



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 16 423 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
G 01 J 1/04
G 01 N 21/25

21 Aktenzeichen: P 44 16 423.8
22 Anmeldetag: 10. 5. 94
43 Offenlegungstag: 16. 2. 95

DE 44 16 423 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:
O.K. Tec Optik Keramik Technologie GmbH, 07745
Jena, DE

72 Erfinder:
Arnold, Ralf, 07747 Jena, DE; Emmrich, Roland, Dr.,
07743 Jena, DE

54 Dispersives Spektralphotometer

57 Dispersives Spektralphotometer mit Lichtquelle 1, Lichtwellenleitern 3 und 4, variabler, lichtwegbeeinflussender optomechanischer Anordnung 8, Küvettenschacht 13 für Küvette 21 verschiedener Größe, optischen Hilfsmitteln 10 und 11 zur Formung des Strahlenganges, spektral auflösendem Photometerbaustein 12 zur Umwandlung der optischen in elektrische Signale, Mikrocontroller 14 mit integrierten Analog/Digital-Wandler zur digitalen Meßwertgewinnung und -auswertung, digitalem Datenträger 15, Energieversorgung 16 und einer Eingabe/Ausgabe-Einheit zur Steuerung des Meßprozesses und zur Anzeige der Meßergebnisse, wobei der bei spektroskopischen Messungen übliche Referenzstrahlengang durch eine den Lichtweg beeinflussende optomechanische Anordnung 8 ersetzt ist und wobei zur Berechnung der Referenzleistung der jeweiligen Messung erforderliche Konstanten durch ein digitales Speichermedium bereitgestellt werden.

DE 44 16 423 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 94 408 067/444

18/29

Die Erfindung betrifft ein dispersives Spektralphotometer der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Art.

Bekannte, meist mit einem Personalcomputer gekoppelte Spektralphotometer besitzen ein großes Volumen und eine große Masse, so daß diese deshalb für einen mobilen, akkumulatorgestützten Betrieb nicht geeignet sind. Darüber hinaus erfordern diese die Durchführung einer Referenzmessung, um die für die Berechnung der spektralen Extinktion $E(\lambda)$ der verschiedenen Wellenlängen λ

$$E(\lambda) = \ln \left(\frac{P_0(\lambda)}{P(\lambda)} \right) \quad (I)$$

notwendige, die spektrale Extinktion der Küvette und des Lösungsmittels bzw. der Nachweisreagenz und die spektrale Leistungsverteilung der Lichtquelle beinhalten, vom Detektor erfaßte Anfangsleistung $P_0(\lambda)$ zu erhalten.

Diese Referenzmessung erfolgt bei Einstrahlgeräten zeitlich versetzt meist vor Beginn der eigentlichen Messung. Daraus resultiert wiederum der Nachteil, daß Schwankungen der spektralen Leistung der Lichtquelle während der Messung nicht berücksichtigt werden können. Insbesondere bei Langzeitmessungen können daraus Meßungenauigkeiten resultieren.

Bei Zweistrahlmeßgeräten erfolgen die Messungen der Referenz und des Probanden zeitlich parallel, aber räumlich getrennt. Dabei ist es möglich, das dispersive Element (i.d.R. Gitter) im Strahlengang vor den Probenräumen der Referenz und des Probanden anzuordnen. Dadurch wird zwar nur ein dispersives Element benötigt, aber die Aufnahme der Intensitäten über die einzelnen Wellenlängen muß zeitlich hintereinander erfolgen. Die Meßzeit erhöht sich. Ordnet man hingegen zwei dispersive Elemente nach den Probenräumen der Referenz und des Probanden an, so erhöht sich der apparative Aufwand beträchtlich.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein kleines, kompaktes, energiesparendes, vor Ort einsetzbares, flexibles Gerät zu entwickeln, das leicht von einer Person getragen und mit einem eingebauten Akkumulator betrieben werden kann.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß durch die Verwendung eines kommerziell verfügbaren, kompakten, optisch integrierten Bausteins, welcher das dispersive Element (i.d.R. Gitter) und einen Vielelementdetektor (Detektorzeile) enthält und eines auf nur einer Leiterplatte angeordneten Mikrocontrollers mit eingebautem Analog/Digital-Wandler ein kleines energiesparendes Photometer geschaffen werden kann. Das dispersive Bauteil ist dabei notwendigerweise dem Probenraum nachgeordnet.

