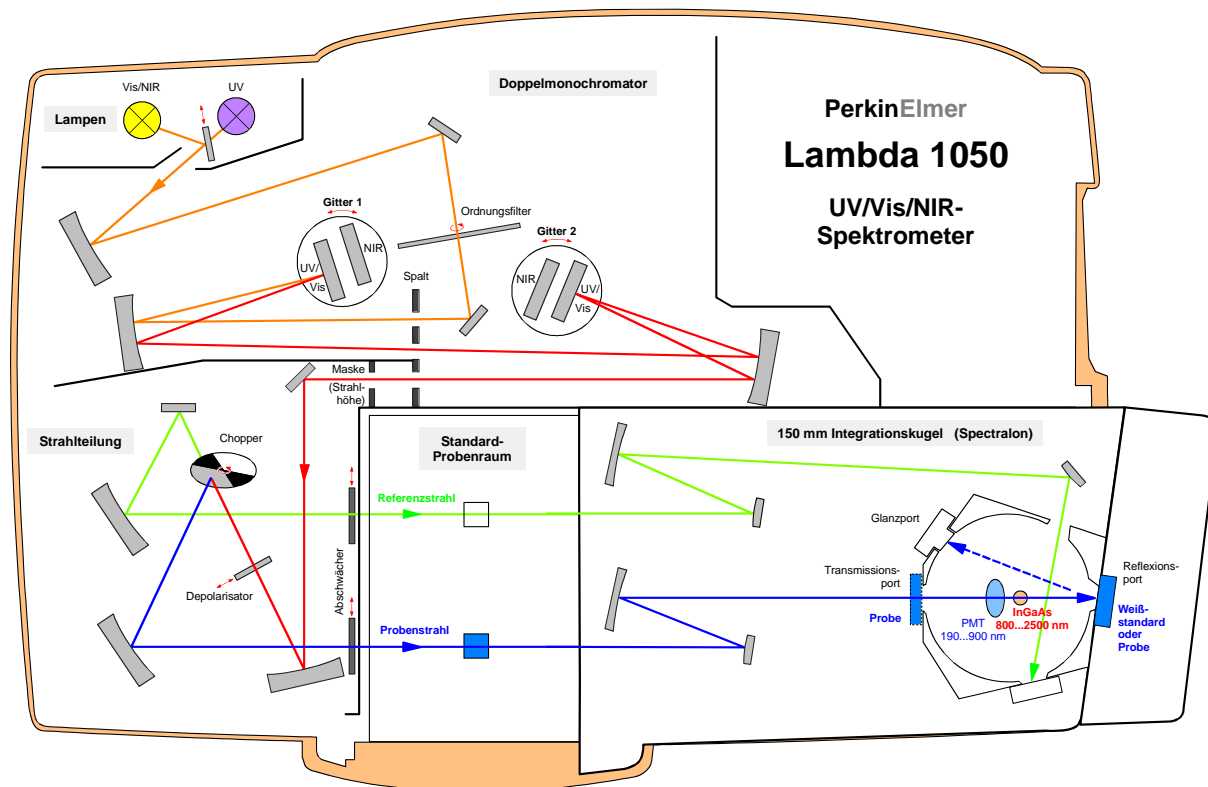


# Tutorial HighEnd Messung mit Kugel

In diesem Dokument sollen Fragen behandelt werden, die bei Messungen mit einem unserer HighEnd-Spektrometer Lambda 650/850/950/1050 und Lambda 800/900 auftreten. Speziell werden hier Besonderheiten bei der Messung mit Kugel besprochen.



## Inhaltsverzeichnis

Grundlagen der Anwendung .....	2
Messprinzip in der HighEnd UV/Vis/NIR Spektrometrie .....	2
Typische Einstellungen bei Methoden mit Kugel bei UVWinLab V6.....	3
Reflexionskorrektur Software und Praxis.....	5
Messung Praxis 150mm Kugel.....	8
Justage der Kugel.....	11
Trouble Shooting .....	12

