

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И СПЕКТРОЭЛЛИПСОМЕТРИИ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ КАЧЕСТВА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

**Д.ф.-м.н., проф. Мкртчян Ф.А., Ковалев В.И., к.ф.-м.н., доц. Климов В.В.,
Руковишников А.И., Ковалев В.В., Красножен Л.А., Алешина О.В.**
(Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН)

APPLICATION OF SPECTROPHOTOMETRY AND SPECTROELLIPSONOMETRY FOR DIAGNOSTICS OF QUALITY OF LIQUID SOLUTIONS

**Mkrtychyan F.A., Kovalev V.I., Rukovishnikov A.I., Klimov V.V.,
Kovalev V.V., Krasnozhen L.A., Alechina O.V.**
(Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, RAS)

Разработана адаптивная оптическая инструментально-информационная система для диагностики жидких растворов. Система состоит из спектрофотометра и спектроэллипсометра, информационного интерфейса, набора алгоритмов идентификации спектральных образов, базы спектральных эталонов, алгоритмов решения обратных задач спектрофотометрии, спектроэллипсометрии и алгоритма обучения распознаванию спектральных образов. Система может быть использована службами МЧС, гидрометеорологическими организациями и службами водоснабжения при решении задач оперативной диагностики качества питьевой воды и сточных вод.

An adaptive optical instrumental-information system for the diagnostics of liquid solutions has been developed. The system consists of a spectrophotometer and spectroellipsometer, an information interface, a set of algorithms for identifying spectral images, a database of spectral standards, algorithms for solving inverse problems of spectrophotometry, and an algorithm for learning the recognition of spectral images. The system can be used by the services of the Ministry of Emergency Measures, hydrometeorological organizations and water supply services when solving the problems of operative diagnostics of the quality of drinking water and sewage.

Введение

В последнее время интенсивно развивается спектральная поляризационно-оптическая аппаратура для исследований в реальном масштабе времени: многоканальные поляризационные спектрофотометры, спектрополяриметры, спектральные эллипсометры и дихрометры, нефелометры, рефрактометры. Использование в современных поляризационно-оптических приборах эффективных модуляторов состояния поляризации и многоканальных анализаторов, развитие методов программирования определяют их высокие технические характеристики и позволяют на их основе создавать системы оперативного экологического контроля водной среды в режиме реального времени [1,2, 4.-7]

Так, современные спектрофотометры обеспечивают измерение нескольких спектров в секунду с точностью и чувствительностью на уровне 1% и 0.01% соответст-

венно, а измерения спектров вращения плоскости поляризации в реальном масштабе времени на спектрополяриметрах выполняются с высокой точностью.

В ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН РАН Ковалевым В.И. предложено и развивается в настоящее время новое направление эллипсометрии - эллипсометрия с бинарной модуляцией состояния поляризации (ЭБМСП), в которой на исследуемый образец попеременно направляется излучение с двумя состояниями поляризации, и не используются движущиеся поляризационные элементы [2, 3,4].

Развитие микроэлектроники определило доминирующее развитие эллипсометрии, основанной на анализе отраженного пучка излучения. В настоящее время широкое распространение получила спектроэллипсометрия (СЭ), в которой измеряются спектры эллипсометрических параметров. Это один из основных методов анализа современных наноструктур. Эллипсометрические измерения носят универсальный характер. В частности, могут быть выполнены исследования линейного и кругового дихроизма, вращения плоскости поляризации, оптической анизотропии, поляризационной микроскопии.