Um mit nur einem dispersiven Element arbeiten zu können, ist es notwendig, die Referenzmessung vor der eigentlichen Probenmessung durchzuführen und diesen Meßwert zwischenspeichern. Setzt man (reproduzierbar) zylindrische Küvetten mit gleicher Transmission und Lösungsmittel mit gleichem spektralen Extinktionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ voraus, so ist es bei Berücksichtigung des Innendurchmessers d der Küvette möglich, die zur Berechnung der Extinktion nach Gl.(I) erforderliche Anfangsleistung

$$P_0(\lambda) = T_K(\lambda)e^{-2\alpha(\lambda)d}P_L(\lambda) \quad (II)$$

zu ermitteln, wenn man die auf die Probandenküvette einwirkende Leistung der Lichtquelle $P_L(\lambda)$ kennt. Es ist daher möglich, anstelle der Referenzmessung nur eine Messung der Leistung $P_L(\lambda)$ durchzuführen und die Transmission

$$T_{KL}(\lambda) = T_K(\lambda)e^{-2\alpha(\lambda)d} \quad (III)$$

der Küvette mit Lösungsmittel numerisch nach

$$P_0(\lambda) = T_{KL}(\lambda)P_L(\lambda) \quad (IV)$$

zu berücksichtigen.

Dazu ist es erforderlich, den Strahlengang so zu beeinflussen, daß anstelle der Referenzmessung das von der Lichtquelle kommende Licht direkt zum dispersiven Element geleitet wird. Diese Lichtumleitung erfolgt zweckmäßigerweise unter Umgehung des Küvettenraumes, da dann auch eine Referenzmessung unter kurzzeitiger Unterbrechung der eigentlichen Messung, daß heißt bei eingesetzter Küvette erfolgen kann. Dem kommt weiterhin der Umstand zugute, daß durch Verwendung des Vielelementdetektors die Messung für alle Wellenlängen gleichzeitig und damit schnell erfolgen kann.

Im Zuge der damit erforderlichen Manipulation des Lichtweges bietet es sich an, den Lichtweg unterbrechbar zu gestalten, um den unter anderem wesentlich temperaturabhängigen Dunkelstrom der Elemente des Vielelementdetektors ermitteln und numerisch berücksichtigen zu können. Ein kurzzeitiges Abschalten der Lichtquelle zu diesem Zweck scheidet aus, da dies deren Stabilität beeinflusst.

Zur Realisierung einer flexiblen Problemlösung ist es weiterhin günstig, die Verwendung von Küvetten verschiedener Größen zu ermöglichen. Auf Grund der leichten, preiswerten Verfügbarkeit ist die Verwendung zylindrischer Küvetten vorteilhaft. Das erfordert jedoch einen im Bereich des Küvettenraumes zylindersymmetrischen Strahlengang, da dieser in seiner Geometrie unabhängig von Vorhandensein und Durchmesser einer Küvette ist. Zur Berücksichtigung des Innendurchmessers d der Küvette in Gl. (III) muß dabei erkannt werden, welche Küvette eines eingeschränkten Größensortimentes im Strahlengang vorhanden ist.

Alternativ kann die Verwendung quaderförmiger Küvetten mit quadratischer Grundfläche vorteilhaft sein, da diese nur einen parallelen, leichter realisierbaren Strahlengang im Bereich der Küvette erfordern. Die Größe d der Gin. (II) und (III) entspricht dann natürlich dem Abstand in Strahlrichtung der Lichtein- und Lichtaustrittsflächen der Küvette.

Abb. 1 zeigt das erfindungsgemäße Photometer in der Draufsicht, wobei vorteilhafte Weiterentwicklungen und Modifikationen in den weiteren Abbildungen beschrieben sind.

Das in Abb. 1 beschriebene Photometer besteht aus einer dem Stand der Technik entsprechenden Lichtquelle 1 mit Lichtwellenleiterkoppelung 2. Als Lichtquelle 1 findet, je nach Einsatzzweck, eine kontinuierlich arbeitende Halogen- oder Wolframlampe oder eine Xenon-Blitzlampe Verwendung. Zur Energieeinsparung sind diese nur bei in den Küvettenraum 13 eingesetzter Küvette 21 aktiv.

