



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 33 305 A 1**

51 Int. Cl. 6:
G 01 N 21/01
G 01 N 21/64
G 01 N 21/65
G 01 N 21/55

21 Aktenzeichen: P 44 33 305.6
22 Anmeldetag: 28. 9. 94
43 Offenlegungstag: 4. 4. 96

DE 44 33 305 A 1

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

72 Erfinder:
Arnold, Ralf, 07747 Jena, DE

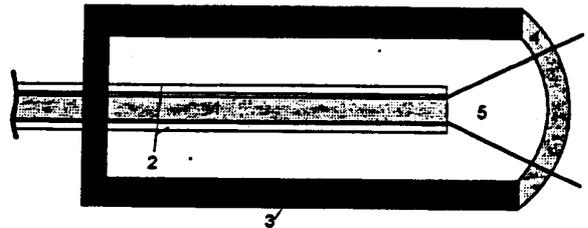
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	31 13 248 C2
DE-AS	22 11 702
DE	39 23 950 A1
DE	34 18 839 A1
DE	30 28 013 A1
DE	27 01 901 A1
DE	94 03 540 U1
DE	93 19 750 U1
US	52 77 872
US	49 75 237
US	47 68 879
US	46 26 693

US 38 05 065
EP 02 30 679 A1
Laser in Surgery and Medicine, 8, 1988, S.1-9;
Fresenius J.Anal.Chem.,338, 1990, S.2-8;
JP 2-28543 A., In: Patents Abstracts of Japan, P-1034,
April 10, 1990, Vol. 14, No. 179;

54 Faseroptische Sonde

57 Faseroptische Sonde zur Messung von gestreuter Strahlung, Fluoreszenz oder des Ramaneffektes mit am sondenseitigen Ende parallel und zentralsymmetrisch angeordneten optischen Fasern (1) und (2) und einem konzentrischen Meniskus (4) als Ein- und Austrittsfenster. Die Anordnung der Fasern ist derart ausgelegt, daß am Meniskus reflektierte Teile der aus der strahlungszuführenden Faser kommenden Strahlung (5) nicht in die zur Detektion der Fluoreszenz oder der gestreuten Strahlung bestimmten Fasern gelangen kann. Die Sonde besitzt ferner eine auch als Grundkörper (3) dienende Schutzhülle.



DE 44 33 305 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02.96 602 014/13

2/31

Die Erfindung betrifft eine Sonde zur Messung der Fluoreszenz, der Streuung und des Ramaneffektes gemäß den in den Oberbegriffen der Ansprüche 1 bis 8 genannten Art, die sich durch eine gesteigerte Meßgenauigkeit und -empfindlichkeit auszeichnet.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Fluoreszenz-, Streustrahlungs- und Ramansonde zu entwickeln, die sich durch ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis (störende Reflexe werden im weiteren definitionsgemäß dem Rauschen zugeordnet) einerseits und durch eine gute Beständigkeit gegenüber aggressiven chemischen Substanzen sowie extremen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) andererseits auszeichnet. Darüber hinaus ist eine Kompaktheit des Aufbaues gefordert, die es gestattet, die Sonde in 12 mm-Durchführungen (Durchmesser), wie sie in vielen chemischen Apparaten und Anlagen vorhanden sind, einzubauen.

Bekannte Lösungen, bei denen die optischen Fasern nicht durch eine Hülle, beinhaltend ein Ein- und Austrittsfenster für die Strahlung (in weiteren Fenster), geschützt sind (z. B. EP 0 335 725, US 5 013 150), d. h. bei denen die Faserenden direkt mit der zu untersuchenden Substanz (in weiteren Proband) in Kontakt kommen, besitzen den wesentlichen Nachteil, daß die optischen Fasern direkt dem Probanden ausgesetzt sind. Dadurch ist eine Beeinflussung oder Zerstörung der Fasern an ihren probandenseitigen Ende möglich, bei aggressiven Probanden sogar wahrscheinlich. Weiterhin sind dauerhafte Einlagerungen von Bestandteilen der bzw. des Probanden in der Faser und ein damit verbundener "Gedächtniseffekt" möglich.

Andere Lösungen (z. B. EP 0 047 094) bevorzugen Glasstäbe anstelle eines Fensters zur Durchführung der Strahlung durch eine vorhandene Schutzhülle. Das setzt aber voraus, daß diese Stäbe an ihrer Oberfläche oder in ihrem Inneren (ähnlich der Fasern) die Strahlung reflektieren, wozu ein Brechzahlprofil zur Totalreflexion oder eine Oberflächenverspiegelung erforderlich ist. Damit sind diese Lösungen zwar, verglichen mit den Faserenden, unempfindlicher gegenüber Probanden, aber sie sind immer noch empfindlich genug, um aggressiven Probanden nicht stand halten zu können. Außerdem lassen diese oft auf Grund ihrer Kompliziertheit einen kompakten Aufbau nicht zu.