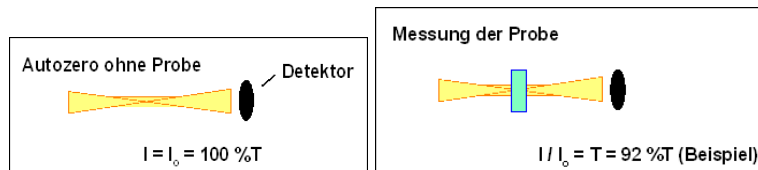
## Grundlagen der Anwendung

### Messprinzip in der HighEnd UV/Vis/NIR Spektrometrie

Grundlegendes  
Messprinzip

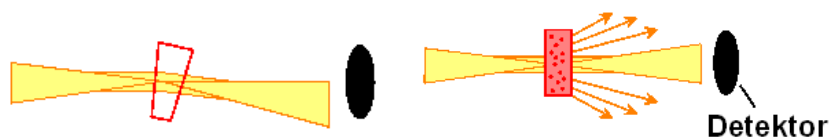
Das Prinzip der Messung eines Spektrometers beruht darauf, dass unter den gewünschten Messbedingungen zuvor ein Messlauf (Basislinie bzw. Autozero) OHNE Probe durchgeführt wird und die gemessene Intensität am Detektor auf 100% gesetzt wird.

Anschließend wird ein Lauf MIT Probe gemessen und die relativ zur Basislinie gemessene Intensität ergibt direkt die Transmission %T.



Prinzip: Gleicher  
Lichtweg

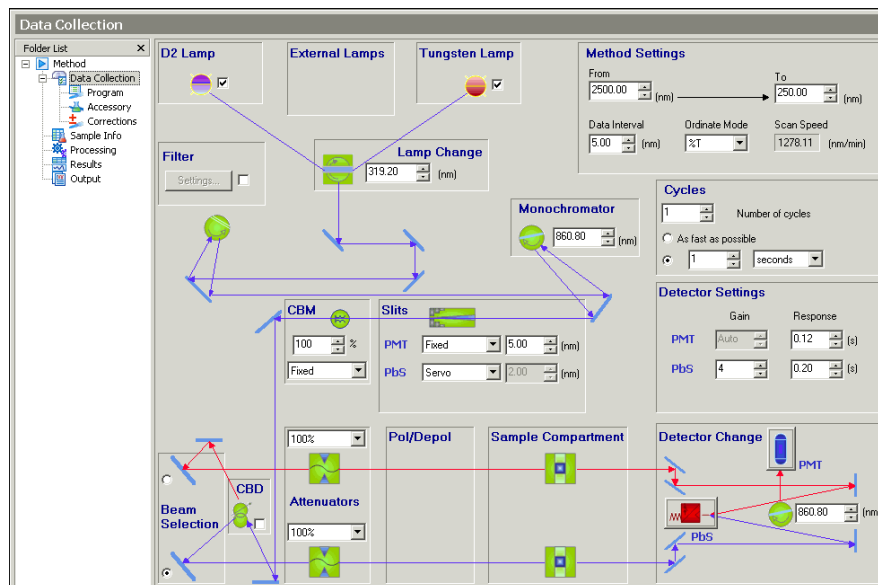
Da üblicherweise die Detektoren klein und nicht homogen sind, kommt es darauf an, dass der Lichtstrahl zwischen beiden Messungen nicht verändert wird. Ansonsten kann am Detektor vorbei gestrahlt werden oder eine Stelle anderer Empfindlichkeit getroffen werden und die Messung ist dann nicht mehr richtig.



# Typische Einstellungen bei Methoden mit Kugel bei UVWinLab V6

Seite Data Collection

Die Grundeinstellungen auf der Instrumentenseite wählt man z.B. analog folgendem Bild:

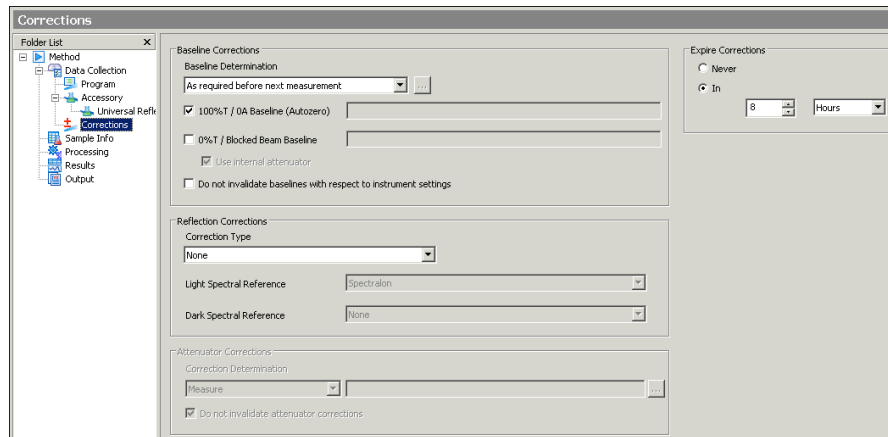


Wichtig ist das NIR gain, welches mindestens so hoch sein sollte, dass der Spalt kurz vor dem Wechsellpunkt noch regelt und nicht bei 20nm am Anschlag klebt.

Je nach Detektortyp kann man folgende Anhaltspunkte geben, sofern keine weiteren Licht-reduzierenden Bauteile im Spiel sind, wobei die beiden Wechsellpunkte für PbS 860.8nm sein sollte und für InGaAs ruhig Richtung 820 oder 810nm hin verschoben werden kann.

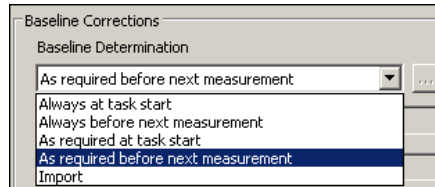
Detektor	NIR gain (mind.)
PbS, keine Kugel	0-1
PbS, 60mm Kugel	2-3
PbS, 150mm Kugel	4-5
InGaAs, keine Kugel	5-6
InGaAs, 60mm Kugel	13-14
InGaAs, 150mm Kugel	14-15

Seite Corrections



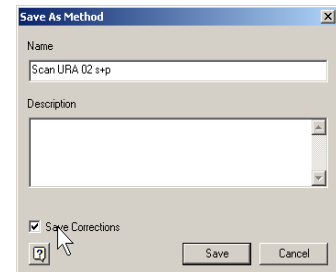
Bei entsprechenden Einstellungen auf der Seite „Corrections“ kann UVWinLab vor jeder Messung eine oder zwei Basislinien mit den entsprechenden Einstellungen messen und ohne weitere Nachfrage anschließend die Probe unter diesen Bedingungen.

Baseline Corrections



„**Always before next measurement**“ zwingt das System dazu, vor jeder Messung ein Autozero zu machen.

Bei „**As required before next measurement**“ wird zuvor geschaut, ob eine gültige Basislinie noch vorhanden ist. Außerdem können die Basislinien in diesem Modus beim Speichern der Methode mit abgespeichert werden, so dass Sie beim Öffnen der Methode bereits vorliegen:



„**100 %T/ 0A**“ genügt normalerweise als Korrektur. Für Messungen nahe 0%R kann eine zweite Basislinie mit geblocktem Strahl („**0 %T**“) sinnvoll sein.

„**Do not invalidate baselines**“ sollte **NICHT verwendet** werden. Es wird hier eine noch vorhandene Basislinie auch dann nochmals verwendet, wenn sich relevante Parameter verändert haben. Dies kann zu falschen Ergebnissen führen.

Expire Corrections

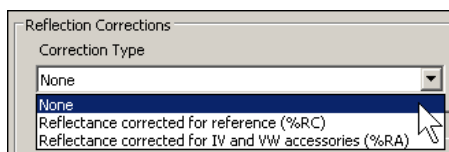
Gibt die Dauer an, nach welcher die Basislinien verfallen

Reflection Corrections

Dieser Funktion und ihrer Anwendung ist ein eigenes Kapitel in diesem Dokument gewidmet

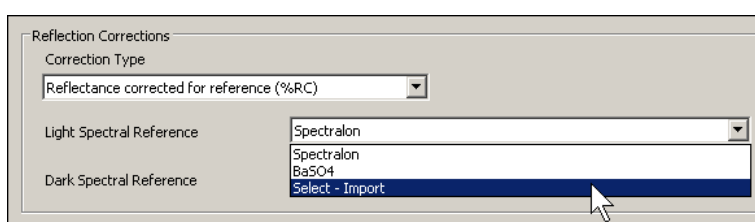
## Reflexionskorrektur Software und Praxis

Reflection Corrections



Dieses Feld wird auswählbar, sobald auf der Seite Data Collection der Ordinatenmodus auf %R steht. Mit einer Kugel misst man relativ zu einem Standard. Daher muss das Ergebnis noch mit den bekannten Reflexionswerten des verwendeten Standards multipliziert werden.