К настоящему времени области применений эллипсометрии быстро расширяются. В инструментальной части получили преимущественное развитие спектральные эллипсометры с вращающимся компенсатором. Существенно расширилась рабочая спектральная область эллипсометров - от 135нм до 830нм диапазона. Интенсивно развиваются отображающие эллипсометры с микронным латеральным разрешением [5]. Появляются сообщения о создании эллипсометров ближнего поля в связке с оптическим или металлическим зондом с латеральным разрешением до 20 нм [1,5]. В эллипсометрах с высоким латеральным разрешением решающее значение имеет приемлемое отношение сигнал/шум для конкретной исследуемой структуры. В ЭБМСП легко выбрать оптимальные азимуты в плечах поляризатора и анализатора и отношение интенсивностей переключаемых пучков для измерений с высоким отношением сигнал/шум и максимальной чувствительностью. Актуальность исследований определяется возможностью существенного улучшения основных параметров эллипсометров, таких как чувствительность, точность по воспроизводимости и скорость измерений, при использовании ЭБМСП.

Используя достижения СЭ в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН был создан спектроэллипсометрический адаптивный идентификатор (САИ). Применение простых высокоэффективных переключателей поляризации и линеек кремниевых фотодиодов с произвольным доступом к фотодиодам существенно упростило задачу создания компактных недорогих поляризационно-оптических приборов: спектрофотометров, спектрополяриметров, спектроэллипсометров и т.д.

Технология совместного использования СЭ и алгоритмов идентификации и распознавания позволило впервые создать типовой цельный комплекс аппаратных, алгоритмических, модульных и программных средств сбора и обработки данных о водной среде с функциями прогноза и принятия решений. САИ имеет ряд модификаций, ориентированных на использование в различных условиях. Стационарный вариант охватывает полный комплект технических и алгоритмических средств, обеспечивающих проведение измерений в реальном масштабе времени. Использование этого варианта возможно при наличии сетевого питания 220 в. Переносной вариант адаптивного идентификатора предусматривает вариант с использованием Note-book в полевых условиях. Весь функциональный спектр САИ реализуется в режиме реального времени. САИ рассчитан на обучение, которое представляет собой процедуру измерения спектральных характери-

стик и одновременное независимое измерение содержания химических элементов в водной среде. В результате в базе знаний формируется банк эталонов, сопоставление с которыми обеспечивает решение задачи идентификации. В частности, такое сопоставление может реализовываться в рамках расчета среднего квадратичного отклонения измеренного спектрального образа объекта от имеющихся в памяти компьютера эталонов. Программное обеспечение адаптивного идентификатора предусматривает различные алгоритмы решения этой задачи, среди которых имеется и кластерный анализ.

САИ может применяться в различных областях, где требуется оценить качество водного раствора или выявить присутствие в водной среде определенного набора химических элементов. Эти задачи адаптивный идентификатор решает в режиме непрерывного наблюдения за водной средой. Установленный для стационарного измерения он позволяет следить за динамикой качества воды в потоке, а при размещении на борту судна - измерять характеристики водного объекта по маршруту следования.

Функциональные возможности САИ могут расширяться за счет увеличения объема эталонов в базе знаний. Переключение на естественный источник освещения позволяет решать задачи обнаружения пленок нефтепродуктов и других веществ в водной среде, определение степени загрязнения атмосферного воздуха и оценки состояния других объектов окружающей среды, спектральные образы которых в видимом диапазоне могут изменяться.

Автоматический светодоидный фотометр – рефрактометр (АСФР) для исследования жидких сред

Фотометры и рефрактометры широко используются для исследования оптических свойств жидкостей в различных областях науки и техники. Как правило, точность определения показателя преломления и коэффициента поглощения существенно связаны со степенью коллимации и интенсивностью пучков излучения. Так, в [5] измерение n (показатель преломления) с точностью до 0.0001 обеспечивается использованием двух перестраиваемых лазеров на десяти дискретных длинах волн в видимом диапазоне и углового гониометрического устройства. Стандартные рефрактометры Аббэ имеют точность измерения n дистиллированной воды до 0.0005 на фиксированных длинах волн. Необходимость измерения малых концентраций загрязнения воды требует просвечивания относительно толстых слоев при измерении коэффициента поглощения. Хорошую коллимацию пучков и высокое отношение сигнал/шум обеспечивают светодиодные источники излучения. Мы разработали и изготовили конструктивно простой автоматический фотометр-рефрактометр с высокими метрологическими возможностями, в котором используется комплект из 8 светодиодов с пиковыми длинами волн излучения от 365 нм до 780 нм. Схема АСФР представлена на рис.1. Общий вид АСФР показан на рис.2

