

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Anmeldenummer: GM 50159/2023
(22) Anmeldetag: 19.10.2023
(24) Beginn der Schutzdauer: 15.04.2025
(45) Veröffentlicht am: 15.04.2025

(51) Int. Cl.: **G01N 21/64** (2006.01)
G01N 21/03 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2016077741 A1
US 4153369 A
CN 1614395 A
WO 2005114146 A1

(73) Gebrauchsmusterinhaber:
Takeda Pharmaceutical Company Limited
541-0045 Osaka-shi, Osaka (JP)

(54) **Referenzprobe für Photolumineszenz-Spektrometer**

(57) Die Erfindung betrifft eine Referenzprobe (13) mit einem Lumineszenzelement (5) aus einem lumineszierenden Festkörper zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz, und mit einem nicht-lumineszierenden Körper (14), der das Lumineszenzelement (5) zumindest teilweise umfasst und/oder trägt. Die Referenzprobe (13) ist derart ausgestaltet, dass sie in einem Küvettenhalter (15) des Photolumineszenz-Spektrometers aufnehmbar ist, wobei das Lumineszenzelement (5) bei Aufnahme der Referenzprobe (13) im Küvettenhalter (15) im Strahlengang des Photolumineszenz-Spektrometers zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz positioniert ist und der nichtlumineszierende Körper (14) außerhalb des Strahlengangs positioniert ist.

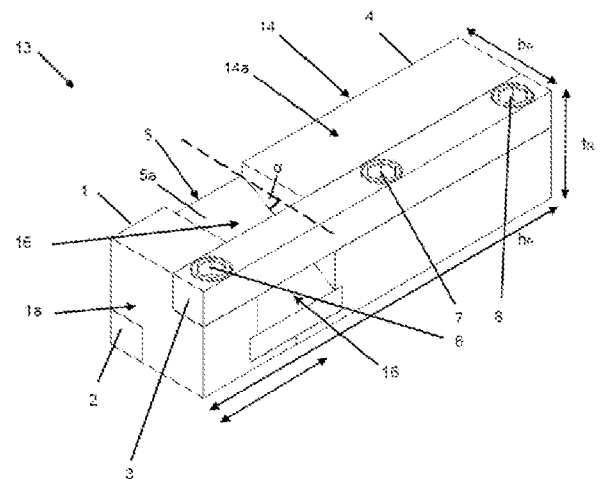


Fig. 2(a)

Beschreibung

REFERENZPROBE FÜR PHOTOLUMINESZENZ-SPEKTROMETER

TECHNISCHES FELD

[0001] Die Erfindung betrifft eine Referenzprobe für Photolumineszenz-Spektrometer, ein Photolumineszenz-Spektrometer sowie die Verwendung einer Referenzprobe und ein Verfahren zum Kalibrieren eines Spektrometers mit der Referenzprobe.

HINTERGRUND

[0002] Photolumineszenz-Spektrometer mit Probenküvetten kommen häufig zum Einsatz.

[0003] Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung steht insbesondere bei häufigem Umbau des Spektrometers im Vordergrund. Oft sind Kalibrierungen hinsichtlich der Wellenlänge und eine Überprüfung der Stabilität hinsichtlich Driften nötig. Dazu werden Referenzproben, sog. Wellenlängenstandards, verwendet.

[0004] Bekannt sind Festkörper-Referenzproben für Photolumineszenz-Spektrometer als massiver Glasblock (d.h. ein Volumenkörper aus Glas) in Küvettenform, beispielsweise gemäß NIST SRM 2940-2944 oder BAM F-012. Der Referenz-Volumenkörper wird (auch in seinem Inneren) angeregt und luminesziert.

[0005] Jedoch werden immer höhere Anforderungen an die Präzision, Herstellung, Handhabbarkeit und Kosten hinsichtlich einer Referenzprobe gestellt. Daher ist eine Referenzprobe wünschenswert, die eine präzise Kalibrierung eines Photolumineszenz-Spektrometers ermöglicht, wobei die Probe einfach und kostengünstiger hergestellt werden kann und gleichzeitig eine gute Handhabbarkeit bei der Kalibrierung zulässt.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die Erfindung betrifft eine Referenzprobe, die auch als Wellenlängenstandard bezeichnet werden kann. Diese kann in (Photo)Lumineszenz-Spektrometern, d. h. Spektrometern für fluoreszierende oder phosphoreszierende Proben, zum Einsatz kommen. Typische Wellenlängen können im UV-Bereich liegen.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Referenzprobe für ein Photolumineszenz-Spektrometer. Die Referenzprobe weist ein Lumineszenzelement (d.h. ein lumineszierendes Element) aus einem lumineszierenden Festkörper zur Positionierung im Strahlengang zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz auf. Des Weiteren weist die Referenzprobe einen nicht-lumineszierenden Körper zur Positionierung außerhalb des Strahlengangs auf. D. h., der nicht-lumineszierende Körper ist frei von lumineszierendem Material. Der nicht-lumineszierende Körper umfasst bzw. umschließt zumindest abschnittsweise das Lumineszenzelement und/oder trägt das Lumineszenzelement zumindest abschnittsweise. Die Referenzprobe ist derart ausgestaltet, dass sie in einem Küvettenhalter eines Photolumineszenz-Spektrometers aufnehmbar ist. Bei Aufnahme im Küvettenhalter ist das Lumineszenzelement im Strahlengang des Photolumineszenz-Spektrometers zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz positioniert ist, und der nicht-lumineszierende Körper ist außerhalb des Strahlengangs positioniert.

[0008] Das Lumineszenzelement ist derart eingerichtet, dass es (im Wesentlichen) an der Oberfläche luminesziert. Das kann bedeuten, dass das Lumineszenzelement aus Material besteht, das entsprechend stark absorbiert. Bspw. kann der Absorptionskoeffizient mehr als $1/\text{cm}$ betragen. (Die Eindringtiefe des Lichts kann bis etwa 6 mm betragen.) Hinsichtlich des Materials ist eine Dotierung der Oberflächen-Lumineszenz zuträglich, die ein geeignetes Absorptions- und Lumineszenz-Spektrum zeigt. Mit einer Referenzprobe gemäß der vorliegenden Erfindung kann daher wünschenswerter Weise auch eine Überprüfung des Anregungsspektrums möglich sein, nicht nur des Emissionsspektrums. Dazu entsprechen die Absorptionsmaxima im Lumineszenzele-

ment den Maxima der Fluoreszenzanregung. Dies ermöglicht eine genaue Überprüfung und somit genaue Kalibrierung bzw. Verifizierung.

[0009] Die Referenzprobe gemäß der vorliegenden Erfindung kann weniger lumineszierendes Material aufweisen bzw. eine geringere Größe als bekannte Vollkörper-Referenzproben aus lumineszierendem Material haben, da die Referenzprobe zusätzlich einen nicht-lumineszierenden Körper aufweist. Notwendigerweise muss nur der im Strahlengang liegende Bereich der Referenzprobe lumineszierendes Material aufweisen. Bereits dadurch können die Materialkosten gesenkt werden. Natürlich soll aber nicht ausgeschlossen werden, dass auch außerhalb des Strahlengangs lumineszierendes Material vorhanden sein darf. Die Referenzprobe gemäß der vorliegenden Erfindung dient zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz. D. h., das Anregungslicht trifft im Wesentlichen auf die Oberfläche des Lumineszenzelementes auf und wechselwirkt dort, d.h. regt dort zur Lumineszenz und Emission, d.h. Oberflächen-Emission, an. Dabei ist als Oberfläche auch ein oberflächennaher Bereich bei wenigen mm Eindringtiefe (in Richtung der Dicke des Lumineszenzelementes) einzuschließen. D.h. bei der Oberflächen-Lumineszenz luminesziert im Wesentlichen die Oberfläche, wobei der genannte oberflächennahe Bereich inbegriffen ist. Aus diesem Grund sind mögliche Verunreinigungen, die sich beispielsweise weit im Inneren des Lumineszenzelementes befinden, für die Kalibrierung mit der erfindungsgemäßen Referenzprobe nachrangig und können zu einem gewissen Grad in Kauf genommen werden. Dies wiederum bedeutet, dass für die erfindungsgemäße Referenzprobe weniger Anforderungen an die Qualität des Lumineszenzelementes gestellt werden können, was wiederum Kosten senkt.

[0010] Dadurch, dass das Anregungslicht im Wesentlichen auf die Oberfläche des Lumineszenzelementes trifft und dort wechselwirkt, ist der Bereich, in dem es zur Anregung und Emission kommt, relativ klein. Dies wiederum bedeutet, dass eine sensitivere Detektion gewählt werden kann. Das ermöglicht eine präzisere Detektion.

[0011] Lumineszierende Lösungen sind oftmals chemisch weniger stabil als lumineszierende Festkörper, die sich daher besser für eine Referenzprobe eignen.