Werden herkömmliche Fenster, meist als Planplatten aufgeführt, verwendet, entstehen Reflexe an der Fensteroberfläche. Diese könnte man durch eine transmissionssteigernde Beschichtung unterdrücken, was an der Außenseite des Fensters wiederum zu einer verringerten chemischen Resistenz führt.

Durch eine Anordnung der Fasern direkt an der Innenseite des Fensters kann verhindert werden, daß an dessen Innenseite reflektierte Strahlung der bestrahlenden Faser(n) in die strahlungsdetektierende(n) Faser(n) gelangt, da dann die Detektionsfaser(n) außerhalb des (der) Aperturkegel(s) der Bestrahlungsfaser(n) liegt. Diese Möglichkeiten sind z. B. in den Schriften EP 0 047 049 und EP 0 230 679 angewandt worden. Um aber zu verhindern, daß an der Außenseite des Fensters reflektiertes Licht der bestrahlenden Faser in die strahlungsdetektierende Faser gelangt, müssen die Fenster entweder für aus- und eintretende Strahlung getrennt (z. B. EP 0 047 049, Fig. 4) oder sehr dünn (EP 0 230 679) ausgeführt werden. Die getrennte Ausführung bedingt einen technologischen Mehraufwand und verhindert eine kompakte Baugröße, die sehr dünne Ausführung des

Fensters führt zu Stabilitätsproblemen, die insbesondere bei unter extremen Bedingungen (Druck, Temperatur) zu untersuchenden Probanden problematisch sind.

Darüber hinaus ist bei Lösungen, deren Fasern unter einem von Null verschiedenen Winkel (nicht parallel) angeordnet sind, das sich aus der geometrischen Überschneidung der Aperturkegel der bestrahlenden und detektierenden Fasern ergebende aktive Wechselwirkungsvolumen (bei Streustrahlungsmessungen an Festkörpern deren Durchschnitt mit der streuenden Oberfläche) beschränkt. Als Beispiel für eine solche Ausführung steht EP 0 335 725. Daraus resultiert eine verminderte Empfindlichkeit verglichen mit faserparallelen Anordnungen.

Unter Verwendung der vorliegenden Erfindung ist es möglich, trotz eines genügend dicken, einteiligen Fensters zu verhindern, daß Fenster-Reflexe der Strahlung die Messungen beeinträchtigen. Grundlage dafür (Bild 1) bilden eine spezielle zentralsymmetrische Anordnung der Fasern (1 und 2) und die Ausführung des Fensters der Schutzhülle (3) als konzentrischer Meniskus (4). Dadurch werden alle reflektierten Teile der innerhalb der Aperturkegels (5) der bestrahlenden Faser (1) liegenden Strahlung in diese zurückgeworfen.

Der Verlauf der Reflexe läßt sich durch eine optische Abbildung (Bild 2) beschreiben. Das Objekt (6) charakterisiert den Radius der im Zentrum 10 der zentralsymmetrischen Faseranordnung liegenden, bestrahlenden Faser (1). Der Punkt 10 bezeichnet gleichzeitig den Krümmungsmittelpunkt des konzentrischen Meniskus (4). Das Objekt wird nun unter Zuhilfenahme des Brennpunktes (8) der inneren Meniskusfläche und der Brennpunktes (9) der äußeren Meniskusfläche von beiden Flächen identisch zum Bild 7 des Objektes (6) abgebildet. Bild und Objekt sind gleich groß und besitzen den gleichen Abstand zum Meniskus. Die bestrahlende Faser wird also auf sich selbst abgebildet. Dadurch ist verhindert, daß Strahlung per Oberflächenreflex am Meniskus in die detektierenden Fasern (2) gelangt. Aus der Umkehrbarkeit der Lichtwege und aus der Symmetrie der Anordnung folgt, daß bei Vertauschung der Rolle der bestrahlenden und detektierenden Fasern (1 und 2) die Enden der Fasern (2) auf die gegenüberliegenden Enden der Fasern (1) abgebildet werden. Die Anordnung ist also gegen die Vertauschung der Faserfunktion invariant.

