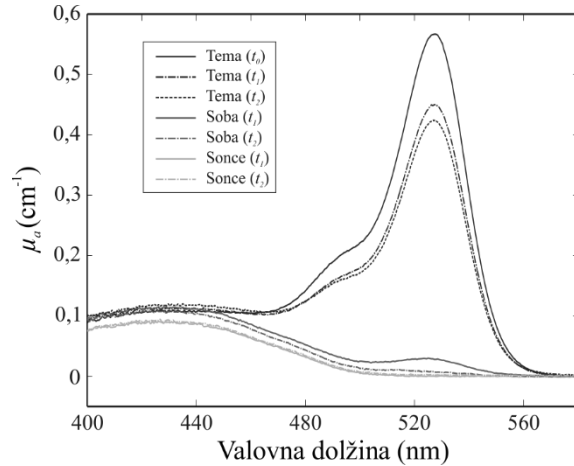
Absorberji v črnilih so se po obstojnosti med seboj močno razlikovali (tabela 2). Na primer, črnili 4 in 7 sta izkazovali dobro obstojnost (slika 3), saj večjih padcev absorpcijskih parametrov ni bilo mogoče zaznati. Po drugi strani pa sta se črnili 1 in 2 (tabela 2, slika 4) izkazali za slabo obstojni. Še posebej so izstopali absorberji v črnilu 1, saj so po mesecu dni na neposredni sončni svetlobi skoraj v celoti izgubili svojo učinkovitost. Druga črnila so izkazovala delno izgubo svoje učinkovitosti (slika 5).

Tabela 2: Normiran koeficient absorpcije ( $\mu_{a,norm}$ ) in normirana celotna absorbanca ( $A_{cel,n}$ ) vseh črnilih po enem ( $t_1$ ) in po dveh mesecih ( $t_2$ ).

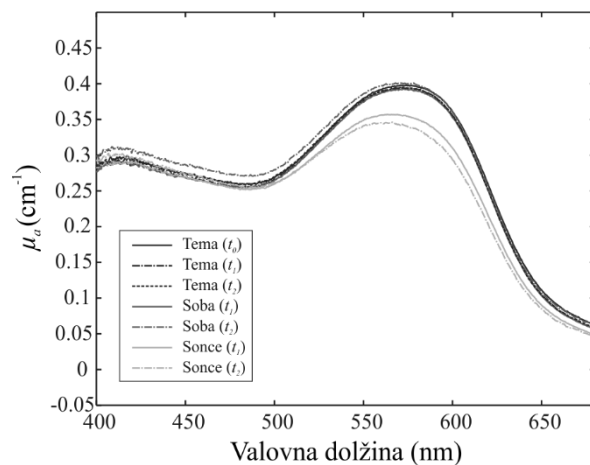
Skupina Črnilo	Tema ( $t_1$ )	Soba ( $t_1$ )	Sonce ( $t_1$ )	Tema ( $t_2$ )	Soba ( $t_2$ )	Sonce ( $t_2$ )
1	$\mu_{a,norm}$	81,4	6,6	0,0	77,9	2,3
	$A_{cel,n}$	87,1	32,4	19,2	86,6	27,3
2	$\mu_{a,norm}$	80,2	80,3	68,8	81,6	82,1
	$A_{cel,n}$	78,8	78,9	70,5	81,5	81,2
3	$\mu_{a,norm}$	96,2	96,0	95,3	96,9	96,5
	$A_{cel,n}$	96,8	97,2	96,5	97,7	96,8
4	$\mu_{a,norm}$	98,9	99,3	99,0	99,4	99,9
	$A_{cel,n}$	99,2	99,0	98,8	99,4	100
5	$\mu_{a,norm}$	90,3	90,9	88,4	90,8	90,9
	$A_{cel,n}$	88,6	89,1	89,6	89,3	88,3
6	$\mu_{a,norm}$	97,7	98,4	90,4	98,0	99,2
	$A_{cel,n}$	97,3	97,7	92,7	98,2	100
7	$\mu_{a,norm}$	97,2	97,5	96,0	97,8	97,1
	$A_{cel,n}$	97,9	99,9	96,7	98,7	97,8
8	$\mu_{a,norm}$	98,1	96,4	94,3	96,4	96,6
	$A_{cel,n}$	98,9	95,9	88,3	93,2	96,6
9	$\mu_{a,norm}$	97,0	99,2	92,9	98,2	97,9
	$A_{cel,n}$	97,0	100	97,4	98,9	97,8