[0012] Zur besseren Handhabbarkeit der erfindungsgemäßen Referenzprobe trägt bei, dass die Referenzprobe beispielsweise beim Einsetzen in einen Küvettenhalter an dem nicht-lumineszierenden Körper angefasst werden kann, sodass das Lumineszenzelement nicht notwendigerweise bei der Handhabung berührt werden muss.

[0013] Unter dem Strahlengang ist der Verlauf bzw. die Ausbreitung des Anregungslichts sowie des Emissions- bzw. Lumineszenzlichtes zu verstehen, das vom Detektor bzw. Emissionsspektrometer detektiert wird.

[0014] Vorzugsweise ist eine erfindungsgemäße Referenzprobe wie folgt ausgestaltet: Der Körper kann als Rahmen ausgebildet sein, der das Lumineszenzelement hält bzw. stützt. Bei einer Umrahmung des Lumineszenzelementes durch den Körper kann eine einfache, stabile Ausgestaltung der Referenzprobe gewährleistet werden.

[0015] Vorzugsweise sind das Lumineszenzelement und der Körper derart ausgebildet, dass die mit dem Anregungslicht wechselwirkende Oberfläche des Lumineszenzelementes, d. h. die lumineszierende Oberfläche, einen Winkel zwischen 20 und 40, vorzugsweise 30, Grad relativ zum Anregungslicht aufweist, wenn die Referenzprobe in einem Lumineszenz-Spektrometer im Küvettenhalter angeordnet ist. Diese Anordnung ermöglicht eine Messung der Oberflächen-Lumineszenz.

[0016] Weiter weist der Körper zwei Öffnungen aus, und zwar eine für den Einfall von Anregungslicht auf das Lumineszenzelement, und eine für den Austritt von Emissionslicht zur Detektion. Bei einer 90°- oder 270°-Anordnung stehen die beiden Öffnungen senkrecht zueinander. Anders ausgedrückt sind die beiden Öffnungen an aneinander anschließenden Seiten der Referenzprobe angeordnet. Dies ermöglicht eine Anregung und Detektion bei sicherer Aufnahme des Lumineszenzelementes im Körper.

[0017] Vorzugsweise kann der Körper zumindest abschnittsweise Metall, beispielsweise Aluminium, Edelstahl oder Messing, aufweisen. Alternativ kann der Körper auch ausschließlich Metall,

insbesondere Aluminium, Edelstahl oder Messing, aufweisen. Ein Plastik-Körper ist aber nicht ausgeschlossen. Diese nicht-lumineszierenden Materialien ermöglichen eine gute Verarbeitung im Herstellungsprozess.

[0018] Vorzugsweise weist der Körper eine nicht-reflektierende Oberfläche auf. Die nichtreflektierende Oberfläche kann insbesondere auf der Seite des Körpers vorgesehen sein, die bei Aufnahme in einem Küvettenhalter eines Spektrometers zum Anregungslicht hin zeigt. Dadurch können ungewünschte Reflexionen vermieden werden.

[0019] Optional kann hinter dem Lumineszenzelement in Richtung des Strahlengangs betrachtet, insbesondere auf der der lumineszierenden Oberfläche abgewandten Seite des Lumineszenzelements, eine reflektierende Rückwand angeordnet sein. Anders ausgedrückt kann die reflektierende Rückwand auf der Seite des Lumineszenzelements angeordnet sein, die der dem mit dem Anregungslicht wechselwirkenden Oberfläche des Lumineszenzelements gegenüberliegt. Der Körper kann diese reflektierende Rückwand aufweisen. Durch die Reflexion des Anregungslichts an der Rückseite des Lumineszenzelements kann es zur Verstärkung der Anregung und damit der Emission kommen - insbesondere weiter im Inneren des Lumineszenzelements, was die Intensität des detektierten Spektrums erhöht.

[0020] Vorzugsweise ist das Lumineszenzelement Breitband- oder Schmalband-lumineszierend. Dadurch sind vielfältige Einsatzmöglichkeiten für die Referenzprobe möglich.

[0021] Das Lumineszenzelement kann lumineszierendes Glas, lumineszierender Kunststoff, lumineszierenden Leuchtstoff (engl. phosphor), eine lumineszierende Verglasung bzw. Beschichtung und/oder lumineszierendes Mineral aufweisen. Alternativ kann das Lumineszenzelement aus einem dieser Materialien bestehen. Diese Materialien erlauben chemische Stabilität, sind im Herstellungsprozess gut handhabbar und zeigen eine geeignete Absorption. Beispiele sind etwa ein mit Europium oder Terbium dotiertes lumineszierendes Glas, wie es von Sumita Optical Co. produziert wird, ein mit Europiumoxid dotierter Yttriumoxid-Leuchtstoff, wie er für den orangefarbenen Lichtanteil in Leuchtstofflampen Anwendung findet, sowie ein mit Dysprosium dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall und ein mit Thulium dotierter Flußspat-Kristall.

[0022] Das Lumineszenzelement kann mit zumindest einer dreiwertigen Lanthanoid-Seltenen Erde dotiert sein. Vorzugsweise wird eines oder mehrere der folgenden Elemente verwendet: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und/oder Tm. La ist besonders bevorzugt, denn es fluoresziert im UV-Wellenlängenbereich schwach und breitbandig (und kann so Blei ersetzen).

[0023] Besonders vorzugsweise weist das Lumineszenzelement eine Dotierung mit zumindest einer dreiwertigen Lanthanoid-Seltenen Erde auf. Diese zeigen scharfe Absorptionskanten und können entsprechend stark zur Fluoreszenz anregen, da die Absorptionsmaxima im Lumineszenzelement den Maxima der Fluoreszenzanregung entsprechen.

[0024] Vorzugsweise ist das Lumineszenzelement relativ zum Körper geneigt angeordnet, weiter vorzugsweise horizontal und/oder vertikal geneigt. Dies kann eine Reflexion des Anregungslichts in das Emissions-Spektrometer vermeiden und so zu einer präziseren Kalibrierung führen.

[0025] Vorzugsweise weist das Lumineszenzelement ein im Wesentlichen UV-durchlässiges Glas mit Dotierung auf. Durch die UV-Durchlässigkeit kann erreicht werden, dass auch kurze Anregungswellenlängen im UV-Bereich empfindlich gemessen werden können.

[0026] Ein Lumineszenzelement kann hinsichtlich seiner Lumineszenz-Eigenschaft farblich gekennzeichnet sein. Das bedeutet, dass Referenzproben, die unterschiedliche Lumineszenzelemente aufweisen, mit dem bloßen Auge wahrnehmbare unterschiedliche Farbmarkierungen in der Farbe des Fluoreszenzlichtes des jeweiligen Lumineszenzelements aufweisen. So können unterschiedliche Referenzproben leicht identifiziert und auseinandergehalten werden. Dies verbessert weiter die Zuverlässigkeit des Einsatzes einer Referenzprobe, beispielsweise bei der Kalibrierung.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Spektrometer mit einem Küvettenhalter und eine in dem Küvettenhalter aufgenommene Referenzprobe gemäß der vorliegenden Erfin-

dung.

[0028] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zum Kalibrieren und/oder Verifizieren eines Photolumineszenz-Spektrometers, wobei Anregungslicht auf das Lumineszenzelement der Referenzprobe gemäß der Erfindung fällt. Dabei ist das Lumineszenzelement im Strahlengang angeordnet.

[0029] Die Erfindung erstreckt sich des Weiteren auf die Verwendung einer Referenzprobe gemäß der Erfindung zur Kalibrierung eines Photolumineszenz-Spektrometers, wobei Anregungslicht auf das Lumineszenzelement fällt und das Lumineszenzelement an der Oberfläche Licht emittiert.

[0030] Weitere Einzelheiten und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Figuren beschrieben.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0031] Fig. 1 zeigt schematisch eine 90°-Anordnung eines Lumineszenz-Spektrometers; Fig. 1(a) zeigt schematisch ein Spektrometer; Fig. 1(b) zeigt einen Küvettenhalter, in dem eine erfindungsgemäße Referenzprobe aufgenommen ist;

[0032] Fig. 2 zeigt verschiedene Ansichten einer erfindungsgemäßen Referenzprobe für ein 90°- oder 270°-Spektrometer; Fig. 2(a) zeigt eine Draufsicht auf eine erfindungsgemäße Referenzprobe; Fig. 2(b) zeigt eine Explosionsdarstellung einer erfindungsgemäßen Referenzprobe; Fig. 2(c) zeigt eine horizontale Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Referenzprobe;

[0033] Fig. 3 zeigt ein Anregungsspektrum bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Referenzprobe;

[0034] Fig. 4 stellt Spektren gegenüber. Fig. 4(a) zeigt ein Anregungsspektrum bei Verwendung einer nicht-erfindungsgemäßen Probe; Fig. 4(b) zeigt ein Anregungsspektrum bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Referenzprobe;

[0035] Fig. 5 zeigt ein weiteres Anregungsspektrum bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Referenzprobe.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0036] Die erfindungsgemäße Referenzprobe 13 kann in einem Spektrometer zum Einsatz kommen, das in Fig. 1(a) schematisch dargestellt ist. Das in Fig. 1(a) gezeigte Spektrometer hat beispielhaft eine sogenannte 90°-Anordnung. Dabei stehen das den Strahlengang 18 definierende Anregungslicht 19 und das detektierte Emissionslicht 20b im 90°-Winkel zueinander.