Das in den Lichtwellenleiter 3 eingekoppelt Licht verläßt diesen innerhalb des Aperturkegels des Lichtwellenleiters 3.

lenleiters 3 in Richtung der zur Strahlformung dienenden Optik 10, die mindestens eine torische oder Zylindermantelfläche beinhaltet. Anschließend transmittiert das Licht die im Küvettenhalter 13 (siehe auch Abb. 3) zentrisch angeordnete Küvette 21, reflektiert am Zylinderspiegel 11 und koppelt nach erneuter Transmission der Küvette mit Hilfe der Optik 10 in den zum Spektrometerbaustein 12 führenden Lichtwellenleiter 4 ein. Im Spektrometerbaustein 12 erfolgt an einem als dispersives Element dienenden Gitter die spektrale Zerlegung der optischen Leistung (des Lichtes), die an einer Dioden- oder CCD-Zeile in elektrische Analogwerte und im nachgeschalteten AnalogiDigital-Wandler des Mikrocontrollers 14 in digitale Meßwerte der spektralen optischen Leistung $P(\lambda)$ umgewandelt werden. Diese Meßwerte werden zur Weiterverarbeitung im Speicher des Mikrocontrollers 14 zwischengespeichert.

Parallel dazu wird beim Einsetzen der Küvette mittels am Küvettenhalter 13 angebrachten Sensoren deren Typ festgestellt. Den dem Typ entsprechenden Transmissionsfaktor T_{KL} entnimmt der Mikrocontroller dem auswechselbaren Datenträger 15, wo er im durch den Anwender bereitgestellten Meßprogramm enthalten ist. Die Messung der genutzten Leistung der Lichtquelle erfolgt programmgesteuert in hinreichend kleinen Zeitabständen. Dazu wird mit Hilfe einer optomechanischen Anordnung 8 — hier bestehend aus einer mit einem Schrittmotor 9 angetriebenen, Löcher 20 enthaltenden Scheibe 5 (siehe auch Abb. 2) — ein Hohlspiegel derart in den Strahlengang gebracht, daß das den Lichtwellenleiter 3 verlassende Licht unmittelbar in den Lichtwellenleiter 4 weitergeleitet wird. Aus dem daraus resultierenden Meßwert $PL(\lambda)$ erfolgt unter Verwendung des Transmissionsfaktors $T_{KL}(\lambda)$ die Berechnung des Referenzmeßwertes $P_R(\lambda)$, der ebenfalls im Speicher des Mikrocontrollers zwischengespeichert wird.

Als Ergebnis berechnet der Microcontroller nun die spektrale Extinktion oder Transmission der Probanden nach Gl. (I). Dieses Ergebnis kann — entsprechend Anwenderwunsch — im Datenträger 15 gespeichert und/oder auf dem LCD-Grafikdisplay der Ein-/Ausgabeeinheit 17 angezeigt werden.

Die optomechanische Anordnung 8 beinhaltet weiterhin einen Spiegel oder Absorber, der — in bestimmten Zeitabständen in den Strahlengang eingebracht — verhindert, daß Licht des Lichtwellenleiters 3 in den Lichtwellenleiter 4 gelangt. Die dabei gewonnenen Meßwerte entsprechen dem Dunkelstrom der Dioden- oder CCD-Zeile und dem aus der Umgebung evtl. einwirkenden Streulicht. Sie dienen zur rechnerischen Kompensation der genannten Einflüsse.

Die im Gerät enthaltene Ein-/Ausgabeeinheit 17 besteht aus einer spritzwasserunempfindlichen Tastatur geringer Masse und Bauhöhe, z. B. einer Folienflach-tastatur und einem energiesparenden, grafikfähigen LCD-Bildschirm. Alternativ kann die Ein-/Ausgabeeinheit 17 aus einem örtlich aufgelöst berührungssensitiven LCD-Bildschirm (Touchscreen) bestehen.