Slika 3: Absorpcijski koeficient črnila 4. (Tema ( $t_0$ ) je kontrolna skupina ob začetku poskusa.)



Slika 4: Absorpcijski koeficient črnila 1. (Tema ( $t_0$ ) je kontrolna skupina ob začetku poskusa.)



Slika 5: Absorpcijski koeficient črnila 6. (Tema ( $t_0$ ) je kontrolna skupina ob začetku poskusa.)

## 4 RAZPRAVA

Meritve absorpcijskih parametrov črnih so bile opravljene v kivetah iz transparentnega akrilnega stekla (polimetilmetakrilat, PMMA), ki so bile trdno nameščene v posebnem nastavku. Med merjenjem svetlobnih signalov  $S_{voda}$  smo zaznali variacijo prepustnosti, za kar so verjetno odgovorne razlike v sestavi in položaju kivet. Z dodatnimi meritvami smo ocenili, da lahko omenjene ugotovitve vplivajo na končne rezultate absorpcijskih parametrov ( $\mu_{a,norm}$ ,  $A_{cel,norm}$ ) do 1 odstotne točke.

Rezultati (tabela 1) so pokazali, da v povprečju absorberji v črnilih s časom izgubljajo svojo učinkovitost absorpcije vidne svetlobe. V povprečju sta se koeficient absorpcije dominantnega vrha in celotna absorbanca črnih po enem mesecu v temi zmanjšala za 7 %. V nasprotju z omenjenim pojavom pa po dveh mesecih nadaljnjega upadanja parametrov absorpcije ni bilo mogoče zaznati. Glede na to, da omenjeni vzorci niso bili izpostavljeni svetlobi, sklepamo, da so za manjše vrednosti parametrov absorpcije krivi drugi okoljski dejavniki. Mednje spada redčenje s prečiščeno oz. deionizirano vodo, zaradi česar se je spremenila pH-vrednost črnih in s tem njihov odtенок. Podoben pojav opazimo pri uporabi črnih kot pH indikatorjev [13], ki ob prehodu pH spremenijo svojo barvo. Uporabljena črnila imajo namreč kontrolirane pH-vrednosti, ki se nahajajo v kislem (npr. pH 2,7 pri črnilu 2) ali bazičnem območju (npr. pH 7,5 pri črnilu 1) (lastne meritve). Dodatno lahko spremenjena pH vrednost vodi do konformacijskih sprememb molekul absorberja. Zaradi narave meritev seveda ne moremo izključiti tudi drugih dejavnikov, ki vplivajo na spremembe v absorpciji.

Rezultati preostalih dveh skupin (Soba, Sonce) so pokazali, da sončna svetloba dodatno zmanjša učinkovitost absorberjev v črnilih. Če je vzorec izpostavljen posredni sončni svetlobi (skupina Soba), se koeficient absorpcije v enem mesecu dodatno zmanjša za 8 odstotnih točk glede na skupino Tema, če pa je črnilo neposredno na sončni svetlobi, se koeficient absorpcije v poprečju zmanjša za dodatnih 12 odstotnih točk (tabela 1).