[0037] Das Spektrometer weist eine Lichtquelle 24 (bspw. eine Xe-Lampe) zum Emittieren von Anregungslicht 19 auf. Im weiteren Strahlengang 18 befinden sich 2 Spiegel 23 sowie ein zur Einstellung der gewünschten Anregungswellenlängen drehbares Gitter 25, bevor das Licht 19 auf die Probe trifft. In dem in Figur 1(a) gezeigten Küvettenhalter 15 ist keine erfindungsgemäße Referenzprobe 13 aufgenommen, sondern eine flüssige Probe, die in einer Küvette aufgenommen ist. Nach Anregen der Probe wird diffuses Lumineszenzlicht 20b über weitere Spiegel 23 und ein weiteres zur Einstellung der gewünschten Emissionswellenlängen drehbares Gitter 25 zum Detektor 26 (bspw. ein Photomultiplier) geleitet.

[0038] Die Referenzprobe 13 weist ein Lumineszenzelement 5 und einen nicht-lumineszierenden Körper 14 auf, siehe Fig. 2. Der nicht-lumineszierende Körper 14 hält bzw. trägt im Wesentlichen das Lumineszenzelement 5 und kann als Rahmen angesehen werden. Dazu trägt der Körper 14 das Lumineszenzelement 5 und/oder umfasst es zumindest teilweise. Der Körper 14 kann derart ausgebildet sein, dass er abschnittsweise das Lumineszenzelement 5 umgibt, um so der Referenzprobe 13 nicht nur mechanische Stabilität zu verleihen, sondern auch das Lumineszenzelement 5 vor ungewollter Berührung durch den Benutzer zu schützen. Der Körper 14 weist in der in der Fig. 2 gezeigten Ausführungsform ein erstes Teil 1 auf, das ein Unterteil darstellt. Beim

Einsetzen in einen Küvettenhalter 15 wird das erste Teil 1 im Küvettenhalter 15 teilweise aufgenommen. Der Boden 1a des ersten Teils 1 wird auf den Boden (nicht gezeigt) des Küvettenhalters 15 gestellt.

[0039] Mittels Verbindungsteilen (Pfeiler) 2,3 ist das erste Teil 1 mit dem zweiten Teil 4, einem Oberteil, verbunden. Das zweite Teil 4 steht bei Aufnahme im Küvettenhalter 15 zumindest teilweise aus dem Küvettenhalter 15 heraus. Dieser Vorstand des Küvettenhalters kann eine Greifoberfläche aufweisen, die sich zum Greifen mit der Hand eignet. Das zweite Teil 4 dient somit insbesondere zur Handhabung der Referenzprobe 13, sodass der Benutzer das zweite Teil 4 mit der Hand greifen und im Küvettenhalter 15 positionieren kann.

[0040] Das erste Teil 1 und das zweite Teil 4 sind im Wesentlichen an gegenüberliegenden Enden des Lumineszenzelementes 5 in Höhenrichtung angeordnet. Anders ausgedrückt wird das Lumineszenzelement 5 oben und unten, d.h. in Richtung der Höhe bzw. vertikal, von dem Körper 14 (genauer: dem ersten Teil 1 und dem zweiten Teil 4 des Körpers 14) umgeben. Die Verbindungsteile 2,3 verlaufen in Richtung der Höhe bzw. vertikal und schaffen so eine vertikale Verbindung zwischen dem ersten Teil 1 und dem zweiten Teil 4. Die Verbindungsteile 2,3 können als Pfeiler ausgebildet sein. Schrauben 6-11 (oder andere Verbindungselemente) dienen zur Fixierung der Verbindungsteile 2,3 mit dem ersten Teil 1 und dem zweiten Teil 4. Die Verbindungsteile 2,3 sind diagonal zueinander und jeweils in einem Eck des Körpers 14 angeordnet, um mechanische Stabilität zu schaffen. In der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform sind an jedem Verbindungsteil 2,3 jeweils drei Schrauben in gleichmäßigem Abstand zueinander angeordnet.

[0041] Das erste Teil 1 und das zweite Teil 4 definieren zusammen mit dem Verbindungsteil 3 in Pfeilerform zwei Öffnungen 16, die senkrecht zueinander stehen bzw. an nebeneinander liegenden Seiten der Referenzprobe 13 liegen. Eine Öffnung 16 liegt an der zum Anregungslicht zeigenden Seite 14a des Körpers 14 vor, sodass durch dieses Anregungslicht auf das Lumineszenzelement 5 einfallen kann. Die weitere Öffnung ermöglicht den Austritt von Emissionslicht aus der Referenzprobe und den Einfall auf den Detektor.

[0042] Das Verbindungsteil 3, das der lumineszierenden Oberfläche 5a gegenüberliegt, kann den Austritt von Reflexionen verringern. Das Verbindungsteil 2, das hinter dem Lumineszenzelement liegt, erfüllt diese Funktion nicht und kann daher als optional angesehen werden.

[0043] Die Referenzprobe 13 ist insb. derart ausgestaltet, dass sie in einen 1 cm-Standard-Küvettenhalter 15 eines Photolumineszenz-Spektrometers aufnehmbar ist. In der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform der Referenzprobe 13 ist insbesondere der Körper 14 derart ausgestaltet, dass er in einem Küvettenhalter 15 aufnehmbar ist. In der vorliegenden Ausführungsform ist die Referenzprobe 13 bzw. der Körper 14 derart ausgestaltet, dass sie/er in einem 1 cm-Standard-Küvettenhalter aufnehmbar ist. In der vorliegenden Ausführungsform ist die Referenzprobe 13 bzw. der Körper 14 derart ausgestaltet, dass sie/er in einem 1 cm-Standard-Küvettenhalter aufnehmbar ist.

[0044] Fig. 1(b) zeigt eine schematische Darstellung einer Referenzprobe 13, die in einem Küvettenhalter 15 aufgenommen ist, der sich wiederum in einem von Wänden 21 umgebenen Proberaum eines Spektrometers befindet. Zwei Linsen 17 sind vorgesehen, die entsprechend das Anregungslicht 19 zum Küvettenhalter 15 hinleiten bzw. das Emissionslicht 20 zum Detektor hinleiten. Das zweite Teil 4 des Körpers 14 zeigt bei Aufnahme im Küvettenhalter 15 nach oben und steht aus dem Küvettenhalter 15 vertikal hervor. In diesem Bereich des zweiten Teils 4 kann die Referenzprobe 13 vom Bediener gut angefasst werden. Das erste Teil 1 des Körpers 14 ist im Wesentlichen im Küvettenhalter unten aufgenommen.

[0045] Hinter dem Lumineszenzelement 5 kann sich eine reflektierende Rückwand 12, bspw. aus Aluminium, befinden (siehe Fig. 2(c)). Dadurch, dass die Rückwand 12 in Richtung der Ausbreitung des Anregungslichts betrachtet hinter dem Lumineszenzelement 5 angeordnet ist, kann die Intensität des emittierten Lichts verstärkt werden. Grund dafür ist, dass in diesem Fall auch ein etwas weiter hinter der Oberfläche des Lumineszenzelementes 5, also im Inneren gelegener Bereich, des Lumineszenzelementes 5 angeregt wird.

[0046] Die in der Fig. 1 gezeigte Ausführungsform kann derart beschrieben werden, dass sich die Verbindungsteile 2,3 diagonal gegenüberliegenden, wobei das Lumineszenzelement 5, insbesondere die lumineszierende Oberfläche 5a, quer zu dieser Diagonale verläuft, welche die Verbindungsteile 2,3 definieren. In Richtung des Strahlengangs 18 kann die Anordnung des Verbindungsteils 2, 3 relativ zur lumineszierenden Oberfläche 5a mittels eines gedachten Dreiecks beschrieben werden, in dem die lumineszierende Oberfläche 5a die Hypotenuse darstellt und das Verbindungsteil 2,3 das der Hypotenuse gegenüberliegende Eck des Dreiecks darstellt.

[0047] Die äußeren Abmessungen der Referenzprobe 13 können, wie in Fig. 2(a) angedeutet, wie folgt sein: Die Tiefe t_R der Referenzprobe 13 kann $t_R=12,5$ mm betragen, die Breite b_R der Referenzprobe 13 kann $b_R=12,5$ mm betragen. Damit wird die Referenzprobe in einen 1cm-Standard-Küvettenhalter (Abmessung des inneren Hohlraums zur Aufnahme einer 1 cm-Küvette: 12,5 x 12,5 mm) passen. Die Höhe h_R der Referenzprobe 13 kann $h_R=40-60$ mm, vorzugsweise 45-50 mm betragen. Diese Abmessungen wurden hier hinsichtlich der Referenzprobe 13 beschrieben. Gleiche äußere Abmessungen können auch für den Körper 14 gelten, da die entsprechenden Abmessungen des Körpers 14 in der in der Fig. 2 gezeigten Ausführungsform im Wesentlichen den Abmessungen der Referenzprobe 13 entsprechen. Beispielsweise kann die Höhe der Verbindungsteile 2,3 der Höhe h_R der Referenzprobe 13 entsprechen.