Um die Universalität des Einsatzes zu erhöhen, besitzt das erfindungsgemäße Photometer eine in den Abbildungen nicht dargestellte serielle Schnittstelle, mit deren Hilfe es komplett ferngesteuert, die erforderlichen Konstanten bereitstellt und die Meßwerte abgerufen werden können. Damit ist der wesentlich komfortablere Betrieb des Photometers von einem Personalcomputer einerseits und der möglicherweise erforderliche, ferngesteuerte Betrieb als Datenlogger mit Durchflußküvette direkt an der Meßstelle möglich.

Ein Ausführungsbeispiel des alternativ zu verwendenden Photometers zeigt Abb. 5, wobei, im Unterschied zum Photometer der Abb. 1, ein im Bereich der einzusetzenden Küvette (über dem Küvettenhalter 24) paralleler Strahlengang realisiert wurde. Die dabei verwandte Optik 22 beinhaltet keine torischen oder Zylindermantelflächen. Die Optik 23 ist ein Planspiegel.

Eine in den Photometern der Abb. 1 und 5 ebenfalls verwendbare optomechanische Anordnung 8 zeigt Abb. 4. Darin dient ein mit einer Bohrung 19 versehener Quader 18 als Träger der Elemente 6 und 7. Er wird durch einen nicht dargestellten schrittweisen Antrieb entsprechend im Strahlengang gedreht.

Eine dritte Realisierungsvariante der optomechanischen Anordnung 8 besteht darin, die Elemente 6 und 7 auf je einer Wippe anzubringen. Die beiden Wippen sind hintereinander in Strahlengang angeordnet und können einzeln unter Verwendung je eines Elektromagneten in den Strahlengang (in ihre Endlage) gekippt werden. Bei inaktivem Elektromagneten werden die Wippen zweckmäßigerweise durch je eine Feder oder je einen Dauermagneten in ihrer anderen Endlage fixiert.

Patentansprüche

1. Dispersives Spektralphotometer mit einem Meßstrahlengang, einer Lichtquelle (1) mit Lichtwellenleitereinkoppelungsoptik (2), Lichtwellenleitern (3) und (4), Optiken zur Beeinflussung des Strahlenganges (10) und (11), einem Küvettenhalter (13), einem Spektrometerbaustein (12), einem Mikrocontroller (14) mit RAM oder Flash-EPROM, einem Datenträger (15), einer Energieversorgung (16) und einer Ein-/Ausgabe-Einheit (17) dadurch gekennzeichnet, daß der Referenzlichtweg durch ein mit Hilfe einer optomechanischen Anordnung (8) in den Meßstrahlengang einbringbares optisches Element (6) und einen numerisch bereitgestellten, für die jeweilige Meßart, Küvettengröße und Wellenlänge konstanten Transmissionsfaktor ersetzt wird, daß als Spektrometerbaustein (13) eine kompakte, ein Gitter und einen linearen Vielelementdetektor enthaltende Einheit der Maximalgröße 50·60·70mm³ Verwendung findet und daß der geometrische Strahlverlauf des Meßstrahlenganges annähernd unabhängig von Vorhandensein und Größe einer Küvette in Küvettenhalter (13) ist.
2. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtquelle (1) eine kontinuierlich arbeitende Halogen- oder Wolframlampe verwandt wird.
3. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtquelle (1) eine kompakte Xenon-Blitzlampe verwandt wird.
4. Dispersives Spektralphotometer nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle (1) nur bei in den Küvettenhalter (13) eingesetzter Küvette aktiv ist.
5. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Küvettenhalter (13) ein rotationssymmetrischer, abgestufter Körper verwandt wird, der für zylindrischen Küvetten (21) verschiedener Größe jeweils ein plane, zentrierte Standfläche besitzt.
6. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Küvettenhalter (24) ein quadratischer, abgestufter Körper ver-