Kalibrierten Standard verwenden



Die mit der Software hinterlegten Korrekturspektren für Spectralon stimmen nur grob. Abweichungen im UV und NIR sind leicht möglich. Daher sollte am besten ein kalibrierter Standard verwendet werden und sein Spektrum per Select-Import als Light Spectral Reference hinterlegt werden. Die Software multipliziert dann automatisch das ursprüngliche Spektrum mit dem des Standards. Aus Sicherheitsgründen soll **dieses Spektrum nur binär kodiert** vorliegen, damit nicht wie bei ASCII-Spektren Treppenstufen im Spektrum entstehen können, falls die Ländereinstellungen im Windows sich ändern. D.h. man lädt das Spektrum mit UVWinLab ein, klickt mit rechts auf den Grafen und wählt „save as binary .sp“ ab. Dieses Spektrum wird dann als Korrekturspektrum wiederum ausgewählt.

Das von der UVWinLab installierte Spektrum findet man zur Ansicht auch unter  
C:\Programme\PerkinElmer\UVWinLab\6.0\Data\Corrections Data.

Erstellen eines Spektrums aus Kalibrationsdaten

Im einfachsten Fall könnte man ein Dummy Spektrum mit gleichem Wellenlängenbereich erzeugen und als ASCII abspeichern. Anschließend editiert man mit dem Windows-Editor (notepad.exe, nicht mit Word o.ä.) die Datei.

Einfacher und besser geht es mit einer Excel-Vorlage, die Sie gerne erhalten können von [ivo.stemmler@perkinelmer.com](mailto:ivo.stemmler@perkinelmer.com). Anschließend wie oben erwähnt in UVWinLab ins binäre Format umwandeln.

<p>Reflexionswerte um 10000%</p>	<p>Das Problem liegt darin, dass Methoden, die mit UVWinLab bis V6.0.2 erstellt wurden, das % Zeichen im Ordinatenmodus des Korrekturspektrums ignorieren. D.h. falls das Spektralonspektrum 99%R hat, wird nicht mit 0.99 (=99%) multipliziert, sondern mit 99. In der Folge werden die Werte zu hoch. Man muss dann das Korrekturspektrum durch 100 teilen und dieses Spektrum als Korrekturspektrum verwenden.</p>
<p>Zu hohe Reflexionswerte</p>	<p>Altert oder verschmutzt der Standard (im UV nicht sichtbar!), so wird seine Reflexion geringer. Da aber dann mit zu hohen Werten multipliziert (korrigiert) wird, kommen zu hohe Reflexionswerte heraus. Auch über 100% sind do leicht möglich. Spectralon und Spiegel altern auch im dunklen Schrank! Daher muss ein Standard häufiger erneuert oder neu kalibriert werden und man arbeitet am besten mit einem Arbeitsstandard und einem guten zur gelegentlichen Überprüfung.</p> <p>Spectralon darf nicht mit Alkohol gereinigt werden, da es aufgesogen wird und es Tage dauert, bis es wieder verdunstet ist. Eine vorsichtige „Reinigung“ mit einem nicht färbenden 200-400er Schmirgelpapier funktioniert ganz gut. Am besten immer dieselbe Stelle verwenden. Das Schmirgelpapier mit destilliertem Wasser nass machen und mit einer kreisenden Bewegung in Form einer 8 schmirgeln. Anschließend mit destilliertem Wasser abspülen und mit sauberer Luft trockenblasen.</p>
<p>Dark Spectral Reference</p>	<p>Hierunter verbirgt sich, dass es ein Restsignal gibt, falls man eine Probe mit Null Reflexion (also nichts) misst. Dabei fällt Licht in die schwarze Lichtfalle (Deckel) hinter der Probe und wird an dessen schwarzer Oberfläche reflektiert. Da auch schwarz eine Reflexion von ca. 5% (und nicht 0%) aufweist, kommt ein wenig Licht wieder zurück in die Kugel. Bei den Originaldeckeln der 150mm Kugeln sind dies rund 0.5%. Dies ist der Betrag, um den die Korrektur mit der installierten Spectralon-Korrektur korrigiert.</p>