[0048] Der Körper 14 wird außerhalb des Strahlengangs 18 im Spektrometer positioniert und dient insbesondere dazu, das Lumineszenzelement 5 im Strahlengang 18 zu positionieren. Die Positionierung des Lumineszenzelements 5 in der Höhe, d.h. die Beobachtungshöhe, ist abhängig vom Spektrometer bzw. der Höhen-Position des Küvettenhalters 15 relativ zum Strahlengang 18. Da sich das Lumineszenzelement 5 im Strahlengang 18 befindet, muss die Position P_L des Lumineszenzelementes 5 in der Höhe entsprechend der späteren Beobachtungshöhe gewählt werden. Die Position P_L kann als die Mitte des Lumineszenzelementes 5 in der Höhe, d. h. entlang der Richtung der Höhe h_R der Referenzprobe 13, bestimmt werden. Beispielsweise kann die Position P_L bzw. die Beobachtungshöhe des Lumineszenzelementes 5 je nach Spektrometer zwischen 8 und 20 mm betragen, wobei 8 mm eine gängige Beobachtungshöhe darstellt.

[0049] Der nicht-lumineszierende Körper 14 kann aus Aluminium, Edelstahl, Messing o. Ä. hergestellt sein. Auch Kunststoff ist denkbar. Eine Beschichtung ist optional, beispielsweise mit einem Emaille-Lack, einer Beize, einem Metallüberzug oder einer Eloxierung.

[0050] Das Lumineszenzelement 5 der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform kann beispielsweise ein Plättchen aus lumineszierendem Kunststoff oder eine kleine Scheibe aus lumineszierendem Glas sein. Somit kann die Form des Lumineszenzelementes 5 bspw. rechteckig oder kreisförmig sein. Wie in Fig. 2(b) gezeigt, kann das (vorzugsweise quadratische) Lumineszenzelement 5 folgende Abmessungen haben: Die Breite des Lumineszenzelementes 5 kann $b_L=6-10$ mm, vorzugsweise 8 mm, betragen und die Länge des Lumineszenzelementes 5 kann $l_L=6-10$ mm, vorzugsweise 8 mm, betragen, wobei die Dicke des Lumineszenzelementes 5 $d_L=3$ bis 4 mm, vorzugsweise 3,5 mm, betragen kann. Die lumineszierende Oberfläche 5a kann poliert sein.

[0051] Der nicht-lumineszierende Körper 14 weist eine Oberfläche 14a auf, die bei Aufnahme in einem Küvettenhalter 15 zum Anregungslicht 19 hinzeigt. Damit kann eine Ausrichtung der Referenzprobe 13 relativ zum Küvettenhalter 15 beschrieben werden. In der erfindungsgemäßen Referenzprobe 13 liegt vorzugsweise ein Winkel α zwischen der Oberfläche 14a des nicht-lumineszierenden Körpers 14 und der lumineszierenden Oberfläche 5a des Lumineszenzelementes 5 vor. Der Einfallswinkel α relativ zum Lot der Oberfläche 5a kann 20-40°, vorzugsweise 30°, betragen, vgl. Fig. 2(c). Dies kann als vertikale Neigung (des Lumineszenzelementes 5 relativ zum Anregungslicht 19) angesehen werden. Diese vertikale Neigung kann relativ zu einer Fläche beschrieben werden, deren Normale das Anregungslicht 19 bildet, und zwar als Drehung dieser Fläche (i.e. der lumineszierenden Oberfläche 5a) um eine in der Höhenrichtung und durch das Lumineszenzelement 5 mittig verlaufende Achse. Dadurch wird kein reflektiertes Licht 20a, sondern nur diffuses Emissionslicht 20b detektiert. Zusätzlich kann erreicht werden, dass das reflektierte Licht 20a auf den Pfeiler 3 auftreffen und dort absorbiert werden kann. Dies verringert unerwünschte Reflexionen. Der Einfallswinkel α findet sich ebenso in der Referenzprobe selbst zwi-

schen der Oberfläche 14a und der Oberfläche 5a wieder. Die erfindungsgemäße Referenzprobe kann somit einen Verbindungspfeiler 3 im Eck und ein Lumineszenzelement bei einem Neigungswinkel bzw. Einfallswinkel α zur Verbesserung hinsichtlich Reflexionen aufweisen.

[0052] Optional ist eine horizontale Neigung des Lumineszenzelementes 5 denkbar. Diese kann zwischen 5 und 15° betragen, vorzugsweise 10°. Diese horizontale Neigung kann auch relativ zu einer Fläche beschrieben werden, deren Normale das Anregungslicht 19 bildet, und zwar als eine Kippung der Fläche (i.e. der lumineszierenden Oberfläche 5a) hin zu oder weg von dem Anregungslicht 19. In Bezug auf den Körper 14 der Referenzprobe 13 bedeutet diese horizontale Neigung, dass die lumineszierende Oberfläche 5a des Lumineszenzelementes 5 nicht senkrecht zu dem Boden des ersten Teils 1 bzw. dem Boden des Küvettenhalters verläuft.

[0053] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Referenzprobe 13 sowohl für Fluoreszenz- als auch für Phosphoreszenz-Spektroskopie. Dreiwertige Selten-Erd-Kationen, wie Eu^{3+} , Tb^{3+} und Sm^{3+} , eignen sich für zeitaufgelöste Lumineszenz-Spektroskopie.

BEISPIEL 1

[0054] Ein erstes Beispiel für ein Anregungsspektrum, das mit einer erfindungsgemäßen Referenzprobe gemessen wurde, ist in Fig. 3 gezeigt. Eine reflektierende Aluminiumfolie wurde an die Rückwand des Lumineszenzelements angebracht, um das Licht zu verstärken.

[0055] In einem Perkin-Elmer FL6500-Fluorspektrometer wurde die Referenzprobe mit einem Lumineszenzelement aus Eu^{3+} -dotiertem Sumita Lumilass R7-Glas, einem Barium-ZinkKronglas, bei einem Einfallswinkel von 30° in einen Küvettenhalter eingebracht. Das Glas ist ein Barium-Zink-Kronglas (ZK) mit einem Brechungsindex von 1,645 bei 587 nm (gemäß Sawanobori N: New Fluore[s]cent Glasses, Materials Integration 17 (2004), 51 - 56). Das Anregungsspektrum bei 613 nm wurde zwischen 310 und 550 nm ausgelesen. Es zeigte sich, dass die Anregungsmaxima wie für Eu^{3+} typisch sehr schmalbandig sind und so eine genaue Lokalisierung und Überprüfung der Anregungswellenlängen ermöglichen.

BEISPIEL 2 UND VERGLEICHSBEISPIEL

[0056] Ein Vergleichsbeispiel für ein Anregungsspektrum, das mit einer Lösung von 0,15 mol GdCl_3 in 0,5 mol/l HCl gemessen wurde, ist in Fig. 4(a) gezeigt. Dieses Spektrum zeigt die Absorptions- und Anregungsmaxima im UV-Bereich.

[0057] In einem Perkin-Elmer FL6500-Fluorspektrometer wurde eine erfindungsgemäße Referenzprobe mit einem Lumineszenzelement aus hochdotiertem Gd^{3+} -Glas (17 mol-%), insb. ein Phosphatglas, erhältlich bei smart-elements GmbH, Wien, bei einem Einfallswinkel von 30° in einen Küvettenhalter eingebracht. Das Anregungsspektrum wurde für dieses zweite Beispiel zwischen 250 und 300 nm bei der Emission bei 312 nm ausgelesen, siehe Fig. 4(b). Es zeigte sich, dass sich die erfindungsgemäße Referenzprobe auch bei sehr hoher Dotierung als Anregungswellenlängenstandard eignet, indem die Positionen der Anregungsmaxima genau mit jenen im Spektrum der Gd-Lösung (vgl. Fig. 4(a)) übereinstimmen.

BEISPIEL 3

[0058] Ein drittes Beispiel für ein Anregungsspektrum, das mit einer erfindungsgemäßen Referenzprobe gemessen wurde, ist in Fig. 5 gezeigt.