- wandt wird, der für quaderförmige Küvetten verschiedener Größe mit quadratischer Grundfläche jeweils eine plane, auf den Schnittpunkt der Diagonalen der Quadrate zentrierende Standfläche besitzt.
7. Dispersives Spektralphotometer nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Küvettenhalter Mittel zur Detektion der Küvettengröße beinhaltet.
8. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese Mittel (13) einen Mikroschalter oder eine Lichtschranke für jede Küvettengröße beinhalten oder daß dieses Mittel (13) ein einzelner, induktiver oder kapazitiver, stufenweise getriggert Sensor ist.
9. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahlverlauf im Bereich der einzusetzenden Küvetten zylindersymmetrisch zur Küvettenachse ist.
10. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahlverlauf im Bereich der einzusetzenden Küvetten parallel ist und annähernd senkrecht auf den Lichtein- und Lichtaustrittsflächen der Küvette steht.
11. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Meßstrahlengang einbringbare Element (6) ein Hohlspiegel ist.
12. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Meßstrahlengang einbringbare Element (6) ein Ellipsoid oder ein Tripelspiegel bzw. -prisma mit ein oder zwei symmetrisch zur Spiegel- bzw. Prismenachse vorgesetzten Linsen oder Linsensystemen ersetzt ist.
13. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die optomechanische Anordnung (8) einen Spiegel (7) oder Absorber enthält, welcher verhindert, daß dem Lichtwellenleiter (3) entstammendes Licht in den Lichtwellenleiter (4) gelangt.
14. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die optomechanische Anordnung (8) aus einer mit Hilfe eines schrittweise arbeitenden Antriebes (9) getriebenen Scheibe (5) mit Löchern (20) und aufgesetzten Elementen (6) und (7) besteht.
15. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die optomechanische Anordnung (8) aus einem mit Hilfe eines schrittweise arbeitenden Antriebes (9) getriebenen, die Elemente (6) und (7) tragenden, mit einem Loch (19) versehenen Quader (18) besteht.
16. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die optomechanische Anordnung (8) aus einer das Element (6) und aus einer das Element (7) tragenden Wippe besteht, wobei beide Wippen im Strahlengang hintereinander angeordnet sind.
17. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese Wippen durch je eine Feder oder einen Dauermagneten in einer Endlage festgehalten werden.
18. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Kippen der Wippen in die andere Endlage und das dortige Festhalten durch Elektromagneten erfolgt.
19. Dispersives Spektralphotometer nach An-

- spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ein-/Ausgabeeinheit (17) aus einer spritzwasserunempfindlichen Tastatur und einem LCD-Bildschirm besteht.
20. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Tastatur eine Folienflachtastatur ist.
21. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ein-/Ausgabeeinheit ein berührungsempfindlicher LCD-Bildschirm (Touchscreen) ist.
22. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium ein von außen auswechselbarer Datenträger ist.
23. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der auswechselbare Datenträger eine Diskette, Magnetkarte, PCMCIA-Flash-EPROM oder Chipkarte ist.
24. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der lineare Vielelementdetektor eine Dioden- oder CCD-Zeile ist.
25. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der numerisch berücksichtigte Transmissionsfaktor die Transmission der Küvette, die Extinktion des Lösungsmittels und die Reflexions- und sonstigen optischen Verluste zwischen den und einschließlich der Elemente (10) und (11) beinhaltet.
26. Dispersives Spektralphotometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der das Photometer steuernde Microcontroller eine serielle Schnittstelle besitzt, über welche das dispersive Spektralphotometer ferngesteuert werden kann.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

