



(10) **DE 10 2011 007 546 A1** 2012.10.18

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 007 546.1**

(22) Anmeldetag: **15.04.2011**

(43) Offenlegungstag: **18.10.2012**

(51) Int Cl.: **G01N 21/63 (2006.01)**  
**G01N 21/61 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Humboldt-Universität zu Berlin, 10099, Berlin, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Bressel und Partner, 10785, Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Hackbarth, Steffen, Dr., 13156, Berlin, DE;**  
**Schlothauer, Jan, 10243, Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

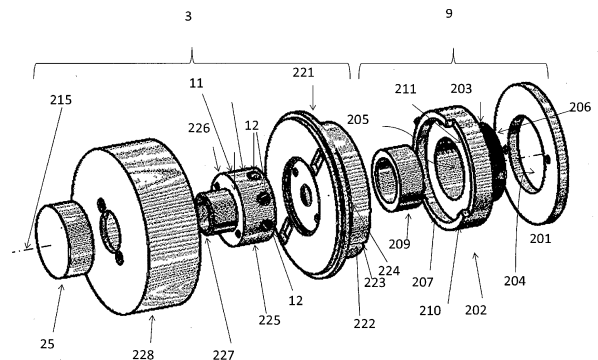
<b>DE</b>	<b>38 87 528</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>692 33 146</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>694 30 482</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>696 33 941</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>697 36 382</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>698 39 149</b>	<b>T2</b>
<b>AT</b>	<b>409 306</b>	<b>B</b>
<b>US</b>	<b>4 576 173</b>	<b>A</b>

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Messvorrichtung für eine Messung einer Singulettauerstoff-Lumineszenz**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Messvorrichtung (1) für eine Messung einer Singulettauerstoff-Lumineszenz, welche über einen oder mehrere Photosensibilisatoren angeregt wird, umfassend: einen photoempfindlichen Detektor (2), eine Anregungsquelle (4) sowie eine mit dem photoempfindlichen Detektor (2) und der Anregungsquelle (4) gekoppelte Steuerungs- und Auswertungseinheit (6), wobei die Anregungsquelle (4) ausgebildet ist aus mehreren Abstrahlpositionen (13) Anregungslicht in ein Messvolumen (18) zur Anregung des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren einzustrahlen. Die Anregungsquelle (4) umfasst vorzugsweise Leuchtdioden als Leuchtmittel (7), deren Licht direkt als Anregungslicht (41) zur Anregung der Photosensibilisatoren genutzt wird.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Messvorrichtung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

**[0002]** In der Natur weist molekularer Sauerstoff einen so genannten Triplett-Grundzustand  $O_2(^3S_g)$  auf, der hier als Triplett-Sauerstoff bezeichnet wird. Die meisten potentiellen Reaktionspartner in der Natur liegen im Gegensatz dazu im Singulettzustand vor. Aufgrund von quantenmechanischen Spinauswahlregeln ist eine Reaktion von Triplett-Sauerstoff daher sehr unwahrscheinlich. Sehr viel reaktionsfreudiger ist hingegen der erste angeregte Zustand  $O_2(^1D_g)$ , welcher als Singulett-Sauerstoff bezeichnet wird, da hier gemeinsame Orbitale besetzt werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Multiplizität ist es darüber hinaus nicht möglich, mittels Dipolstrahlung eine Anregung eines Sauerstoffmoleküls aus dem Triplett-Grundzustand in den angeregten Singulettzustand vorzunehmen.

**[0003]** Eine solche Anregung ist jedoch in Stoßreaktionen mit anderen Molekülen in einem angeregten Triplettzustand möglich. Aus dem Stand der Technik sind Reaktionsmechanismen bekannt, bei denen so genannte Photosensibilisatoren, welche in der Regel Farbstoffmoleküle sind, mittels Einstrahlung von Anregungslicht in einen angeregten Zustand gebracht werden. Neben einem strahlenden Zerfallskanal dieses angeregten Zustands eines Photosensibilisators gibt es einen zweiten Zerfallskanal, in dem über ein Inter-System-Crossing und eine Stoßanregung mit Triplett-Sauerstoff Energie von dem Photosensibilisator auf den Triplett-Sauerstoff übertragen wird und dieser in den Singulettzustand überführt wird. Der Singulett-Sauerstoff steht dann anschließend für Reaktionen zur Verfügung.