[0059] In einem Perkin-Elmer FL6500-Fluorspektrometer wurde die Referenzprobe mit einem Lumineszenzelement aus Tb^{3+} -dotiertem Glas, erhältlich bei smart-elements GmbH, Wien, bei einem Einfallswinkel von 30° in einen Küvettenhalter eingebracht. Bei Anregung mit 262 nm sind im Emissionsspektrum 7 Emissionsbänder mit acht unterscheidbaren Maxima zu erkennen. Es zeigt sich, dass sich Glas mit Selten Erd-Dotierung sehr gut als Emissions-Wellenlängenstandard eignet. Dieses Spektrum dient somit ohne zusätzlichen Aufwand zur Überprüfung der Wellenlängengerichtigkeit im Emissionsspektrum. Nötig waren bisher für diesen Zweck Miniatur-Gasentladungslampen, die sich in der Praxis nicht für die tägliche Routine eignen.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1 erstes Teil (Unterteil)
- 1a Boden des ersten Teils
- 2, 3 Verbindungsteile
- 4 zweites Teil (Oberteil)
- 5 Lumineszenzelement
- 5a Oberfläche des Lumineszenzelementes
- 6 - 11 Schrauben
- 12 reflektierende Rückwand
- 13 Referenzprobe (Wellenlängenstandard)
- 14 nicht-lumineszierender Körper
- 14a senkrecht zum Anregungslicht zeigende Seite des Körpers
- 15 Küvettenhalter
- 16 Öffnung des Körpers
- 17 Linse
- 18 Strahlengang
- 19 Anregungslicht
- 20 Emissions - bzw. Lumineszenzlicht
- 20a reflektiertes Licht
- 20b diffuses, detektiertes Lumineszenzlicht
- 21 Wände des Proberaums
- 22 Proberaum
- 23 Spiegel
- 24 Lichtquelle (Anregungslicht)
- 25 Gitter
- 26 Detektor
- α Einfallswinkel
- h_R : Höhe der Referenzprobe
- b_R : Breite der Referenzprobe
- t_R : Tiefe der Referenzprobe
- l_L : Länge des Lumineszenzelementes
- b_L : Breite des Lumineszenzelementes
- d_L : Dicke des Lumineszenzelementes
- P_L : Position des Lumineszenzelementes in der Höhe (Betrachtungshöhe)

Ansprüche

1. Referenzprobe (13) für ein Photolumineszenz-Spektrometer, mit einem Lumineszenzelement (5) aus einem lumineszierenden Festkörper zur Messung von Oberflächen-Lumineszenz, wobei das Lumineszenzelement (5) lumineszierendes Glas, lumineszierenden Kunststoff, lumineszierenden Leuchtstoff, eine lumineszierende Verglasung, lumineszierende Beschichtung und/oder ein lumineszierendes Mineral aufweist oder daraus besteht, und einem nicht-lumineszierenden Körper (14), der das Lumineszenzelement (5) zumindest teilweise umfasst und/oder trägt, wobei die Referenzprobe (13) derart ausgestaltet ist, dass sie in einem Küvettenhalter (15) des Photolumineszenz-Spektrometers aufnehmbar ist, wobei das Lumineszenzelement (5) bei Aufnahme der Referenzprobe (13) im Küvettenhalter (15) im Strahlengang des Photolumineszenz-Spektrometers zur Messung der Oberflächen-Lumineszenz positioniert ist und der nicht-lumineszierende Körper (14) außerhalb des Strahlengangs positioniert ist.
2. Referenzprobe nach Anspruch 1, wobei das Lumineszenzelement (5) und der Körper (14) derart zueinander angeordnet sind, dass eine mit Anregungslicht (19) wechselwirkende Oberfläche (5a) des Lumineszenzelementes (5) einen Neigungswinkel zwischen 20 und 40, vorzugsweise 30, Grad relativ zur bei Aufnahme im Spektrometer zum Anregungslicht hinzeigenden Seite (14a) des Körpers (14) aufweist.
3. Referenzprobe nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lumineszenzelement (5) und der Körper (14) derart ausgebildet sind, dass eine mit Anregungslicht (19) wechselwirkende Oberfläche (5a) des Lumineszenzelementes (5) bei Aufnahme im dem Küvettenhalter (15) einen Einfallswinkel zwischen 20 und 40, vorzugsweise 30, Grad relativ zu Anregungslicht (19) aufweist.
4. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, wobei die Dicke (d_L) des Lumineszenzelements (5), gemessen senkrecht zur Oberfläche (5a) des Lumineszenzelementes (5), auf die Anregungslicht einfällt, 3-4, vorzugsweise 3,5 mm beträgt.
5. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, wobei der Körper (14) jeweils eine Öffnung (16) für den Einfall von Anregungslicht (19) auf das Lumineszenzelement (5) und für den Austritt von Emissionslicht (20) zur Detektion aufweist, wobei vorzugsweise die beiden Öffnungen (16) in der Referenzprobe (13) senkrecht zueinander angeordnet sind.
6. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, wobei der Körper (14) zumindest abschnittsweise Metall, vorzugsweise Aluminium, Edelstahl oder Messing aufweist, oder daraus besteht.
7. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, wobei der Körper (14) zumindest abschnittsweise und bevorzugt auf der zu Anregungslicht zeigenden Seite eine nicht-reflektierende Oberfläche (17) aufweist.
8. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, wobei der Körper (14) eine reflektierende Rückwand (12) auf der Seite des Lumineszenzelements (5) aufweist, die der dem mit Anregungslicht (19) wechselwirkenden Oberfläche (5a) des Lumineszenzelementes (5) gegenüberliegt.
9. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, wobei das Lumineszenzelement (5) Breitband oder Schmalband-lumineszierend ist.
10. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, wobei das Lumineszenzelement (5) mit zumindest einer dreiwertigen Lanthanoid-Seltenen Erde dotiert ist, wobei die dreiwertige Lanthanoid-Seltene Erde vorzugsweise La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er und/oder Tm ist.
11. Referenzprobe nach Anspruch 10, wobei lumineszierender Leuchtstoff mit zumindest einer dreiwertigen Lanthanoid-Seltenen Erde dotiert ist.

12. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, wobei das Lumineszenzelement (5) relativ zum Körper (14) geneigt angeordnet ist, vorzugsweise horizontal und/oder vertikal geneigt.
13. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12, wobei das Lumineszenzelement (5) ein im Wesentlichen UV-durchlässiges Glas mit Dotierung aufweist.
14. Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13, wobei das Lumineszenzelement (5) hinsichtlich seiner Lumineszenz-Eigenschaft farblich gekennzeichnet ist.
15. Spektrometer mit einem Küvettenhalter (15) und einer in dem Küvettenhalter (15) aufgenommenen Referenzprobe (13) nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 14.
16. Verwendung einer Referenzprobe nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 14 zur Kalibrierung und/oder Verifizieren eines Photolumineszenz-Spektrometers, wobei Anregungslicht (19) auf das Lumineszenzelement (5) fällt und das Lumineszenzelement (5) Licht (20) emittiert.

Hierzu 9 Blatt Zeichnungen

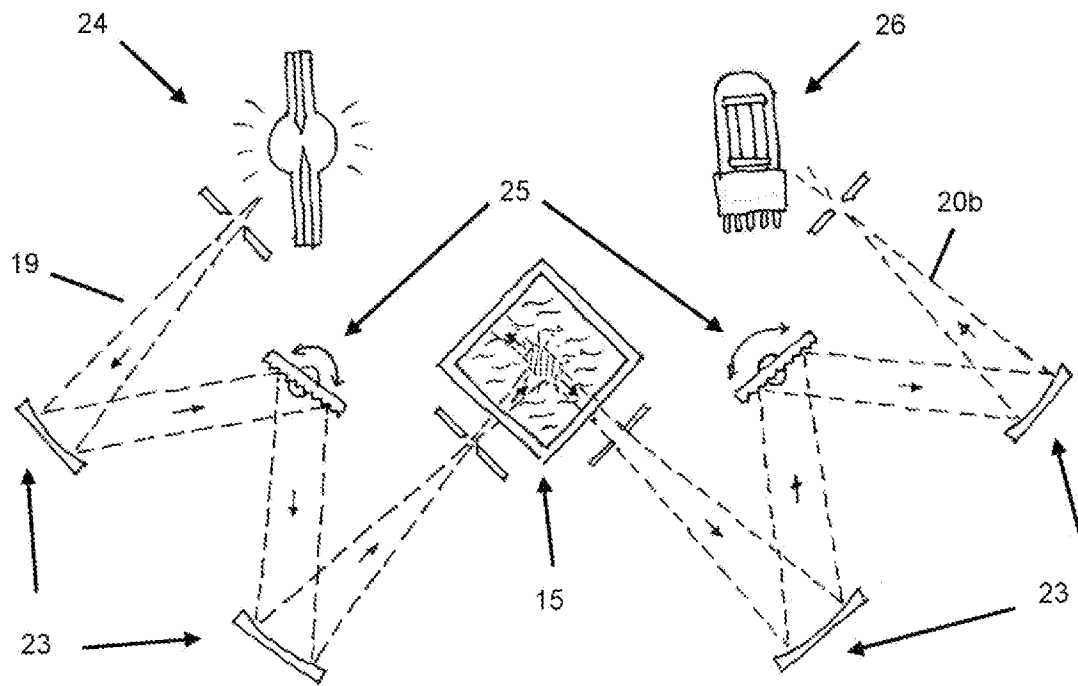


Fig. 1(a)