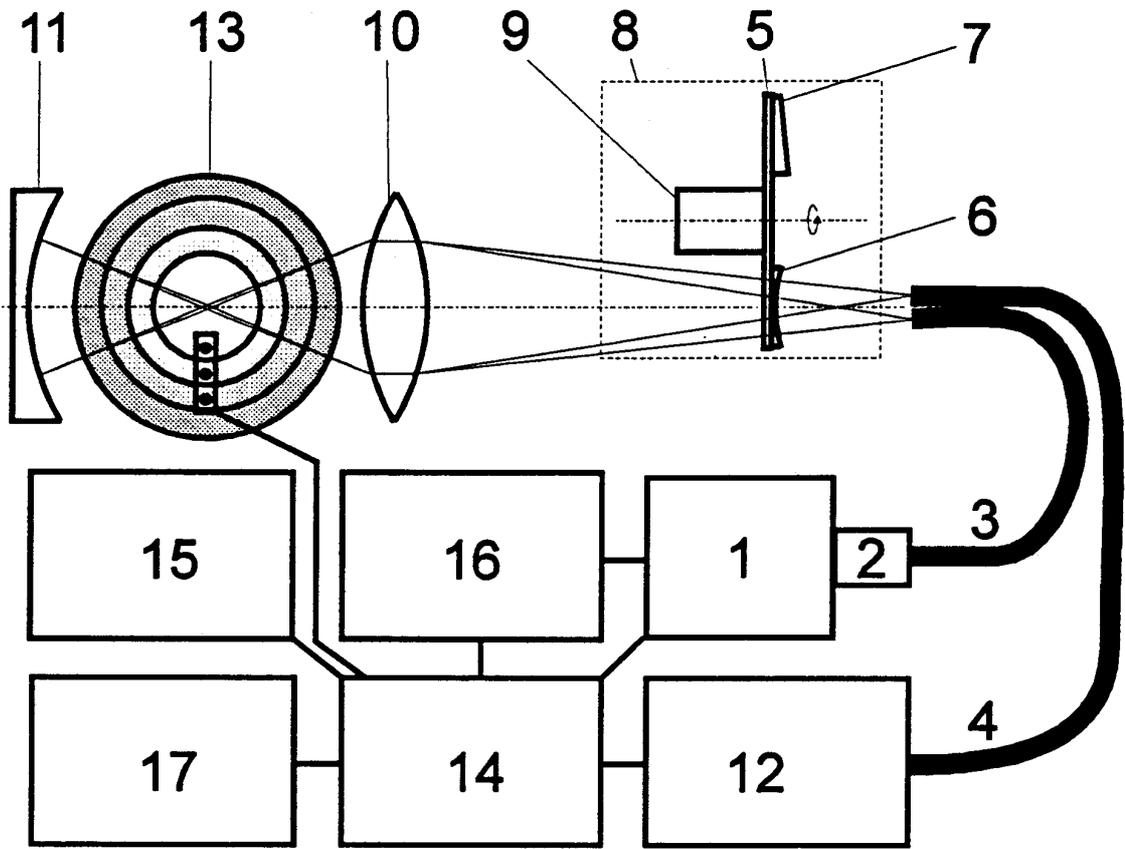


Abbildung 1

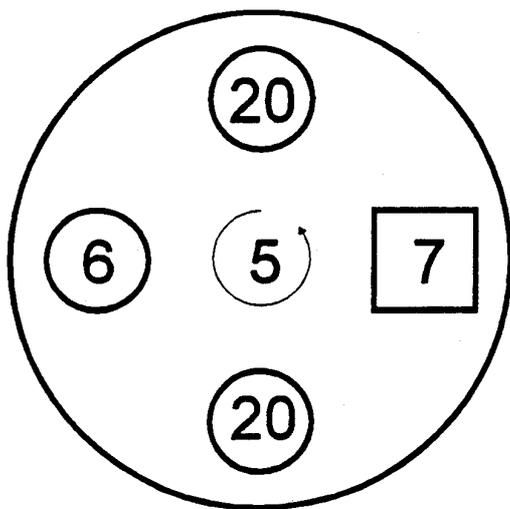


Abbildung 2

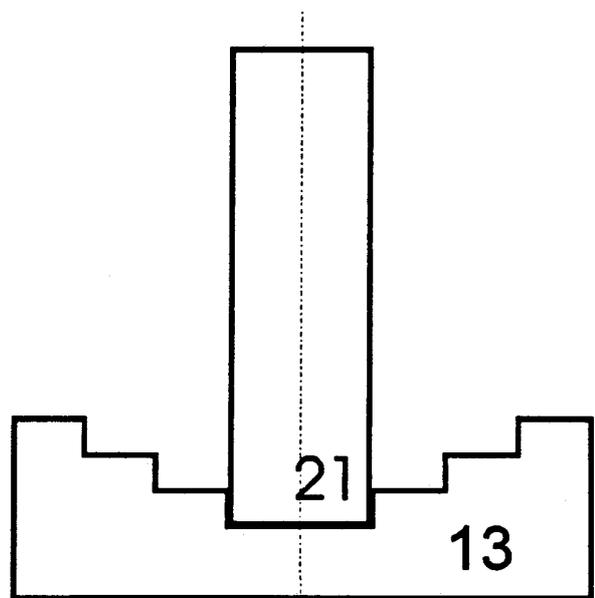


Abbildung 3