Formel  
Reflexionskorrektur

$$\%R = \frac{R_{measured} - R_0}{1 - R_0} \cdot R_{100} \cdot 100$$

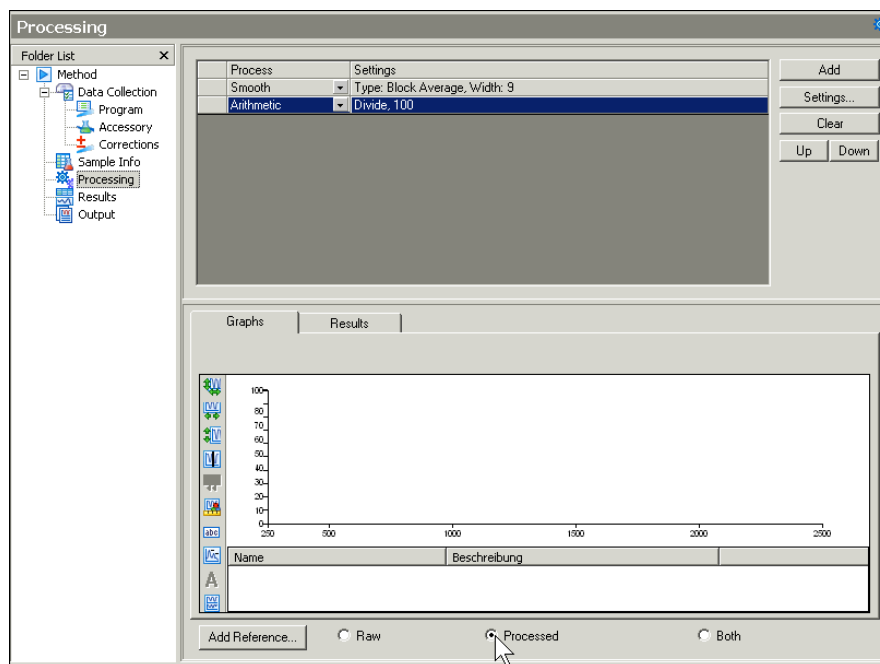
wobei  $R_{100}$  der Reflexionsgrad des Referenzmaterials ist (light spectral reference, z.B. Weißstandard oder Spiegel) und  $R_0$  der ohne Referenzmaterial (dark spectral reference).

Eigene Dark Spectral Reference

Ein mit schwarzem Auspuff- bzw. Ofenlack besprühtes Sandpapier oder auch mancher schwarze Samt reduziert z.B. die Reflexion von 0.5% auf 0.2% oder kleiner. Wird der original Deckel (= Lichtfalle) modifiziert oder eine andere effizientere Lichtfalle verwendet, so muss diese Korrektur natürlich angepasst werden.

Man macht also ein Autozero ohne jegliche Reflexionskorrektur. Vom Wellenlängenbereich wählt man den größtmöglichen, den auch das Spectralon-Spektrum hergibt (meist 2500-250 nm).

Dann entfernt man den Reflexionsstandard und misst das Spektrum. Am besten glättet man das Spektrum. Durch 100 teilt man es, falls dies bei der Light Spectral Reference auch nötig war.

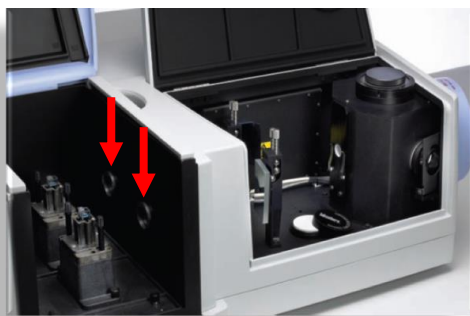


Das Processed Spektrum speichert man dann per Rechtsklick auf seinen Grafen binär ab.