Светодиоды установлены на расположенном в горизонтальной плоскости диске 2, связанном с шаговым двигателем 1. Короткофокусная линза 3 строит изображение излучающей части светодиода на элементе пространственной фильтрации 4. Пластика из стекла 5 отвечает часть пучка на линзу 6 и фотоприемник опорного сигнала 7. Линза 8 обеспечивает узкий коллимированный пучок, проходящий через две части кюветы. Часть кюветы 9 призмной формы заполнена дистиллированной водой, для которой значения n для перекрываемой нами спектральной области известны до 4 знака [5].

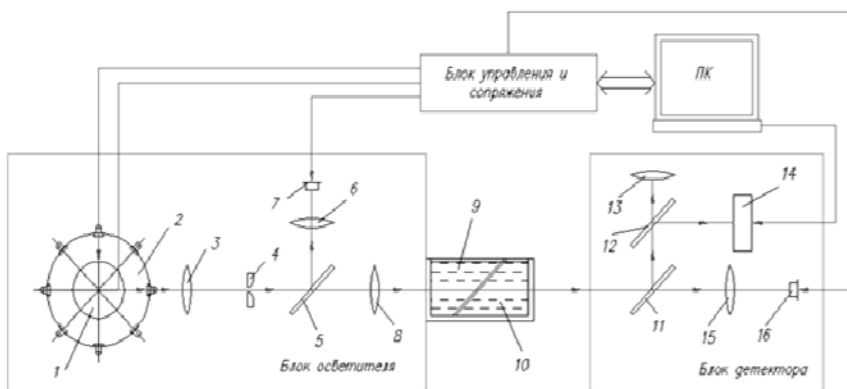


Рис.1. Схема АСФР.

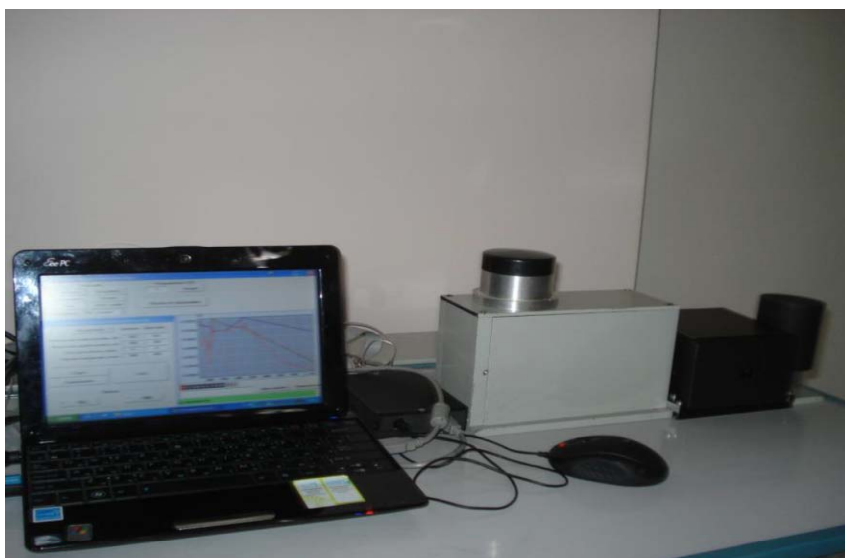


Рис.2. Общий вид АСФР.

