

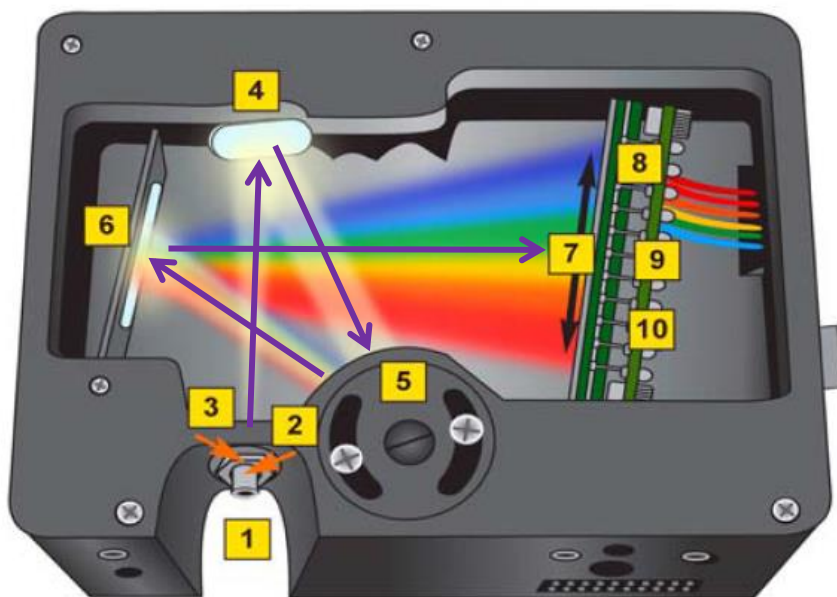
## Neeldumisspektri mõõtmine firma Ocean Optics mini-spektromeetriga USB 2000.

Aine neeldumisspektri uurimise töös saab ühe võimalusena registreerida spektreid arvuti USB porti liidendatud fiiberspektromeetriga Ocean Optics USB2000. Valguse neeldumise uurimise teoreetiline sissejuhatus/ ülevaade on esitatud praktikumitöö „Valguse neeldumise uurimine“ tööjuhendis [05](#) .

Põhjalikumat infot USB spektromeetrite ehituse ja kasutamise kohta leiab veebilehelt: <http://oceanoptics.com/product-category/usb-series/>

Spektromeetri kasutusjuhend [USB2000 Operating-Instructions.pdf](#) ning spektromeetri juhtimistarkvara kasutusjuhendid [SpectraSuite.pdf](#) ja [Overture.pdf](#), on leitavad lisaks tootja veebilehele <http://oceanoptics.com/> ka optika praktikumi veebilehelt: <http://www.physic.ut.ee/instituudid/efti/loengumaterjalid/optikaprax.html> ning õppeinfosüsteemist ÕIS [https://www.is.ut.ee/pls/ois\\_sso/!tere.tulemast](https://www.is.ut.ee/pls/ois_sso/!tere.tulemast) .

### 1. Spektromeetrite USB2000 ehitus ja tööpõhimõte.



**Joonis 1.** Spektromeetri USB 2000 ehitus

- 1) Optilise kiu ühendussõlm SMA 905, 2) Sisendpilu, 3) Optiline filter,
- 4) Kollimaatorpeegel, 5) Difraktsioonvõre, 6) Fokuseeriv peegel, 7) Detektorile koondav silinderläätis, 8) Detektor –CCD jadavastuvõtja

Spektromeeter USB 2000 on ehitatud Czerny-Turneri optilise skeemi järgi (Joonis 1). Valgus siseneb optilise kiu kaudu spektromeetrisse ühenduslülili 1 kaudu, mis garanteerib, et kiu ots on alati sama asendi spektromeetri fikseeritud sisendpilu 2 suhtes. Pilu asetseb kollimeeriva peegli 4

fokaaltasandis, millelt peegeldunud kollimeeritud, paralleelne kiirtekimp langeb difraktsioonvõrele 5, mis lahutab valguse spektriks. Fokuseeriv peegel 6 koondab võre poolt spektriks lahutatud kiirguse vastuvõtjale 8, milleks on 2048 elemendiga üherealine laengusidestusega mäluaatriks 8 ehk CCD jadavastuvõtja (*Charge Coupling Device*: Sony ILX511,  $14\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ , 12 bit). CCD tööpõhimõttest saab pisut põhjalikumalt lugeda optika praktikumi tööjuhendi [O17](#) lisast 3.