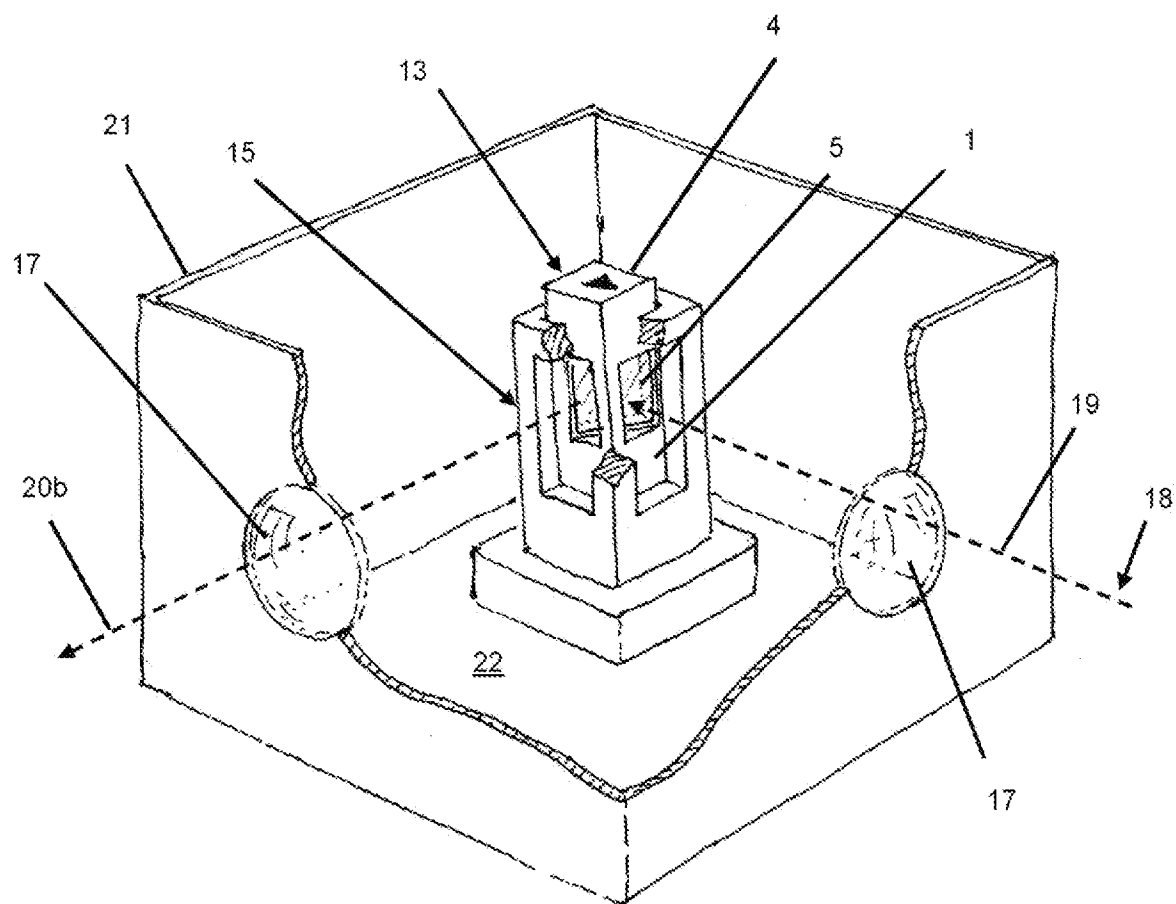


Fig.1 (b)

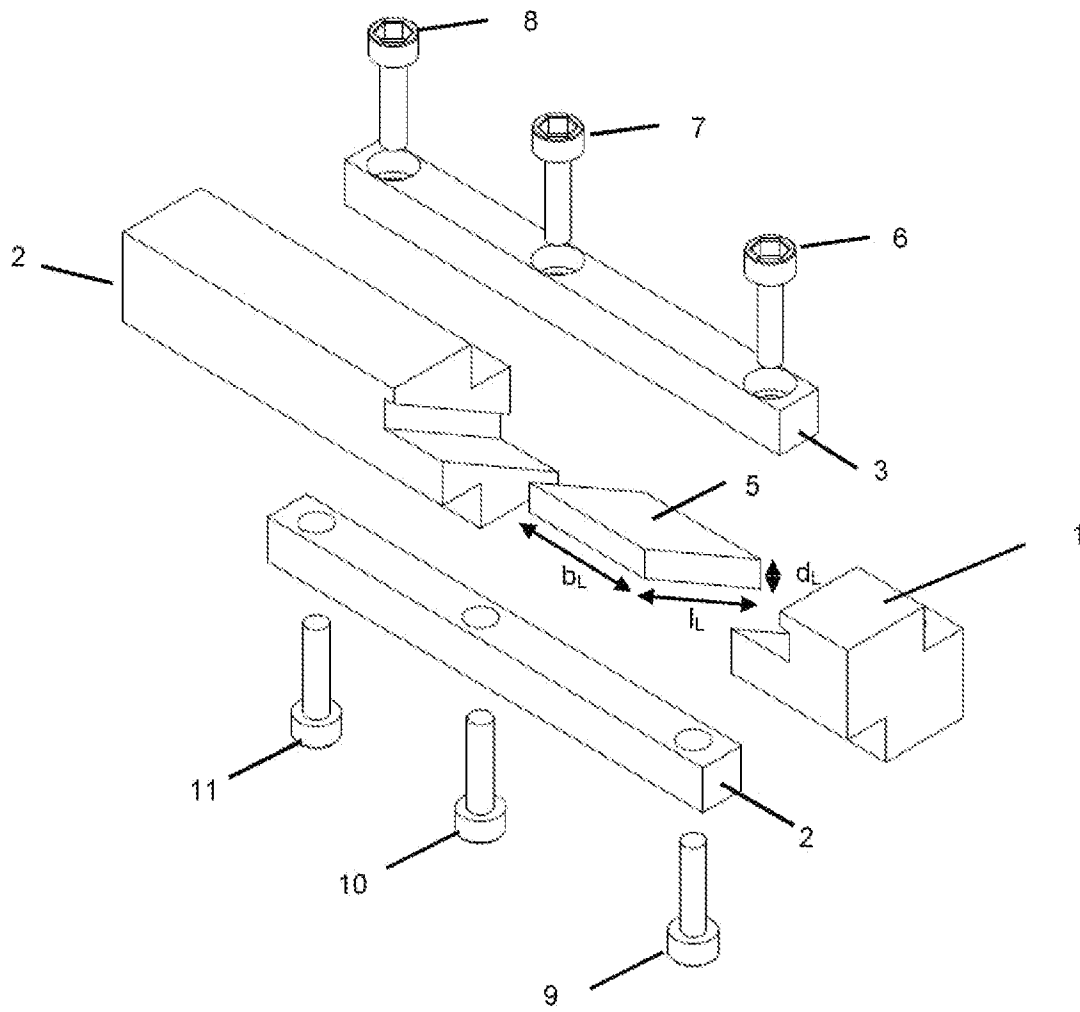


Fig. 2(b)

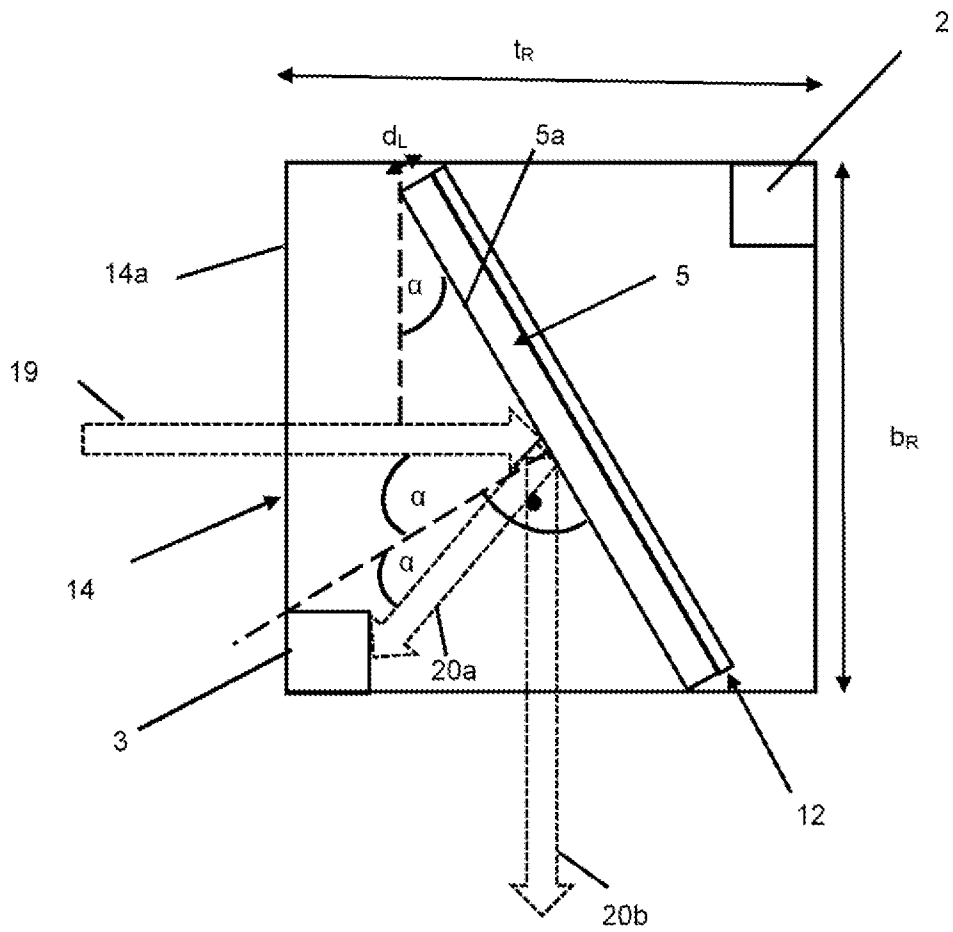


Fig. 2(c)