Измеряемая жидкость заполняет часть кюветы 10 с одинаковым углом жидко-стной призмы и следовательно, пучок не отклоняется существенно от первоначального направления. Точные значения n (погрешность измерения n 0.0003) определяются по смещению увеличенного изображения геометрического рисунка в плоскости элемента 4 в канале визуального контроля, содержащего делительную пластину 12 и окуляр 13 с отсчетным устройством и канала, содержащего делительную пластину 12 и мегапиксельную USB камеру 14, связанную с компьютером, позволяющего фиксировать длительные изменения n . Высокочувствительные автоматические измерения показателя поглощения выполняются в канале,

содержащем делительную пластину 11 и кремниевый фотодиод 16, аналогичный фотодиоду в опорном канале. Наличие опорного сигнала обеспечивает чувствительность измерений оптического пропускания до 0.001 %. Зависимость оптического пропускания от длины волны в диапазоне 365-780 нм измеряется за несколько секунд. Запоминаются до 30 спектральных зависимостей. Временные измерения на фиксированной длине волны выполняются с частотой до 470 Гц. Предусмотрена возможность измерения угловых зависимостей рассеяния излучения исследуемой жидкостью. Отметим также, что с использованием 3-4 сферических и плоских зеркал из нержавеющей стали можно варьировать толщину исследуемой жидкости непосредственно в приповерхностных слоях без погружения прибора.

АСФР использовался для определения жесткости воды. Жёсткость воды — совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния. Природные воды содержат сульфаты и бикарбонаты кальция и магния, т.е. катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , анионы SO_4^{2-} и HCO_3^- . Вода, в которой содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} незначительно, называется мягкой, вода с повышенным содержанием их - жесткой.

Выделяют карбонатную жесткость, обусловленную содержанием гидрокарбонатов кальция и магния, и некарбонатную, обусловленную содержанием сульфатов, хлоридов, бисиликатов и т. д. кальция и магния. Жесткость количественно выражается числом миллиграмм-эквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды. Жёсткость природных вод может варьироваться в довольно широких пределах, и в течение года непостоянна. Увеличивается жёсткость из-за испарения воды, уменьшается в сезон дождей, а также в период таяния снега и льда. Жесткость питьевой воды согласно СанПиН 2.1.4.1074 – 01 не должна превышать 7 мг-экв/л. Жесткость, удаляемая кипячением воды, называется устранимой или временной.

АСФР тестировался при определении концентрации разных растворов CaCl_2 (0/5%, 1%, 2%, 5%, 10%) и MgSO_4 (0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%), а также для определения содержания ионов Ca^{++} и Mg^{++} в питьевой воде. При сравнении результатов анализов питьевой воды с данными СЭС, расхождение составило 2-3%.

Об одном методе решения обратной задачи при определения концентрации раствора медного купороса по данным АСФР

Для проведения эксперимента было приготовлено 6 растворов медного купороса (CuSO_4) различной концентрации, а именно: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%. Смешивая два раствора в определенных долях, можно получить третий раствор промежуточной концентрации из приведенного списка. Чтобы получить доли двух растворов, необходимо решить обратную задачу, сравнивая показания спектрофотометра линейной комбинации двух растворов с показателями прибора третьего раствора. Задача описывается системой линейных уравнений

$$A\bar{x} = \bar{B} \quad (1)$$

где вектор \bar{b} соответствует спектру третьего раствора. Будем решать (1) методом Крамера. Рассмотрим комбинацию 3-х растворов: 5-20-10, т.е. нам необходимо смешать два раствора с концентрацией 5% и 20% для того, чтобы получить кон-

центрацию 10%. В качестве опорных каналов выберем два: $\lambda_1 = 380 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 525 \text{ нм}$.