Igale jadavastuvõtja elemendile, pikslile, vastab oma kindel lainepikkus ja igale pikslile vastav loend (*count*) on võrdeline temale langevate footonite arvuga. Spektromeetri juhtprogramm võimaldab registreeritava spektrit kuvada arvuti ekraanile, teda salvestada ja töödelda.

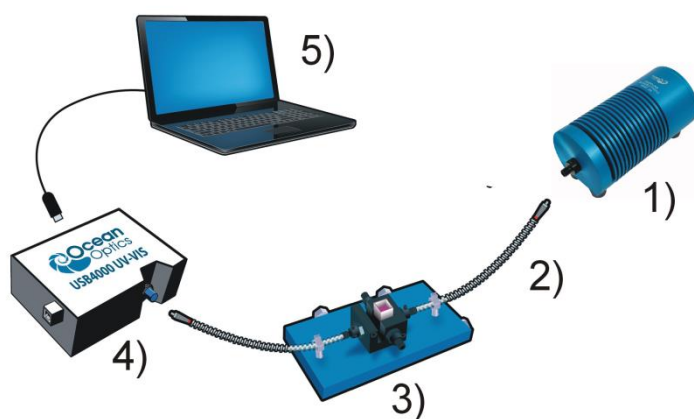
Spektromeetri spektraalne ulatus ja lahutusvõime sõltuvad tema CCD jadavastuvõtja elementide suuruselt ja arvust ning difraktsioonvõre parameetritest. Lahutusvõime sõltub lisaks neile suurustele ka sisendpilu laiusest. Spektromeeter esitab vaikumisi spektri intensiivsuste jaotuse, mille juures pole arvestatud tema tundlikkuse sõltuvust lainepikkusest, spektromeetri kostefunktsioonist. Tegelike intensiivsuste leidmiseks peab olema teada spektromeetri kostefunktsioon  $k(\lambda)$  kõigil jadavastuvõtja piksli väärtustel. Jagades registreeritud spektri loendi spektromeetri kostefunktsiooni väärtusega sel lainepikkusel, saamegi valgusallika tegeliku intensiivsuste jaotuse sõltuvalt lainepikkusest.

Spektromeetri kostefunktsiooni on võimalik leida tuntud intensiivsuse jaotusega kalibrimislampide abil. USB2000 jaoks registreeritud kostefunktsiooni väärtused leiab failis [USB2000 kostefunktsioon.xlsx](#).

Kuna objekti neeldumisspektri mõõtmine toimub võrdlusmeetodil etalonobjekti suhtes, mille neeldumine on vaadeldavas lainepikkuste piirkonnas teada (lihtsamatel juhtudel on etalonobjekti neeldumine ligikaudu 0, siis aparatuuri kostet pole vaja teada ega määrata (vt juhend [O5](#), valem 1) ).

## 2. Katseskeem neeldumisspektrite mõõtmiseks

Neeldumisspektrite mõõtmiseks vajalikud vahendid on esitatud Joonisel 2. Halogeenlambist 1 lähtuv pideva spektriga kiirgus juhitakse optilise kiu 2 kaudu [neeldumisrakku 3](#), milles saab kiust 2 väljuva



Joonis 2. Neeldumise mõõtmiste skeem:

- 1) valgusallikas, 2) optilised valgusjuhid, 3) küvetihoidja küveti või uuritava filtriga,
- 4) spektromeeter, 5) arvuti.

kiirguse teele asetada klaasfiltreid ja küvette vedelike neeldumise uurimiseks. Kiust lähtuv valgus kollimeeritakse raku sisendis oleva läätse abil, nii et uuritavat objekti läbib paralleelne kiirtevihk. Objekti läbinud valguse koondatakse teise rakus oleva läätse abil spektromeetrisse 4 mineva kiu otsale. Registreeritav spekter kuvatakse arvuti 5 ekraanil, millega saab ka salvestada kuvatava spektri.

### 3. Spektraalmõõtmised Ocean Optics tarkvaraga Overture abil.

Neeldumise mõõtmistel kasutatakse Ocean Optics USB spektromeetrite juhtprogrammi [Overture](#).