## Messung Praxis 150mm Kugel

Probenraumfenster entfernen

Bei den neueren Kugeln mit kompakter Bauform bleibt der Standard-Probenraum frei. In diesem befinden sich insgesamt vier Probenraumfenster. Die rechten davon müssen entfernt werden, da sie ohne Funktion sind und durch Mehrfachreflexion mit der Probe (die es beim Autozero nicht gibt) die direkt an der Kugel gemessene Transmission unter  $0^\circ$  um bis zu 0.3%T zu hoch sein kann können.



Ähnliche Überlegungen für die Messung der Transmission unter  $0^\circ$  gelten für die Verwendung des Common-Beam-Depolarisators, Polarisators oder anderer Bauteile, die eine in Strahlrichtung zurück-reflektierende Oberfläche aufweisen.

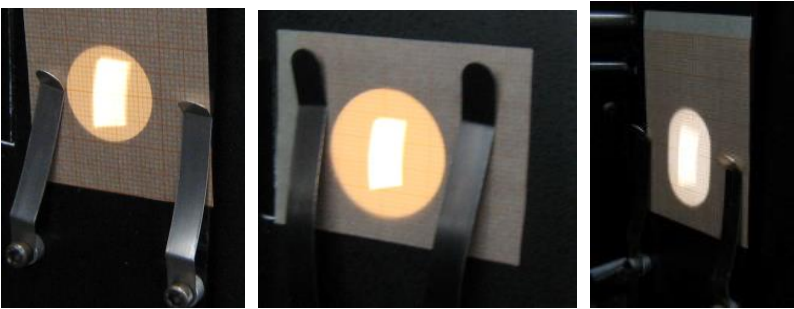
Der richtige Standard

Kommt es bei einer Messung der Reflexion auf hohe Genauigkeit an, sollte der verwendete bekannte Standard der Probe möglichst ähnlich sein.

Das bedeutet, sollen **gerichtet (= spiegelnd) reflektierende Proben** wie Gläser gemessen werden, sollte der Standard auch gerichtet reflektieren. Dies könnte also idealerweise ein kalibrierter Spiegel sein. Dadurch wird beim Autozero auch schon (genauso wie nachher mit der Probe) der Glanzport beleuchtet und von dort ausgehend die Kugel diffus illuminiert. Die Ausleuchtung der Kugel von hier kann nämlich zu einer unterschiedlichen Intensität führen z.B. aufgrund einer unterschiedlichen Reflektivität des (gealterten?) Spectralon Glanzports und auch weil auch die 150mm Kugel nicht eine 100% ideale Kugel ist. Würde mit Spectralon beim Autozero gemessen, dann ist vor allem in dem Bereich wo Spectralon absorbiert ein Unterschied zu sehen: Im UV und langwelligen NIR.

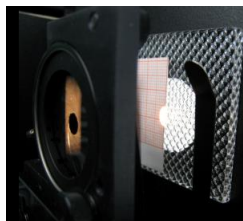
Sobald deutlich diffuse Anteile hinzukommen, wird der Spectralonstandard ideal.



<p>Transmission diffuser Proben</p>	<p>Sofern die Kugel überall gleichmäßig gut reflektiert, gibt es meist kein Problem: Beim Autozero wird zuerst der Weißstandard am R-Port getroffen und mit Probe dann zuerst die Kugel überall im Inneren. Lediglich die Abweichung der Kugel von einer idealen Kugel trägt zur Messunsicherheit bei.</p> <p>Ist allerdings der Weißstandard verschmutzt und die Kugel blütenweiß oder umgekehrt z.B. aufgrund einer alten Kugel mit erneuertem Standard, dann kommt es zu Unterschieden zwischen Autozero und Probenmessung und demnach zu einer signifikanten Fehlerquelle. Gut ist demnach, wenn Standard und Kugel gleich gut (oder „gleich schlecht“) sind. Neben einer aufwändigen Reinigung der Kugel kommt noch ein alternatives Verfahren in Betracht, was derzeit entwickelt wird.</p> <p>Dabei wird das Autozero mit einem dünnen diffusen Material am T-Port gemacht. Zur Probenmessung wird die Probe noch davor geklemmt und gemessen. Das Ergebnis ist um die Reflexionen zwischen Diffusor und Probe zu hoch und muss noch korrigiert werden. Hierbei kann auch die Abweichung der Kugel von einer idealen Kugel mit korrigiert werden.</p>
<p>Der T-Port</p>	<p>Bei der alten Bauform der Kugel (beide Probenräume) ist der T-Port rund mit einem Durchmesser von 19mm (Bild links). Der Spot ist hier so klein, dass noch mehr als 1mm zum Rand des Ports bleibt. Durch Abschrauben der Platte vor dem T-Port kann die Öffnung auf 25mm vergrößert werden (Bild Mitte), was bei dickeren bzw. diffusen Proben Sinn machen kann. Dies geht auch bei den Kugeln der neuen (kompakten) Bauform:</p>
	