**[0004]** Diesen Reaktionsmechanismus macht man sich beispielsweise in der so genannten photodynamischen Therapie, beispielsweise zur Bekämpfung von Tumoren, zunutze, wobei man Photosensibilisatoren nutzt, die sich bevorzugt in Tumorzellen ansammeln. Über eine Photoanregung kann so indirekt über die Photosensibilisatoren in den Tumorzellen Singulett-Sauerstoff erzeugt werden, welcher über seine Toxizität schließlich zur Zerstörung der Tumorzellen beiträgt.

**[0005]** Dies ist nur ein Beispiel für die Bedeutung von Singulett-Sauerstoff in Forschung, Medizin und Technik. Ein großes Interesse besteht daran, unterschiedliche Photosensibilisatoren sowie deren Reaktionskinetik und die Reaktionskinetik von Singulett-Sauerstoff in unterschiedlichen chemischen Umgebungen und Systemen zu studieren. Häufig wurden im Stand der Technik indirekte Messverfahren verwendet, bei denen nicht der Singulett-Sauerstoff selbst, sondern

Reaktionspartner oder Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

**[0006]** Aufgrund der oben bereits genannten Spinauswahlregeln ist ein strahlender Zerfall aus dem angeregten Singulettzustand in den Triplettgrundzustand verboten. Dennoch lässt sich eine, wenn auch sehr schwache, Lumineszenz des Strahlungsübergangs Singulett-Sauerstoff zum Triplett-Sauerstoffgrundzustand beobachten. Die Strahlung des Übergangs weist eine Wellenlänge bei 1270 nm auf und liegt somit im nahen infraroten Wellenlängenbereich. Da nur statistisch etwa ein  $O_2(^1D_g)$  Singulett-Sauerstoffmolekül aus 2,6 Millionen Singulett-Sauerstoffmolekülen strahlend zerfällt, ist es notwendig, sowohl einen sehr empfindlichen Detektor zu verwenden, als auch sehr hohe Produktionsraten über eine sehr effektive Anregung der Photosensibilisatoren zu erreichen.

**[0007]** Aus dem Artikel von Jarvi et al. "The Influence of Oxygen Depletion and Photosensitizer Triplet-state Dynamics During Photodynamic Therapy on Accurate Singlet Oxygen Luminescence Monitoring and Analysis of Treatment Dose Response" Photochemistry and Photobiology, 2011, 87: 223–234 ist eine Vorrichtung bekannt, bei der Zellen in einer Küvette untersucht werden, wenn ein Photosensibilisator zugesetzt ist. Die Zellen werden in der Küvette mittels Laserstrahlung bestrahlt, so dass die Photosensibilisatoren angeregt und zu einer Bildung von Singulett-Sauerstoff beitragen. Senkrecht zur Einstrahlungsrichtung wird Lumineszenzstrahlung mittels eines Photomultipliers aufgezeichnet. Die Lichteinstrahlung folgt gepulst und die Aufzeichnung der erfassten Lumineszenzphotonen zeitaufgelöst. Hierüber kann die Reaktionsdynamik ausgewertet werden.

**[0008]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bekannte Messvorrichtungen zu verbessern, um insbesondere kostengünstige Messplätze für Laboruntersuchungen bereitzustellen.

**[0009]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Gegenstand gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

**[0010]** Grundgedanke ist es, eine möglichst einfache und dennoch sehr intensive Anregung in einem kleinen Volumenbereich zu erreichen, aus welchem die Lumineszenzstrahlung auf einem Detektor eingefangen werden kann. Eine besonders intensive Einstrahlung erreicht man in einem Messvolumen, wenn Licht aus unterschiedlichen Abstrahlpositionen in das Messvolumen eingestrahlt wird. Hierdurch kann die Strahlungsintensität im Messvolumen deutlich erhöht werden.