Zur Realisierung eines maximalen Überdeckungsbereichs der Aperturkegel der Fasern (1 und 2) und damit zur Steigerung der Empfindlichkeit ist es sinnvoll, die Anordnung nicht nur auf die Ebene zu beschränken. Es empfiehlt sich daher auf zum Punkt 10 in der Ebene der Faserenden liegende zentralsymmetrische Anordnungen über zu gehen. Zentralsymmetrisch bedeutet hierbei die Symmetrie bei Umkehrung der Vorzeichen der Objektkoordinaten in der Ebene der Faserende.

Ausführungen möglicher Anordnungen zeigen die Bilder 3 und 4, wobei die zentrale, bestrahlende Faser (1, Bild 3) auch durch ein Bündel (1, Bild 4) ersetzt werden kann. Ebenfalls möglich (Bild 5) ist eine "ringweise" oder jede andere zentralsymmetrische Durchmischung der Fasern 1 und 2. Zur weiteren Maximierung des Überdeckungsbereichs der Aperturkegel werden alle Fasern parallel angeordnet. Nur so ist ein auseinanderlaufen der Aperturkegel zu verhindern.

Die Größe und Anzahl der anzuordnenden Fasern ist, bedingt durch die Symmetrie der Anordnung, nur durch die Größe der Schutzhülle beschränkt. Geometrisch optische Abbildungsfehler auf Grund nichtparaxialer Ab-

bildungen spielen eine zu vernachlässigende Rolle, da die Apertur der Fasern begrenzend wirkt. Ebenso vernachlässigbar ist die Kohärenz und die zeitliche Verteilung der Strahlungsenergie. Hierbei wirkt lediglich die Faser beschränkend.

Die Ausführung der Schutzhülle aus Stahl, Keramik oder aus ähnlich chemisch resistenten Stoffen erweist sich als vorteilhaft. Bei manchen Einsatzbedingungen kann es dabei erforderlich sein, diese Schutzhülle gasdicht auszuführen und eventuell mit Schutzgas zu befüllen.

Patentansprüche

1. Faseroptische Sonde zur Messung der Fluoreszenz, der diffusen Reflexion oder des Ramaneffekts von festen, pulverförmigen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen beinhaltend ein oder mehrere optische Fasern zur Bestrahlung der Meßsubstanz mit elektromagnetischer Strahlung aus dem Bereich zwischen 200 nm und 5 μ m, ein oder mehrere optische Fasern zur Detektion der diffus reflektierten bzw. fluoreszierten elektromagnetischen Strahlung, eine intransparente Schutzhülle und ein transparentes Fenster für die elektromagnetische Strahlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das transparente Fenster ein konzentrischer Meniskus ist. 15
2. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle sondenseitigen Faserenden gruppenweise zentral symmetrisch zur durch den Mittelpunkt der Meniskenflächen verlaufenden Formachse des konzentrischen Meniskus angeordnet sind, d. h. daß zu allen bestrahlenden (detektierenden) Fasern zentralsymmetrisch ebenfalls bestrahlende (detektierende) Fasern angeordnet sind. 20
3. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bestrahlende und detektierende Fasern ihre Funktionen tauschen können. 25
4. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich zur Verwendung mit kontinuierlicher als auch gepulster und kohärenter, teilkohärenter als auch inkohärenter elektromagnetischer Strahlung eignet. 30
5. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intransparente Schutzhülle aus Metall oder Keramik besteht. 35
6. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der konzentrische Meniskus aus Glas, Saphir, Carbiden, Aluminaten, Fluoriden, Phosphiden, Sulfiden, Arseniden, Telluriden, Chloriden, Bromiden, Germanium, Silizium oder Diamant besteht. 40
7. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die intransparente Schutzhülle allseitig gasdicht ausgeführt und/oder mit Schutzgas befüllt sein kann ist. 45