<p>Rechts zu sehen ist die neue Form mit ovaler T-Port Platte (25x16mm). Bei der neueren Bauform ist der Strahl am T-Port geringfügig größer, so dass mit einer 19mm-Platte nicht gearbeitet werden sollte. Falls an der neuen Bauform nur eine Platte mit runden Loch vorhanden sein sollte, bitte melden bei <a href="mailto:ivo.stemmler@perkinelmer.com">ivo.stemmler@perkinelmer.com</a>.</p>	

**Kleine Spots (T)**

Am T-Port wirken sich Spalt und Common-Beam Maske nicht auf die Spotgröße aus. Daher muss man hier mit Blende und/oder Fokussier-Optik arbeiten. Am preiswertesten ist eine Blende vor der Probe, die beim Autozero einfach mit gemessen wird. Hier kann man einfach z.B. 1mm Spotgröße erzeugen. Wichtig ist, dass die Blende zwischen Autozero und Probenmessung nicht bewegt wird.



Eine Blende kurz vor der Probe oder am linken Rand des Standard-Probenraumes wirken sich auf die Spotgröße am T-Port aus.

Auch mit einer Linse wie im sog. Small Spot Kit kann z.B. fokussiert werden, wobei der Strahlquerschnitt in x und y jeweils etwa halbiert wird. Der Vorteil hierbei ist, dass im Vergleich zu Blenden fast keine Lichtintensität eingebüßt wird.

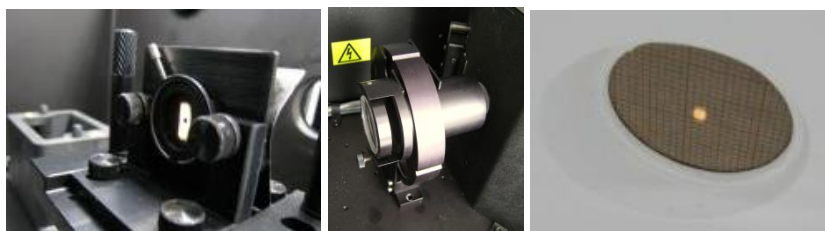
Bei kleinen Spots im NIR ist ein System mit InGaAs-Detektoren unbedingt empfehlenswert. Mit PbS-Detektoren arbeitet man meist am Limit und hat stark mit Rauschen und Referenzstrahlabschwächung zu kämpfen.

**Kleine Spots (R)**

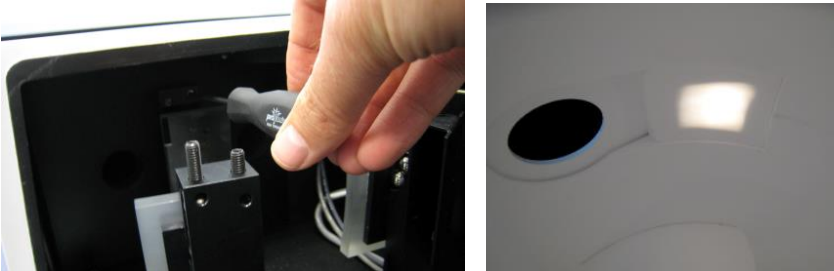

In Reflexion kann man nicht mehr so einfach mit Blenden arbeiten, da es keine wirklich schwarzen Blenden gibt und zudem mit dem Weißstandard korrigiert werden muss. Daher muss hier der Strahl bereits vor Eintritt in die Kugel verkleinert werden.