**[0011]** Besonders bevorzugt umfasst eine Anregungsquelle mindestens eine Leuchtdiode, deren Licht direkt als Anregungslicht für Photosensibilisatoren in das Messvolumen eingestrahlt wird.

**[0012]** Leuchtdioden stellen sehr robuste und zuverlässige Leuchtmittel dar, welche kostengünstig für unterschiedliche Anregungswellenlängen zur Verfügung stehen. Da Messungen für eine Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz jeweils zeitaufgelöste Messungen sind, bei denen eine pulsartige Anregung der Photosensibilisatoren stattfindet und nachfolgend über ein Zeitintervall die resultierende Lumineszenz gemessen wird, ist es möglich, die Laserdioden mit gepulsten Strömen anzusteuern, welche weit oberhalb der Dauerstrichbestromung liegen, für welche die Leuchtdioden ausgebildet sind. Die Lichtausbeute kann so gesteigert werden, ohne die Leuchtdioden zu zerstören. Ein wichtiger Vorteil von Leuchtdioden gegenüber Lasersystemen besteht darin, dass diese ohne Fachpersonal betrieben werden können, robust sind und keiner Wartung oder aufwendiger Justage bedürfen.

**[0013]** Eine Ausführungsform einer Messvorrichtung für eine Messung einer Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz, welche über einen oder mehrere Photosensibilisatoren angeregt wird, umfasst: einen photoempfindlichen Detektor, eine Anregungsquelle sowie eine mit dem photoempfindlichen Detektor und der Anregungsquelle gekoppelte Auswerte- und Steuerungseinheit, wobei die Anregungsquelle ausgebildet ist, aus mehreren Abstrahlpositionen ein Anregungslicht in ein Messvolumen zur Anregung des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren einzustrahlen. Eine bevorzugte Anregungsquelle umfasst mindestens eine Leuchtdiode, die direkt das Licht zur Anregung des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren in einem Messvolumen erzeugt.

**[0014]** Um eine hohe Intensität im Messvolumen zu erreichen, ist es wünschenswert, dass die Abstrahlpositionen möglichst nahe dem Messvolumen angeordnet werden bzw. sind.

**[0015]** Andererseits ist es wünschenswert, einen möglichst großen Anteil der Lumineszenzstrahlung, welcher im Messvolumen entsteht, auf den photoempfindlichen Detektor abzubilden. Als eine besonders geeignete Anordnungsgeometrie hat sich daher eine Anordnung der Abstrahlpositionen auf einem Kreis erwiesen.

**[0016]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht daher vor, dass zumindest eine Vielzahl der Abstrahlpositionen auf einem Kreis angeordnet ist, wobei der Kreis so bezüglich des Messvolumens angeordnet ist, dass ein Mittelpunkt des Kreises von dem Messvolumen umschlossen ist oder eine senkrecht zur Kreisebene orientierte durch den Mittel-

punkt des Kreises verlaufende Achse das Messvolumen durchstößt.

**[0017]** Besonders bevorzugt sind die Lichtaustritts-orte, d. h. die Abstrahlpositionen äquidistant auf dem Kreis angeordnet. Dieses führt zu einer gleichmäßigen Ausleuchtung des Messvolumens.

**[0018]** Eine sehr hohe Strahlungsintensität im Messvolumen lässt sich bei einer Weiterbildung erreichen, bei der an den Abstrahlpositionen Leuchtdioden angeordnet sind. Diese sind so angeordnet, dass die Maxima der jeweiligen Abstrahlungscharakteristik hinsichtlich der Abstrahlungsintensität so orientiert sind, dass eine maximale Intensität in dem Messvolumen erreicht wird.