Выбор каналов можно оптимизировать по разным критериям. Самый простой – выбор максимально разнесенных каналов. Но поскольку каналы с $\lambda = 660 \text{ нм}$ и $\lambda = 780 \text{ нм}$ предельно зашумлены, мы их исключим из рассмотрения и остановимся на канале $\lambda = 525 \text{ нм}$. Канал 365 нм, являясь самым левым каналом, был исключен для выравнивания пары каналов по центру частотного диапазона.

$$\text{Пусть } A = \begin{vmatrix} \cdot 76683 & \cdot 21598 \\ \cdot 77462 & \cdot 39918 \end{vmatrix}, \quad \bar{b} = \begin{vmatrix} \cdot 59794 \\ \cdot 75117 \end{vmatrix}$$

$$\det A = 0.13881, \det A_x = 0.076448, \text{ тогда } x = \det A_x / \det A = 0.55077$$

$$\det A_y = 0.11284 \quad y = \det A_y / \det A = 0.81299$$

Здесь принято обозначение: $x_1 = x, x_2 = y$. Как оценить качество популярного результата? Здесь тоже возможны разные критерии оптимальности, например, ошибка нормировки. В нашем случае она составляет 0,36376. Второй критерий состоит в минимизации отклонения полученной доли первого раствора с концентрации 5% от теоретической оценки. В нашем случае это отклонение составляет 0,11589. В этом методе мы не учитывали условие нормировки.

Рассмотрим теперь, как влияет условие нормировки на качество решения. Решая в этих условиях второе уравнение относительно x , соответствующее каналу $x = 525 \text{ нм}$, получим $x = 0,93753$, что по второму критерию дает погрешность, равную 0,27087, что больше, чем в 3 раза превосходит соответствующую погрешность. Зато перебирая все каналы, мы легко можем найти оптимальный, в данном случае это канал с длиной волны $\lambda = 380 \text{ нм}$, и соответствующая погрешность равна 0,02674, что на порядок меньше погрешности, полученной при первом методе по второму критерию. Даже наихудший канал 470 нм имеет погрешность, сравнимую с погрешностью первого метода, а именно 0,38460. Решая 1-м методом задачу по каналам 380 нм и 365 нм, мы получим погрешность по обоим критериям еще большую, чем для предыдущей пары каналов. Таким образом, очевидно, что *оптимизацию* решающей процедуры все же следует проводить с учетом условия нормировки, тем более, что перебор вариантов в этом случае существенно меньше. Другое дело, когда ответ задачи неизвестен, т.е. третий раствор имеет неизвестную промежуточную концентрацию. В этом случае придется перебирать все возможные пары спектральных каналов и оптимизацию проводить по первому критерию.

Нами были исследованы все 20 комбинаций из трех растворов и получены оптимальные оценки погрешностей по второму критерию. Также были найдены и худшие каналы и соответствующие им оценки погрешностей.

Будем различать комбинации двух видов: симметричную и комбинацию общего вида. Назовем комбинацию из 3-х растворов симметричной, если доли двух из них в третьем растворе равны.

Таковыми комбинациями в нашем эксперименте являются:

1. 5-15-10; 2. 5-25-15; 3. 10-20-15; 4. 10-30-20; 5. 20-30-25; 6. 15-25-20

Остальные комбинации растворов будем называть комбинациями общего. Приведем теперь итоговые результаты оптимизации с указанием минимальной и максимальной погрешности и соответствующего канала.

Комбинации общего вида

Вид	Канал	Минимум	Канал	Максимум
5-25-10	365	0.01204	470	0.29281
5-20-10	380	0.02674	470	0.38460
5-20-15	380	0.01976	470	0.45743
5-25-20	525	0.07403	400	0.17518
5-30-10	365	0.00899	470	0.23067
5-30-15	400	0.01896	470	0.27361
5-30-20	470	0.00402	365	0.19830
5-30-25	525	0.00824	470	0.08216
10-25-15	525	0.00869	400	0.20545
10-25-20	525	0.15824	400	0.23776
10-30-15	415	0.00831	525	0.11976
10-30-25	470	0.02498	365	0.09608
5-30-20	525	0.19170	365	0.28458
15-30-25	525	0.04214	365	0.10876