#### 3.1. Juhtprogrammi Overture menüüd ja ikoonid

Programmi ekraaniaknad on kujutatud [joonisel 3](#). Kui peatuda hiirega ikooniriba ikoonidel, kuvab programm ikooni tähenduse. Neeldumisspektrite mõõtmistel on neist olulised järgmised:

##### Akna allservas:

##### 3.1.1 Signaali kogumisaeg (*Integration time*).

Integration Time  ms

Ruutu kirjutatud number määrab kõigi pikslite ekspositsioonaja millisekundites. Lühim võimalik ekspositsiooni- ehk kogumisaeg on 3 ms, pikim võib ulatuda minutitesse, kuid paarikümnest sekundist pikemate ekspositsiooniaegade korral hakkab oluliselt halvenema signaal-müra suhe. Pikema ekspositsioonijaga saadakse suurema signaal, kuid liiga pikk ekspositsioon võib viia sensori küllastusse – ekraanil kuvatav signaal läheb skaalast välja. Mõõtmiste sooritamisel tuleb valida sobiv ekspositsiooniaeg, nii et ka ilma filtriteta valgusallika (referentssignaali) registreerimisel ei läheks ükski spektri piirkond küllastusse.

##### 3.1.2. Keskmistamine (*Average*).

Average  Scans

Signaal-müra suhte parandamiseks saab keskmistada teatud arv spektreid. Lisaks on võimalik spektreid siluda näidates silumisakna laiuse pikslites  Pixels . Soovitavad parameetrid: keskmistamine >5, silumine 2-5.

##### Akna ülaserba ikoonireas:



##### 3.1.3. Intensiivsus (*Intensity*)

Selles režiimis spektromeeter registreerib ühe ekspositsioonijaga jooksul kiirguse spektraalse jaotuse loendi (*counts*). Saamaks tegelikku intensiivsuste spektraalset jaotust tuleb võtta arvesse spektromeetri spektraalset kostet. Neeldumise mõõtmistel peab valgusallikas uuritavas lainepikkuste vahemikus kiirgama piisava intensiivsusega pidevat spektrit. Gaaslahendusel põhinevad joonspektreid kiirgavad spektraallambid pole selleks tööks sobivad.



Neeldumisspektrite registreerimiseks ja kuvamiseks peab eelnevalt olema salvestatud nii valgusallika nn referents- kui ka mõõtmisseadme nn. taustspekter.

### 3.1.4. Referentsspekter (*Store Reference spectrum*)

Uuritavat objekti läbiva või selles neelduva kiirguse määramiseks peab meil teada olema objektile langeva valguse spekter e. võrdlusspekter, mida kutsutakse ka referentsspektri (ingl. *reference*). Võrdlusspekter peab võtma valgusallika kiirgusspektrit ja peegelduskadusid objekti pindadelt. Tema registreerimiseks asetatakse valguse teele küvetihoidjasse tuntud läbilaskvusega võrdlusobjekt, milleks võib olla värvitu klaasfilter, mille läbilaskvus vaadeldavas spektraalpiirkonnas on 1. Peegelduskaod tema pindadelt oleksid samasuured kui uuritava objektil. Vedelike uurimisel on võrdlusobjektiks küvett puhta lahustiga, ilma lahustatud uuritava aineta.

Referentsspektri registreerimisel valitakse kogumisaeg selline, et signaal ei väljuks ühelgi vaadeldaval lainepikkusel skaalast. Parima tulemuse saavutamiseks tuleb valida ekspositsiooniaeg selline, et referentsspektri maksimum oleks umbes 85% spektromeetri maksimaalväärtusest (USB2000 korral 3400 ühikut). Referentsspektri näide on [joonisel 3a](#). Referentssignaali salvestamiseks arvuti mällu klikitakse spektri intensiivsuse mõõtmise režiimis  referentsspektri ikoonil . Alati kui muudetakse registreerimise seadeid (ekspositsiooniaeg, kaugused, küveti pikkus), tuleb salvestada uus referents ja taust (foon).