V nadaljevanju poskusa se učinkovitost absorberjev črnih bistveno ne zmanjšuje več. Takšni rezultati nakazujejo na več-komponentno sestavo črnih, pri čemer so posamezne komponente (tj. absorberji) različno občutljive na sončno svetlobo. Našo domnevo nam potrdi opazovanje absorpcijskega koeficienta črnila 1 (slika 4), kjer opazimo dva absorpcijska vrhova, ki sta posledica dveh komponent črnila. Dominantni vrh se nahaja pri 527 nm, drugi pa pri 426 nm. S časom in izpostavljenostjo sončni svetlobi se dominantni vrh izrazito manjša, drugi pa zanemarljivo.

Na primeru črnila 1 lahko pojasnimo, zakaj smo za ocenjevanje učinkovitosti absorpcije črnih uporabili dva parametra, tj. koeficient absorpcije dominantnega vrha in celotno absorbanco. Koeficient absorpcije

dominantnega vrha je s časom in svetlobo padel na 0 (slika 4), a pri ostalih valovnih dolžinah ostale komponente niso v celoti izgubile svoje učinkovitosti. Menimo, da je koeficient absorpcije soliden opis učinkovitosti absorberjev v eno-komponentnih črnilih, medtem ko celotna absorbanca boljše opisuje več-komponentna črnila (npr. črnilo 1).

Črnili 1 in 2 sta se v naši študiji izkazali za najmanj obstojni. Obema je s časom in izpostavljenostjo sončni svetlobi padala učinkovitost absorpcije. Zanimivo je, da sta obe črnili od istega proizvajalca (Pelikan). Rezultati nas opozarjajo, da moramo biti pri izbiri črnih za fantome previdni, saj so nekatera zelo neobstojna ne samo na svetlobi, ampak tudi v sami vodni raztopini. Kot vidimo v tabeli 2, je koeficient absorpcije dominantnemu vrhu črnila 1 kljub hrambi v temi v dveh mesecih padel za 22,1 %. Zato je treba pri graditvi fantomov izbirati črnila, ki so čim bolj neobčutljiva na okoljske dejavnike, kot sta npr. izpostavljenost sončni svetlobi in redčenje z vodo. V naši študiji sta se kot takšni izkazali črnili 4 in 7, saj na koncu študije njuni absorberji niso imeli znakov manjše učinkovitosti. Po analogiji s črniloma 1 in 2 (isti proizvajalec) bi glede na obstojnost črnila 4 pričakovali podobne rezultate tudi za črnili 5 in 6 (kolekcija Live Line), a se jima je celotna absorbanca (skupina Sonce) po dveh mesecih zmanjšala za dobrih 12 % (slika 5).

## 5 ZAKLJUČEK

S študijo o obstojnosti absorberjev v črnilih smo skušali zaznati in kvantificirati spremembe, ki nastanejo v daljšem obdobju hrambe fantomov. Glavna motiva študije sta bila: 1. ocenjevanje učinkovitosti absorberjev v črnilih glede na dolžino in način hrambe in 2. izvedba meritev na podoben način, kot je to praksa pri meritvah fantomov z DRS-jem. Pri zadnjih se pogosto sprašujemo, kako pravilno ravnati s fantomi in kakšno je najprimernejše mesto hrambe, če meritve potekajo več dni. Ugotovili smo, da se črnila različno odzivajo na okoljske dejavnike (sončna svetloba, redčenje z vodo). Tako obstajajo črnila, katerim se učinkovitost absorpcije tako rekoč ne zmanjšuje, ter črnila, ki so zelo neobstojna. Menimo, da bodo predstavljene ugotovitve pripomogle h kakovostnejši graditvi fantomov z molekularnimi absorberji.

## ZAHVALA

Avtorja se zahvaljujeva prof. dr. Gregi Bizjaku s Fakultete za elektrotehniko in Gregorju Vertačniku z Agencije Republike Slovenije za okolje (ARSO) za pomoč pri izvedbi meritev obsevanosti. Zahvala tudi Ministrstvu za izobraževanje, znanost in šport Republike Slovenije v okviru programa P2-0232 in Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije v okviru postdoktorskega projekta in projektov L2-5472, J2-5473, J7-6781, J2-7211 in J2-7118.