Симметричные комбинации

Вид	Канал	Минимум	Канал	Максимум
5-15-10	470	0.00000	365	0.16476
5-25-15	365, 380, 470	0.00000	415, 525	0.00001
10-20-15	380	0.00000	365	0.00043
10-30-20	365	0.00000	400	0.00020
20-30-25	365	0.00000	380	0.00004
15-25-20	470	0.11649	400	0.34918

Из приведенных таблиц видно, что симметричные комбинации растворов обладают наибольшей устойчивостью при решении обратных задач. Это связано, видимо, с тем, что погрешности симметричных растворов имеют разные знаки и одинаковые веса, что и приводит к их взаимному гашению при суммировании до 5-го знака после запятой.

Спектроэллипсометрический Адаптивный Идентификатор (САИ)

Как отмечалось выше, спектроэллипсометрия относится к оптическим технологиям, которые используют изменение поляризации светового потока при его отражении от поверхности или преломлении во время прохождения через жидкость. Методы спектроэллипсометрии используются при неразрушающем исследовании химических и физических свойств твердых и жидких веществ [1,2,3,4].

Эти методы основаны на регистрации оптических поляризационных эффектов, возникающих при отражении или искажении световой волны при взаимодействии с исследуемым веществом. В физике твердого тела спектроскопия обеспечивает возможность одновременного измерения амплитудных и фазовых характеристик исследуемого образца и позволяет точно определять одновременно толщины пленок и оптические константы материала пленок. При диагностике жидкостей предоставляется возможность оценивать концентрации растворенных и взвешенных химических веществ, а также определять пятна загрязнителей на водной поверхности. Общий вид САИ основанной на методах спектроскопии представлен на рис. 3. Эта система включает:

- поляризатор, преобразующий линейно поляризованный световой поток в эллиптическую поляризацию;
- анализатор, который оценивает параметры эллипса;
- блок питания, который обеспечивает подачу напряжения согласно выбранному режиму эксплуатации спектроскопа;
- источник света с известными спектральными характеристиками;
- волоконно-оптический кабель;
- широкополосные фильтры;
- ноутбук, оснащенный необходимым программным обеспечением.



Рис. 3. Общий вид один из вариантов САИ.

Система измеряет в реальном масштабе времени спектры двух эллипсометрических углов Ψ и Δ ($0 \leq \Psi \leq 90^\circ$, $0 \leq \Delta < 360^\circ$; $\tan\Psi$, $\cos\Delta$) [1,3,4]. На основе этих параметров путем решения обратной задачи спектроскопии в рамках конкретной физико-математической модели исследуемого объекта (структуры) реализуется переход к геофизическим и геохимическим параметрам (содержание химического элемента, типы пятен на поверхности воды, температура, соленость, прозрачность и т.д.).

Возможны три режима измерений:

1) В первом случае процедура измерений ограничивается взятием образца раствора и помещением его в специальную кювету с известными оптическими характеристиками. Это ограничение нивелируется тем, что здесь на выходе получаем два спектра, отражающих эллипсометрические углы, определяющие отношение комплексных амплитудных коэффициентов преломления света для двух поляризаций. Возможные искажения спектров могут иметь место в случае не контролируемого изменения характеристик кюветы.

2) Прямые измерения интегрального потока рассеянного и преломленного света путем опускания световода и приемника в жидкую среду. В этом случае исключаются внешние помехи.

3) Использование солнечного света, отраженного от водной поверхности. В этом случае осуществляется одновременная регистрация уровня освещенности окружающего пространства для калибровки полученных спектров. Уровень нестабильности зарегистрированных спектров определяется нестабильностью освещенности окружающего пространства за время регистрации сигнала (доли секунды).