### 3.1.5. Salvesta taustspekter (*Store Dark Spectrum*)

Võrdlemaks proovikeha läbinud kiirguse spektrit talle langenud spektriga, on vaja teada ka spektromeetri nn nulli tegelikku väärtust. Selleks blokeeritakse spektromeetrisse viivasse fiibrisse pääsev valgus ja spektri intensiivsuse mõõtmise režiimis  klikitakse ikoonil  (*Store Dark Spectrum*), millega salvestatakse valgustamata olekule vastav spektromeetri signaal arvuti mällu. Taustspektri näide on [joonisel 3b](#). See nn. taustsignaal on summa väga erinevatest komponentides: ruumi foon, hajumine spektromeetris, laengu väljalugemise müra ja muud elektroonsed ning optilised tegurid. Ümbritsevast ruumist lähtuva hajunud valguse osakaalu vähendamiseks tuleb kõigil mõõtmistel ning referents- ja taustspektri registreerimisel katta mõõterakk varjukarbiga.

Referents- ja taustspektrid tuleb salvestada alati ühesuguste ekspositsiooniaegade juures.

Kui taustspekter ja referentsspekter on salvestatud, saab spektromeetriga töötada ka neeldumiste ja läbilaskvuste mõõterežiimides.

### 3.1.6. Läbilaskvusspekter (*Transmission*)

Kui taust- ja referentsspektrid on salvestatud, siis on võimalik spektromeeter viia läbilaskvuse mõõtmise režiimi klõpsates ikoonil . Läbilaskvusemoodis on y-telje ühikuks protsendid ja Läbilaskvusspekter (vt. joonis 3c), mis on saadud vastavalt valemile (1) kuvatakse ekraanil).

$$T(\%) = \left( \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \right), \quad (1)$$


kus

$S_{\lambda}$  on uuritava objekti läbinud valguse intensiivsus lainepikkusel  $\lambda$

$D_{\lambda}$  on taustspektri intensiivsus lainepikkusel  $\lambda$

$R_{\lambda}$  on referentsspektri intensiivsus lainepikkusel  $\lambda$ .

### 3.1.7. Neeldumine (Absorbance)

Neeldumise mõõtmise režiimi saab spektromeetri viia klikates ikoonil  (taust- ja referentspektrid peavad olema salvestatud puhvrise).

Ekraanil kuvatakse valemile (2) põhjal saadud neeldumisspekter (joonis 3d):


$$A = -\log_{10} \left( \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \right). \quad (2)$$

Läbilaskvus- ja neeldumisspektri mõõtmise režiimid võimaldavad vajadusel jälgida neeldumise või läbilaskvuse muutusi ajas.


Kui registreerida ja salvestada eraldi nii taust-, referents- ja objekti läbinud kiirguse spektrid, saab läbilaskvus- ja neeldumisspektrid arvutada valemite (1) ja (2) järgi ka hiljem.

Kui on teada objektide paksus  $d$ , saab leida ka neeldumisteguri  $k_{\lambda}$ . ([vt valem 19 Juhend O5](#)).

### 3.1.8. Andmete salvestamine

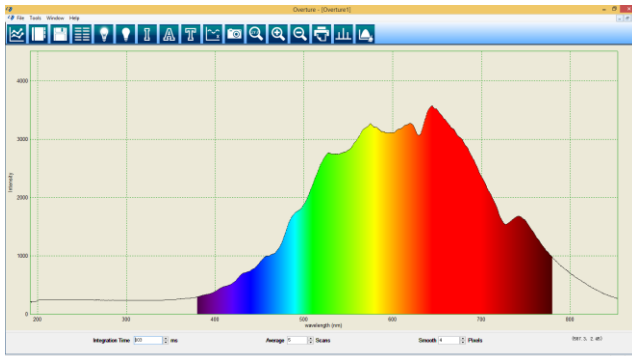
Kui soovitakse töödelda ja esitada spektrit MathCad-is Excel-is või mõnes muus programmis, tuleb spekter salvestada numbrilisel kujul. Klõpsates ikoonile  (*copy data to clipboard*) kopeeritakse andmed arvuti puhvrise kahetulbalisel kujul. Salvestise esimeses tulbas on igale CCD jadavastuvõtja elemendile (pikslile) vastav lainepikkus nanomeetrites ja teises tulbas registreeritud intensiivsuse loend (*counts*), teises tulbas sõltuvalt kasutatavast registreerimise moodist kas intensiivsus, neelduvus või läbilaskvus.

Need andmed saab kopeerida, kleepida (*paste*) otse arvutusprogrammi või tekstifaili .