## LITERATURA

- [1] G. Zonios, L. T. Perelman, V. M. Backman, R. Manoharan, M. Fitzmaurice, J. Van Dam, in M. S. Feld, "Diffuse reflectance spectroscopy of human adenomatous colon polyps in vivo," *Appl. Opt.*, 38(31), str. 6628–6637, 1999.
- [2] P. Berzaghi in R. Riovanto, "Near infrared spectroscopy in animal science production: principles and applications," *Ital. J. Anim. Sci.*, 8, str. 39–62, 2009.
- [3] C. Gendrin, Y. Roggo, in C. Collet, "Pharmaceutical applications of vibrational chemical imaging and chemometrics: A review," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 48(3), str. 533–553, 2008.
- [4] C. Nduwamungu, N. Ziadi, L.-E. Parent, G. F. Tremblay, in L. Thuries, "Opportunities for, and limitations of, near infrared reflectance spectroscopy applications in soil analysis: A review," *Can. J. Soil Sci.*, 89(5), str. 531–541, 2009.
- [5] A. Kim in B. Wilson, "Measurement of Ex Vivo and In Vivo Tissue Optical Properties: Methods and Theories," v *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue*, A. J. Welch in M. J. C. Gemert, Ur. Springer Netherlands, 2011, str. 267–319.
- [6] B. W. Pogue in M. S. Patterson, "Review of tissue simulating phantoms for optical spectroscopy, imaging and dosimetry," *J. Biomed. Opt.*, 11(4), str. 041102–16, 2006.
- [7] E. Ó Faoláin, M. B. Hunter, J. M. Byrne, P. Kelehan, M. McNamara, H. J. Byrne, in F. M. Lyng, "A study examining the effects of tissue processing on human tissue sections using vibrational spectroscopy," *Vib. Spectrosc.*, 38(1–2), str. 121–127, 2005.
- [8] M. Bregar, B. Cugmas, P. Naglič, D. Hartmann, F. Pernuš, B. Likar, in M. Bürmen, "Properties of contact pressure induced by manually operated fiber optic probes," *J. Biomed. Opt.*, 20(12), 127002, 2015.
- [9] P. D. Ninni, F. Martelli, in G. Zaccanti, "Intralipid: towards a diffusive reference standard for optical tissue phantoms," *Phys. Med. Biol.*, 56(2), str. N21, 2011.
- [10] P. D. Ninni, F. Martelli, in G. Zaccanti, "The use of India ink in tissue-simulating phantoms," *Opt. Express*, 18(26), str. 26854–26865, 2010.
- [11] E. Dobric, I. Bolanca Mirkovic in Z. Bolanca, "Durability of ink jet prints," *J. Phys. Conf. Ser.*, 231(1), 012009, 2010.
- [12] Agencija RS za Okolje, "ARHIV – opazovani in merjeni meteorološki podatki po Sloveniji," dostopano: 2.3.2016, <http://meteo.arso.gov.si/met/sl/archive/>.
- [13] E. Ross, "Indicator Dyes," v *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, K. Hunger, Ur. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, str. 526–541.

**Blaž Cugmas** je doktoriral leta 2014 na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani. Zaposlen je kot asistent raziskovalec na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani. Njegova raziskovalna zanimanja vključujejo proučevanje bioloških vzorcev z difuzno reflektančno spektroskopijo.

**Peter Naglič** je magistriral leta 2013 na Fakulteti za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani. Zaposlen je kot mladi raziskovalec na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani. Njegovo raziskovalno področje zavzema računalniške simulacije potovanja svetlobe v sipajočih sredstvih in preučevanje sipajočih snovi z difuzno reflektančno spektroskopijo.