Anregungsspektrum einer 613 nm-Oberflächenfluoreszenz eines Sumita Lumilass R7

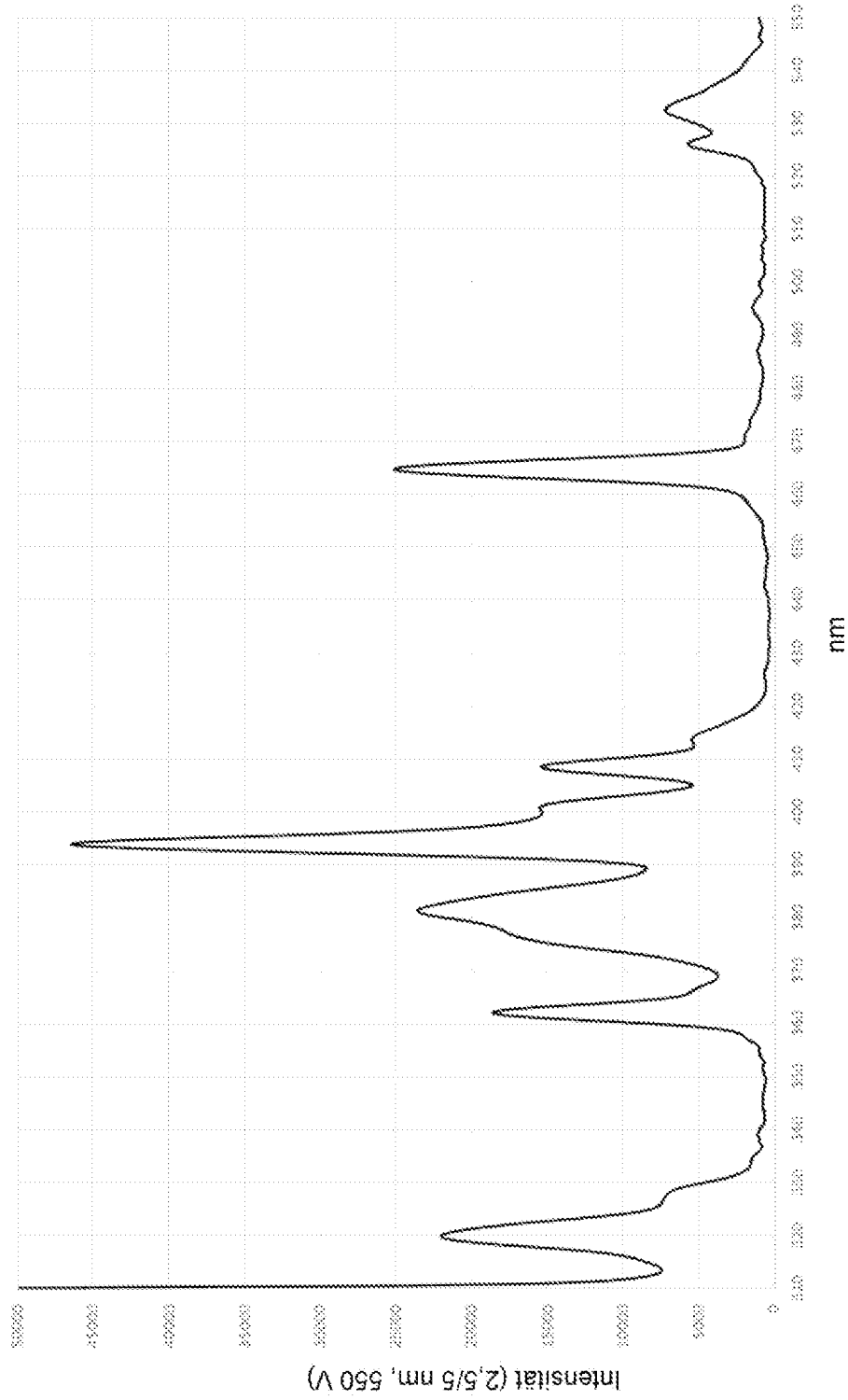


Fig. 3

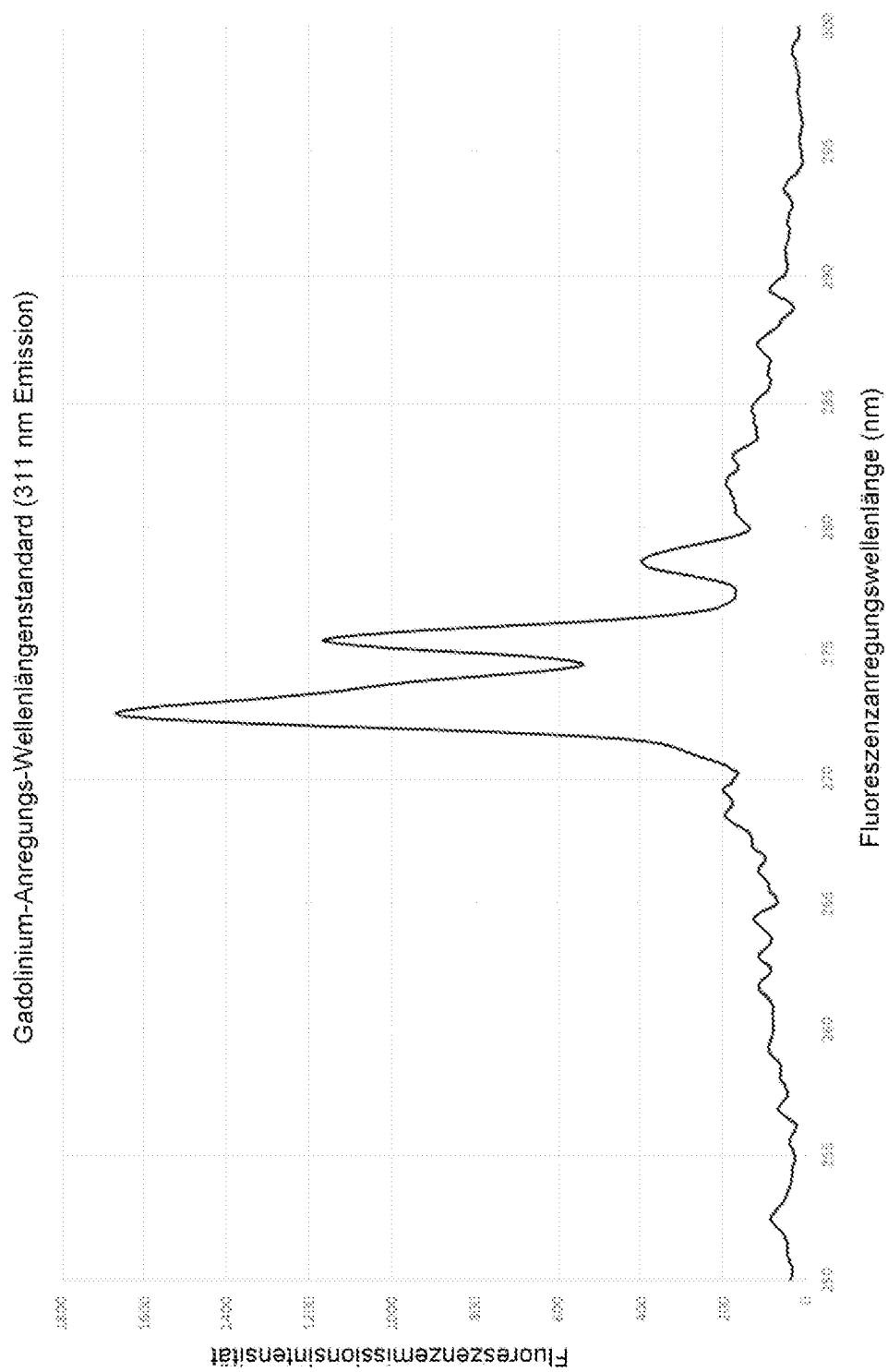


Fig. 4(a)