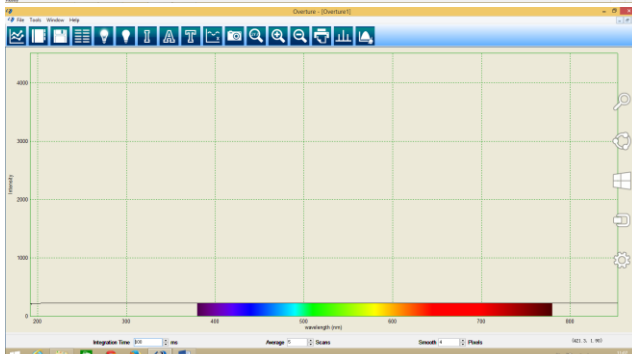
Teine võimalus on salvestada nad spektrifailidena laiendiga “.spec” klikates ikooni salvesta spekter  *Save spectrum* või salvestades rippmenüüst saki “File” all. Selliselt salvestatud spektreid on võimalik hiljem avada ja vaadata registreerimisel kasutatud programmi Overture abil, aga neid saab avada ka Exceli ja WordPadiga.

Joonis 3. Programmiga Overture registreeritud spektrid

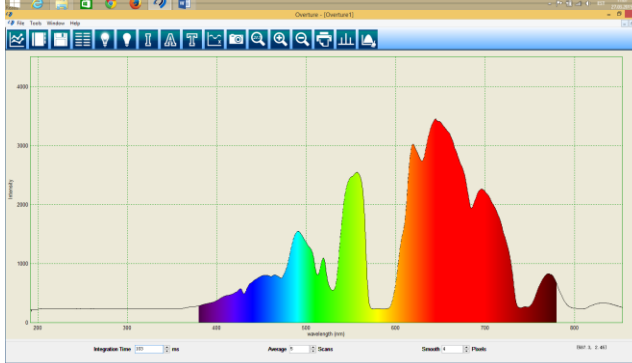
a) Valgusallika spekter (*Reference*)



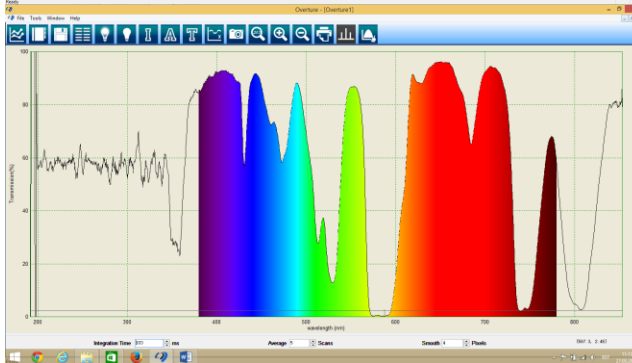
b) Taustspekter (*Dark*)



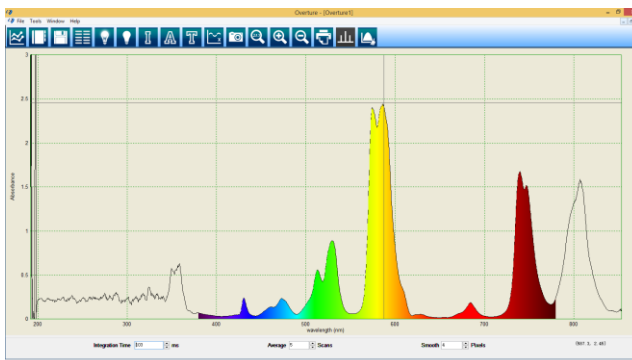
c) Objekti läbinud valguse intensiivsus (*Intensity*). Tavalises spektroskoobis oleksid neeldumisjooned näha tumedate ribadena pideva spektri taustal.



c) Läbilaskvusspekter (*Transmission*)



d) Neeldumisspekter (*Absorbance*)



## 4. PRAKTILINE TÖÖ: Valgusfiltrite neeldumis- ja läbilaskvusspektrite mõõtmine.

### 4.1. Tööülesanne

- Komplekti valgusfiltrite neeldumisspektrite mõõtmine ja nende neeldumistegurite  $k_\lambda$  leidmine.
- Filtrite kombinatsioonide leidmine, mis eristaksid tugevad elavhõbeda (Hg) jooned lainepikkustel 435,8 nm, 546,1 nm ja kaksikjooned 577,0/579,1 nm, nii et teiste tugevate Hg spektrijoonte osakaal läbinud valguses oleks minimaalne.
- Inimsilma tundlikkuse kõverale lähedase läbilaskvuskõveraga filtrite kombinatsiooni leidmine. Silma spektraalse tundlikkuse kõvera leiab aineveebis failis: [Inimsilma spektraalne tundlikkus.xlsx](#)

### 4.2. Töövahendid

Spektromeeter USB 2000; valgusallikas; küvetihoidja, optilised kiud spektromeetri, küveti/filtri-hoidja ja valgusallika ühendamiseks.