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

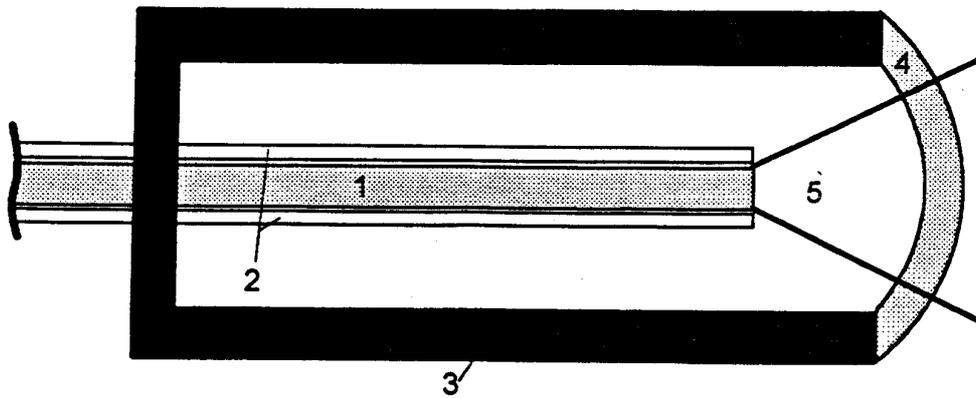


Bild 1

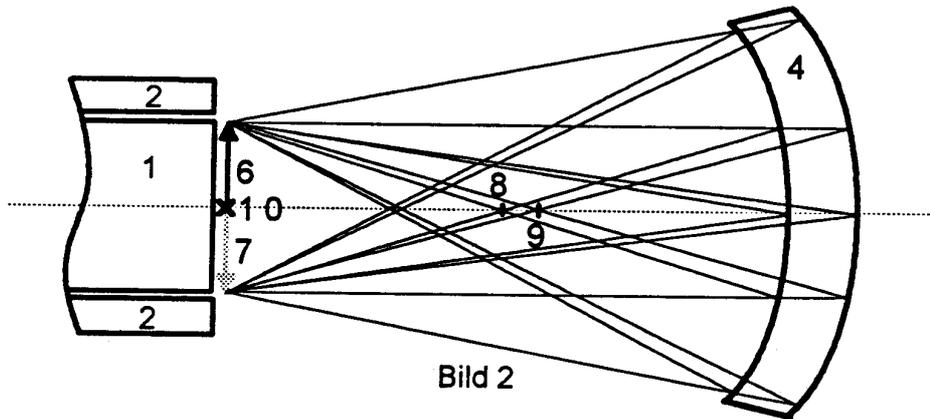


Bild 2

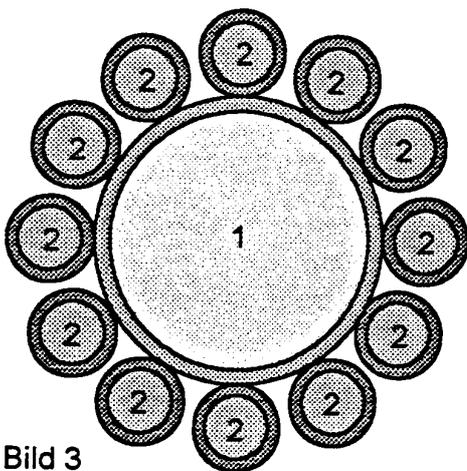


Bild 3

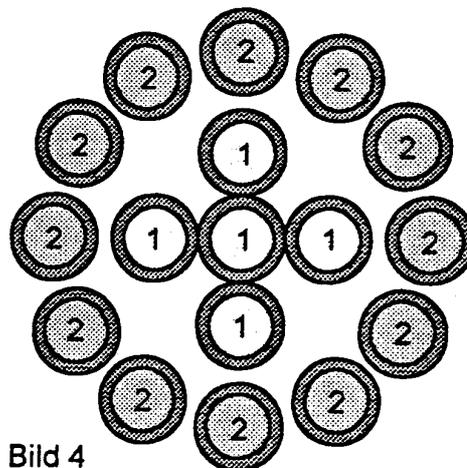


Bild 4

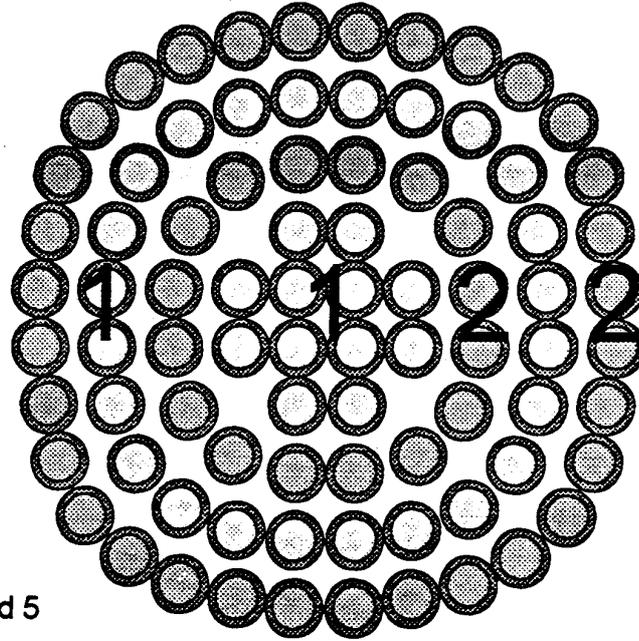


Bild 5