При любом режиме измерений оптических характеристик испытуемого объекта η на выходе спектроэллипсометрической системы согласно основному уравнению $\rho = r_p/r_s = \tan\Psi \exp(i\Delta)$, где Ψ и Δ - эллипсометрические углы, определяющие отношение комплексных амплитудных коэффициентов отражения r_p и r_s для p и s - поляризаций, получают два спектра [1,3]:

1) $S_\Psi(\lambda, \eta)$ – спектральное распределение тангенса спектроэллипсометрического угла Ψ .

2) $S_\Delta(\lambda, \eta)$ – спектральное распределение косинуса спектроэллипсометрического угла Δ .

Спектральные кривые $S_\Psi(\lambda, \eta)$ и $S_\Delta(\lambda, \eta)$ являются функциями оптических характеристик диагностируемого объекта η . На основе этих спектров можно оценивать физические или химические параметры объекта, решая обратную задачу спектроэллипсометрии.

Алгоритмические и функциональные возможности САИ позволяют реализовать процедуру обучения распознаванию спектральных образов. В этом случае в САИ формируется база спектральных эталонов, и решение обратной задачи спектроэллипсометрии осуществляется путем поиска в этой базе спектров, близких к полученному новому спектру. Точность решения задачи зависит от способа оценки этой близости.

Имеется множество алгоритмов, которые обеспечивают оценку концентрации химических элементов в жидком растворе. Здесь возможны две ситуации:

(1) однокомпонентный раствор легко может быть описан широким набором спектров, распознавание которых осуществляется при прямом расчете концентрации химического вещества в нем, например, с помощью интерполяции между ближайшими спектрами;

(2) многокомпонентный раствор при большом числе химических веществ в нем потребует огромного количества обучающих измерений, если ориентироваться на сравнение спектральных образов, что приводит к необходимости поиска других алгоритмов идентификации таких растворов. Различные версии САИ испытывались в лабораторных и полевых условиях, как с использованием семиканального спектрофотометра [4], так и 35-ти канального спектроэллипсометра

[2, 4]. Эти испытания способствовали совершенствованию оптических устройств и развитию новых алгоритмов обработки данных измерений.

На рис.4 показаны зависимости точности идентификации растворов от их концентрации при одинаковом наполнении базы спектральных эталонов. Из рис.4 видно, что эффективность диагностики жидких растворов может быть оптимизирована за счет комбинированного использования различных алгоритмов распознавания их спектральных образов. Значительное возрастание ошибки идентификации наступает после наступления момента насыщения раствора. Это связано с тем, что за счет возрастания концентрации нерастворенного вещества снижается прозрачность раствора и быстро наступает момент, когда в множестве спектральных образов снижается различимость элементов.

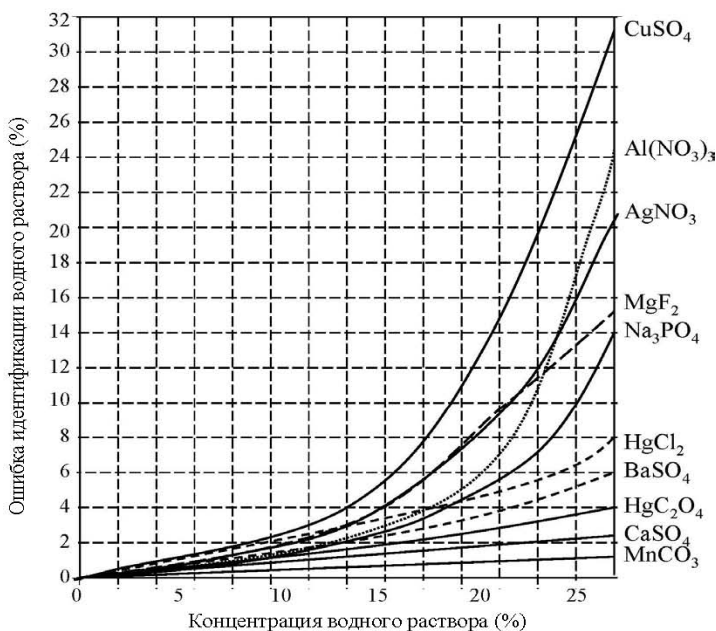


Рис. 4. Зависимость ошибки идентификации жидкого раствора от его концентрации.