312 nm-Oberflächenfluoreszenz-Anregungsspektrum eines 17 mol-% Gd³⁺-Glases

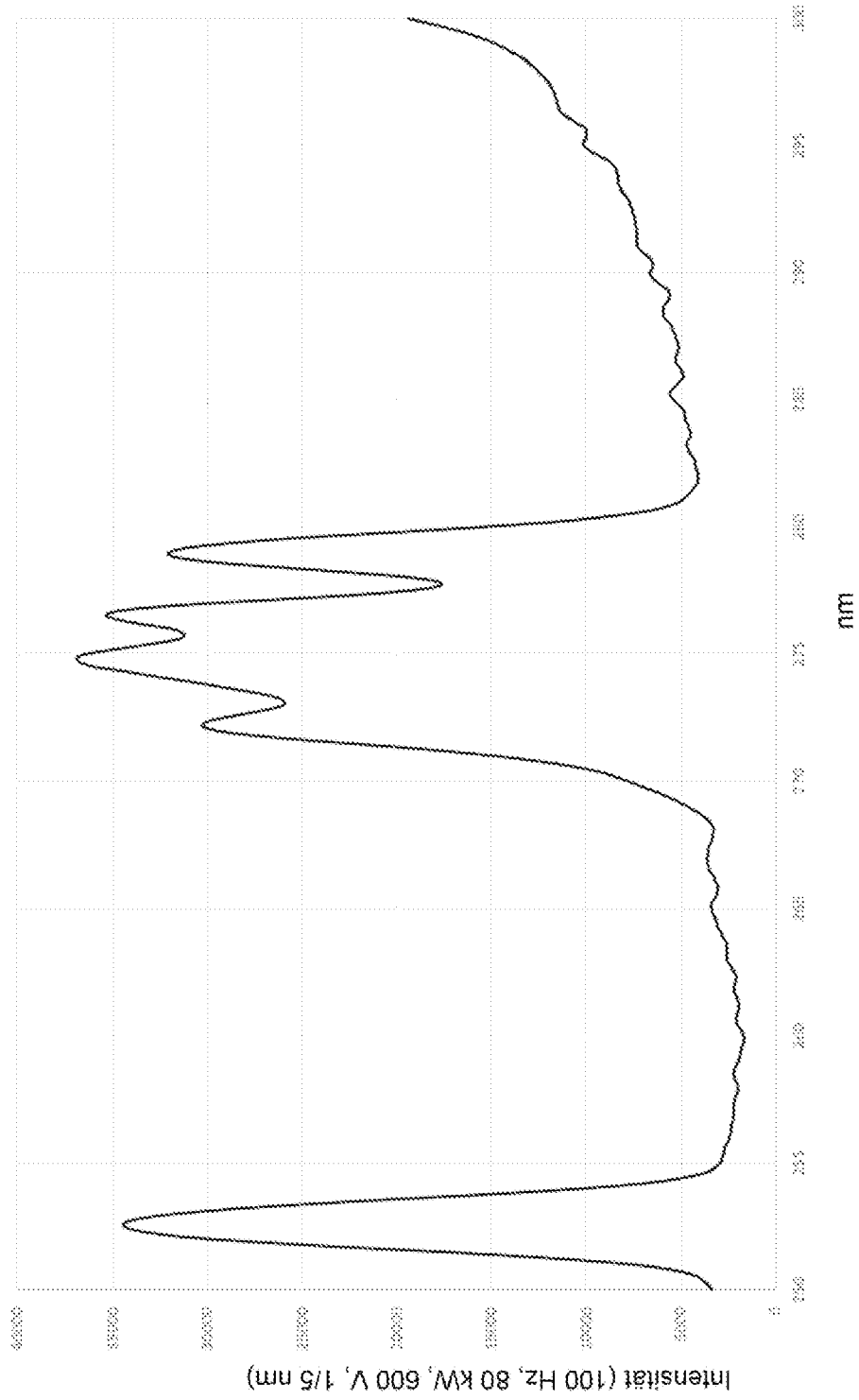


Fig. 4(b)

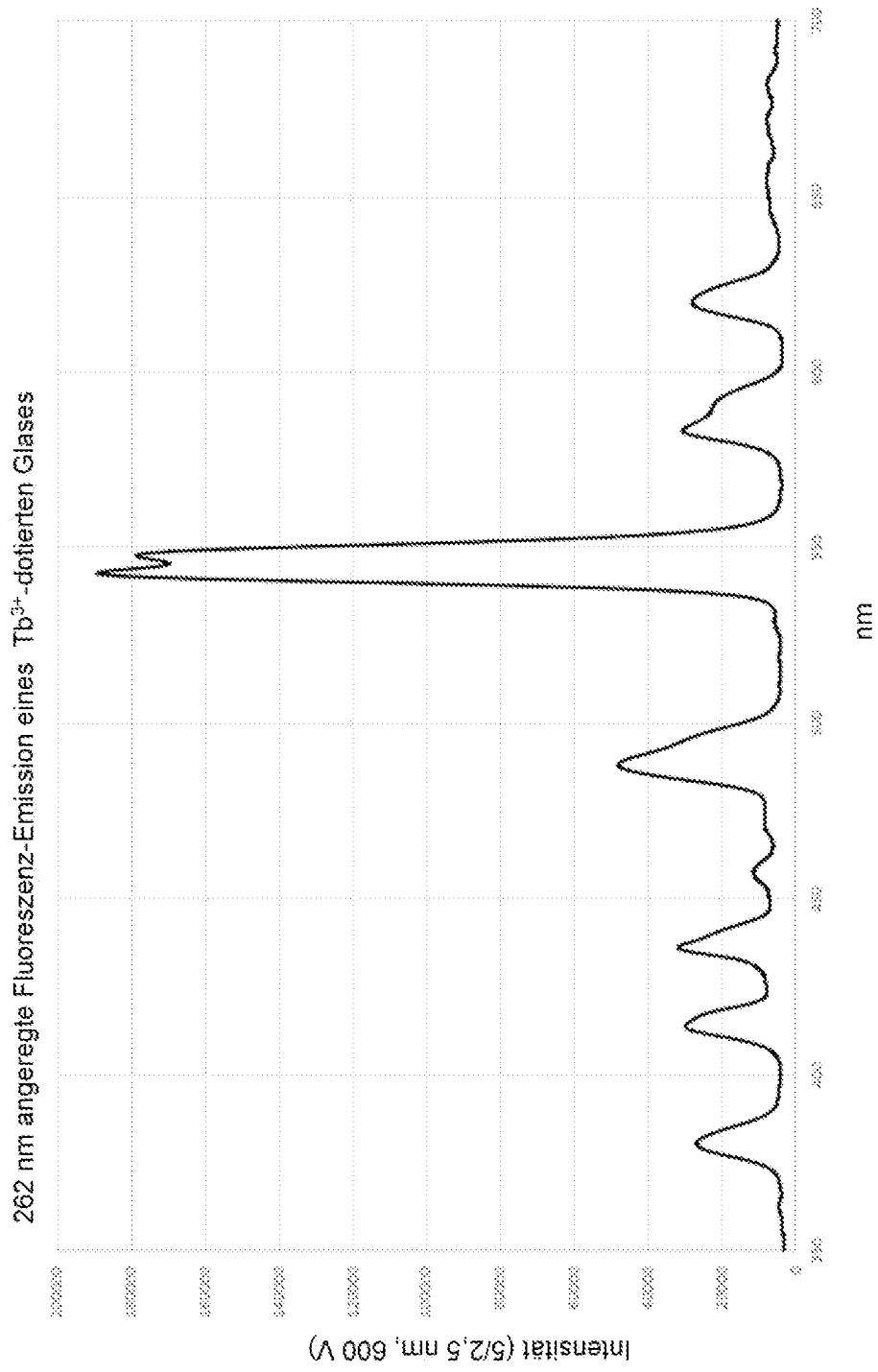


Fig. 5

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: <i>G01N 21/64</i> (2006.01); <i>G01N 21/03</i> (2006.01)
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß CPC: <i>G01N 21/645</i> (2016.11); <i>G01N 21/03</i> (2013.01); <i>G01N 2021/6482</i> (2013.01); <i>G01N 2021/6417</i> (2013.01)
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): G01N
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC; WPIAP; TXTnn
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 01.08.2024 eingereichten Ansprüchen 1-17 erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2016077741 A1 (UNIV MARQUETTE, KOVRIGUINE EVGUENI) 19. Mai 2016 (19.05.2016) das ganze Dokument.	1-17
X	US 4153369 A (KALLET ELI A, CRAVITT SAMUEL) 08. Mai 1979 (08.05.1979) das ganze Dokument.	1, 4, 6, 7, 9-17
A	CN 1614395 A (SHENKAI SCIENCE & TECHNOLOGY E) 11. Mai 2005 (11.05.2005) Zusammenfassung; Fig. 8; (übersetzt) [online] [abgerufen am 06.08.2024]. Abgerufen von EPOQUE: {Datenbank}.	1-17
A	WO 2005114146 A1 (HELLMA GMBH & CO KG ET AL.) 01. Dezember 2005 (01.12.2005) das ganze Dokument.	1-17

Datum der Beendigung der Recherche: 06.08.2024	Seite 1 von 1	Prüfer(in): ROBISCH Nicolas
---	---------------	--------------------------------

^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „ älteres Recht “ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.
---	---