Am R-Port wirken sich Spalt und Common-Beam-Maske auf die Spot-Größe aus. Auch eine Blende an der Küvettenposition im Standard-Probenraum (Bild links) wirkt sich hier aus. Man kommt hier auf eine Größe auf fast 2mm herunter.

Die Blende ist kombinierbar mit dem sog. Small Spot Kit, einem Linsensystem vor dem T-Port der Kugel (Bild mitte), die den Spot zusätzlich noch etwas verkleinern kann bzw. mehr Lichtintensität bringt.



## Justage der Kugel

Allgemeines	<p>Die Justage der Kugel ist elementar für ein richtiges Messergebnis. Der Probenstrahl muss mittig durch alle drei Ports treffen (Transmissionsport -&gt; Reflexionsport -&gt; Glanzport) und er muss generell immer mindestens 1-2 mm von einer Kante weg sein. Ansonsten kann es Sprünge am Monochromatorwechsel geben (siehe auch extra Dokument).</p>
Weißes Licht erzeugen	<p>Durch Rechtsklick auf das Symbol Ihres Instruments im UVWinLab Explorer können Sie die <b>Manual Control</b> aufrufen. Dort können Sie für den maximalen Spot sorgen (5nm Vis Spalt und 100% Common-Beam Maske). Anschließend Alignment auswählen und ein- bis zweimal auf Apply klicken.</p>
Justage	<p>Durch Drehen der Justage-Schrauben an den Spiegeln. Es gibt jeweils eine Schraube für hoch/runter (oberste Schraube) und eine für rechts/links.</p> <p>Beispiel: Der Probenstrahl trifft mittig auf den T-Port und ist zu niedrig am R-Port, verläuft also nach unten. Dann den ersten (= rechten) Spiegel nach unten kippen und den zweiten Spiegel nach oben, bis der T-Port wieder mittig getroffen wird.</p> <p>Jetzt sind beide Ports mittig getroffen. Dann gilt es nur noch, den Glanzport zu überprüfen, der jetzt auch mittig sein sollte. Dazu kann ein Spiegel (oder eine CD) an den R-Port gehalten werden:</p>
	
<p>Mit einer M6 Mutter kann bei den neueren Kugeln diese Einstellung fixiert werden:</p>	
	

## Trouble Shooting

Allgemein	<p>Gerät aus- und anschalten (zuvor Software und Rechner aus). Dies kann einige Probleme lösen. Beim Einschalten wird URA z.B. vollständig initialisiert.</p> <p>Beim Einschalten muss der Referenzstrahlengang frei bleiben.</p>
Spektrometer kalibrieren	<p>Zu einer vollständigen Kalibrierung wird man alle 4 Wochen automatisch aufgefordert. Bei dieser Prozedur werden Spalt und Wellenlängen überprüft und ggf. nachjustiert. Sie dauert je nach Zubehör mindestens 7 Minuten. Am besten löst man die Kalibrierung dann von Hand aus, indem man den bevorzugt den Standard-Detektor einsetzt, Zubehöre und Abschwächer ausbaut (Referenzstrahlengang frei). Im UVWinLab Explorer klickt man dann rechts auf das Symbol des Instruments und wählt Calibrate aus.</p>
Full Reset	<p>Eine Stufe mehr als das Calibrate ist der „Full Reset“, bei welchem zusätzlich noch interne Speicher neu beschrieben werden. Diese Funktion ist nicht in UVWinLab implementiert. Man kann das Kommando jedoch auch per Windows-Hyperterminal schicken. Zwecks Konfiguration und kurzer Anleitung bitte bei <a href="mailto:ivo.stemmler@perkinelmer.com">ivo.stemmler@perkinelmer.com</a> melden.</p>
Lampen	<p>Auch Lampen können Auslöser für Probleme sein. Dann Gerät ausschalten, Lampen abkühlen lassen (siehe Bedienungsanleitung) und wechseln. Spektrometer wieder einschalten und im UVWinLab Explorer Rechtsklick auf das Instrument. Unter Properties kann dann für jede Lampe der Lampenzähler auf Null zurückgesetzt werden.</p>