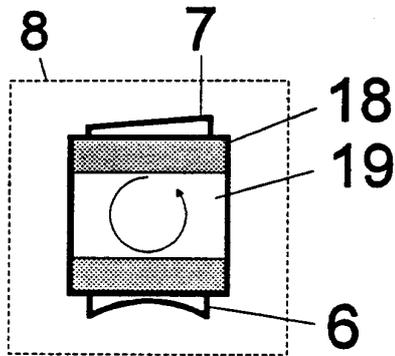


Abbildung 4a

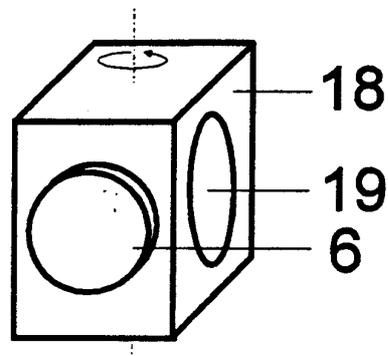


Abbildung 4b

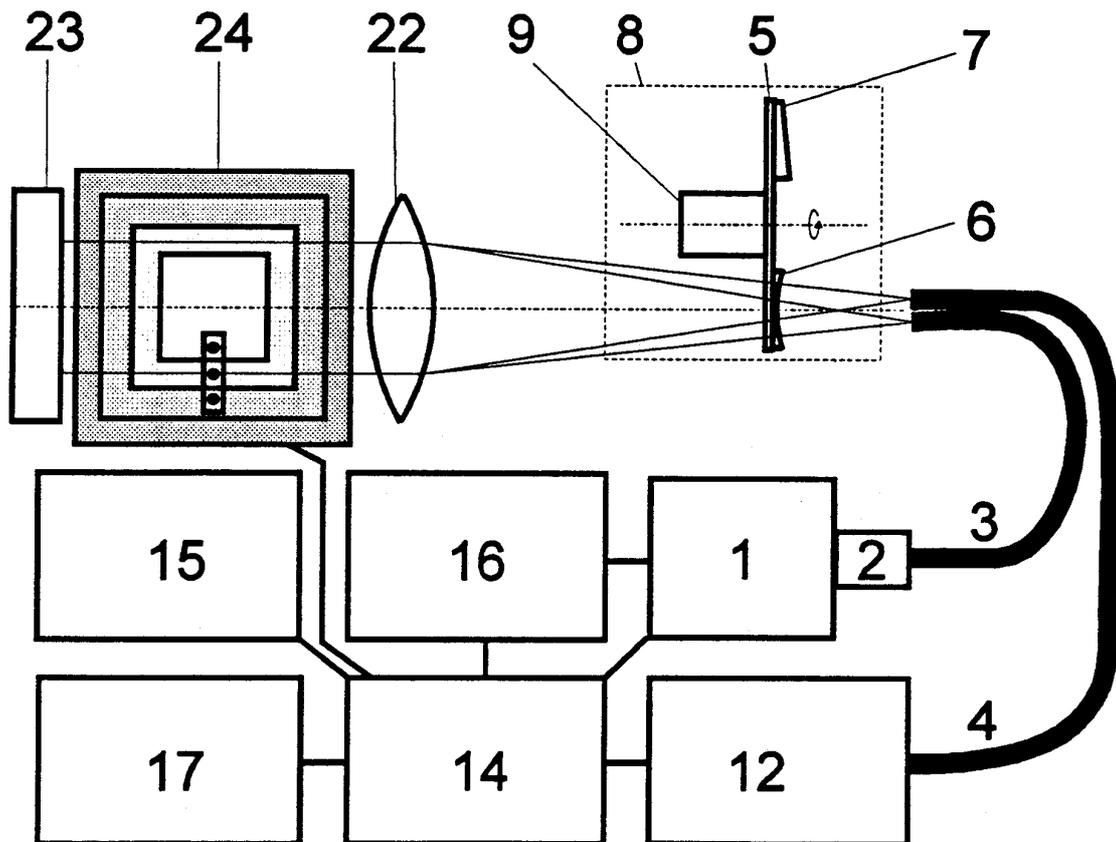


Abbildung 5