Optilise kiu kinnitusega filtrihoidja, elavhõbelamp.

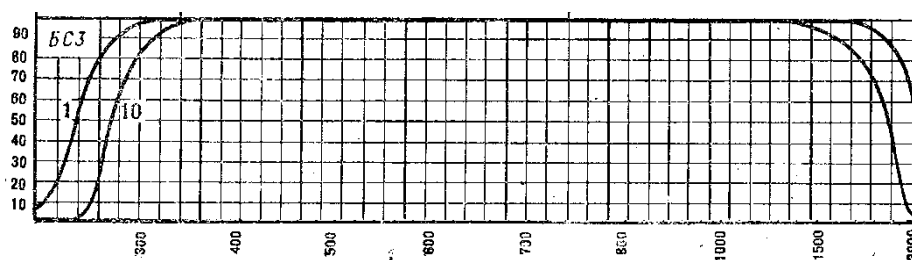
Uuritavad klaasfiltrid, mille tähised ja paksused on esitatud tabelis 1:

Tabel 1. Töös kasutatavad filtrid

Filter	БС-3	СС-15	СЗС-21	ЗС-7	ЗС-8	ЖЗС-18	ЖС-11	ОС-11	ОС-13	ПС-7
Paksus, mm	2,19(2)	2,01(2)	2,91(2)	4,46(4)	2,01(3)	1,87(4)	3,19(2)	3,05(2)	3,09(3)	3,05(2)

### 4.3. Klaasfiltrite neeldumis- ja läbilaskvusspektrite mõõtmine

Võrdlusobjektiks referentsspektri registreerimisel on klaasfilter БС-3, mille läbilaskvus nähtava valguse piirkonnas on praktiliselt 1 (vt. Joonis 4).



Joonis 4. Filtri БС-3 läbilaskvusspektrid 1 mm ja 10 mm klaaside korral.

Töö käigus registreeritakse kõigi kompleksis olevate valgusfiltrite läbilaskvus- ja neeldumisspektrid (vt alapunktid 3.1.6 ja 3.1.7) ja salvestatakse vastavad failid. Võttes arvesse filtrite paksusi, arvutatakse ka neeldumistegurid. Esitatakse registreeritud spektrid ja filtrite neeldumistegurite sõltuvused lainepikkusest  $k_\lambda$ . Neeldumis- ja läbilaskvusspektreid on mõttekas registreerida spektri piirkonnas, kus kasutatava valgusallika kiirgus on veel küllaldane, so vahemikus 350 – 850 nm.

#### 4.4. Elavhõbeda spektrijoonte eraldusfiltrite koostamine

Filtrite mõõdetud läbilaskvusspektrite põhjal koostada filtrite kombinatsioonid, millega saab Hg spektrist eraldada tugevaid spektrijooni 435,8 nm, 546, 1 nm või kaksikjoont 577,0/579,1 nm, nii et teiste tugevate spektrijoonte mõju oleks minimaalne. Hinnata eraldatud spektrijoonte puhtust – kui suur osa filtrit läbinud valguses on teistel tugevatel spektrijoontel.

Õige filtrite kombinatsiooni leidmisel tuleb arvestada, et tema läbilaskvus võrdub liidetavate filtrite läbilaskvuste korrutisega. Täiendav valguse kadu on tingitud peegeldumistest mitmetelt pindadelt.

Kasutades Hg lampi ja filtrite hoidjat, saab kontrollida koostatud liitfiltri sobivust ja mõõta eraldatud spektrijoone puhtust.

### 5. Küsimused

1. Kui suur viga tekib, kui kasutada võrdlusobjektina klaasi BC-3 asemel BC-8 . Mõlemate klaaside läbilaskvus vaadeldavas piirkonnas on 100, murdumisnäitajad BC-3  $n_D=1,512$  ja BC-8  $n_D= 1,725$ ; PC-7 korral  $n_D=1,537$  3C-7  $n_D=1,535$
2. Spektromeetri ehitus