Заключение

Рассмотренные в данной работе обучаемые информационно-измерительные АСФР и САИ для автоматизации гидрохимических исследований может найти применение при диагностике качества сточных вод промышленных предприятий в режиме реального времени. Современные производственные возможности многих фирм, занимающихся производством лазерной техники, позволяют изготовить эту систему в виде автономного устройства с его установкой в сточный канал. Также система может быть выполнена в виде переносного устройства, с помощью которого оператор может в реальном времени осуществлять контроль качества водных ресурсов без взятия образцов и проведения химических анализов в лаборатории.

Литератур

1. Ковалёв В. И., Руковишников А. И., Ковалёв С. В., Ковалёв В. В. Светодиодный широкодиапазонный спектральный эллипсометр с переключением ортогональных состояний поляризации. // *Оптический журнал*, 2016. Т 83, В.3.С. 55-59.
2. Ковалев В.И., Руковишников А.И., Мкртчян Ф.А., Ковалев В.В., Ковалев С.В. Автоматический светодоодный фотометр - рефрактометр для исследования жидких сред. Доклады МНТРОЭС им. А.С. Попова, Серия: Проблемы экоиформатики, Выпуск XII, Москва, 2016, с. 215-216.
3. Крапивин В.Ф., Мкртчян Ф.А. Методы решения обратных задач спектроэллипсометрии.// *Экологические системы и приборы*, 2015, №2, с. 40-48.
4. Потапов И.И., Крапивин В.Ф., Солдатов В.Ю. Имитационная система для гидрологических и гидрохимических исследований. // *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*, 2015, №8, с. 3-46
5. Bruce M. Pixton, John E. Greivenkamp. Automated measurement of the refractive index of fluids APPLIED OPTICS. Vol. 47, No. 10, 1504, 2008.
6. Kovalev V.I., Ali M., Kovalev S.V., Kovalev V.V. Possibilities of achromatization of coaxial asymmetric phaseshifters with an even number of reflections // *Opt. and Spectr.* 2014. V. 117. № 1, P. 118–120
7. Suzuki M., Hanmura K., Kotani T.et al // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V.66, P.1589.

References

1. Kovalyov V.I., Ruzovishnikov A.I., Kovalev S.V., Kovalev V.V. LED wide-range spectral ellipsometer with switching of orthogonal polarization states. // *Optical Journal*, 2016. V. 83, R.3.C. 55-59.
2. Kovalev VI, Rukovishnikov AI, Mkrтчyan FA, Kovalev VV, Kovalev S.V. Automatic light-ion photometer - refractometer for the study of liquid media. Reports MNTROES them. A.S. Popova, Serie: Problems of ecoinformatics, Issue XII, Moscow, 2016, p. 215-216.
3. Krapivin V.F., Mkrтчyan F.A. Methods for solving inverse problems of spectroellipsometry.// *Environmental systems and devices*, 2015, No. 2, pp. 40-48.
4. Potapov I.I., Krapivin V.F., Soldatov V.Yu. Simulation system for hydrological and hydrochemical research. // *Problems of the Environment and Natural Resources*, 2015, No. 8, pp. 3-46.
5. Bruce M. Pixton, John E. Greivenkamp. Automated measurement of the refractive index of fluids APPLIED OPTICS. Vol. 47, No. 10, 1504, 2008.
6. Kovalev V.I., Ali M., Kovalev S.V., Kovalev V.V. Possibilities of achromatization of coaxial asymmetric phaseshifters with an even number of reflections // *Opt. and Spectr.* 2014. V. 117. No. 1. P. 118-120.
7. Suzuki M., Hanmura K., Kotani T.et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V.66.P.1589.