**[0019]** Sofern ein Photosensibilisator eingesetzt wird, der in einem bestimmten Wellenlängenbereich anregbar ist, so ist es vorteilhaft, wenn alle Leuchtdioden Licht derselben Wellenlänge abstrahlen. Das gleiche gilt, wenn quantitative Aussagen über die Menge des generierten Singulett-Sauerstoffs getroffen werden sollen.

**[0020]** Bei einer alternativen Ausführungsform ist vorgesehen, dass an den Abstrahlpositionen Lichtleitfasern enden. In diese kann beabstandet von dem Messvolumen Licht für die Photoanregung eingekoppelt werden. Hierbei kann in alle verwendeten Lichtleitfasern Licht desselben Leuchtmittels eingekoppelt werden oder alternativ jeder oder einer Gruppe von Lichtleitfasern jeweils individuell ein Leuchtmittel zugeordnet werden. Bei geeigneter Ankopplung der Leuchtmittel an die Lichtleitfasern kann eine sehr gute Ausnutzung der Lichtintensität trotz einer Beabstandung von dem Messvolumen erreicht werden.

**[0021]** Um eine gute Detektion zu erreichen, ist es, wie bereits oben erwähnt, wünschenswert, einen möglichst großen Raumwinkelbereich der aus dem Messvolumen austretenden Lumineszenzstrahlung auf dem photoempfindlichen Detektor abzubilden. Ferner ist es günstig, eine möglichst kleine und kompakte Messvorrichtung bereitzustellen, um dieses Ziel zu erreichen.

**[0022]** Eine bevorzugte Ausführungsform sieht daher vor, dass das Messvolumen und der photoempfindliche Detektor entlang einer vertikalen Achse ausgerichtet sind, wobei das Messvolumen oberhalb des Detektors angeordnet ist, wobei zwischen dem Messvolumen und dem photoempfindlichen Detektor ein Optikmodul angeordnet ist, welches eine Abbildungsoptik umfasst, die zumindest einen Teil der in dem Messvolumen erzeugten Lumineszenzstrahlung auf eine aktive Fläche des photoempfindlichen Detektors abbildet. Erfolgt die Anregung über Leuchtmittel bzw. Abstrahlpositionen, die auf einem Kreis angeordnet sind, so fällt eine durch den Mittelpunkt und

senkrecht zur Kreisebene orientierte Achse vorzugsweise mit der Vertikalen zusammen. Dies ermöglicht eine Betrachtung des Lumineszenzlichts quer zur Anregungsrichtung des Lichts. Hierdurch kann weitgehend verhindert werden, dass das Anregungslicht direkt auf dem photoempfindlichen Detektor abgebildet wird. Ferner kann eine Lumineszenzstrahlung aus einem sehr großen Raumwinkelbereich auf dem Detektor abgebildet werden. Ferner kann bei einem senkrechten Aufbau die Gravitationskraft ausgenutzt werden, um einzelne Komponenten auf darunter angeordneten Komponenten zu fixieren und bei Ausbildung geeigneter Führungen und Zentriervorrichtungen schwerkraftgetrieben die einzelnen Bestandteile und Module der Messvorrichtung zu zentrieren und/oder zu fixieren.

**[0023]** Da die meisten Untersuchungsobjekte in flüssiger Phase vorliegen, ist es notwendig, dass das Messvolumen bzw. ein das Messvolumen umschließender Bereich von einem Behältnis umschlossen und begrenzt wird. Ein solches Behältnis wird auch als Küvette bezeichnet. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Anregungsquelle als Küvettenhalterung ausgebildet, so dass eine in die Küvettenhalterung eingeführte Küvette schwerkraftgetrieben in einer Messposition verbleibt, in der ein Hohlvolumen der Küvette das Messvolumen umfasst. Es versteht sich für den Fachmann, dass das Küvettenmaterial möglichst transparent sowohl für die Wellenlänge des Anregungslichts als auch insbesondere für die Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung ausgebildet sein muss. Im Stand der Technik sind einzelne Kunststoffmaterialien bekannt, welche diese Anforderungen erfüllen und insbesondere im nahen infraroten Wellenlängenbereich eine sehr hohe Transmission zeigen. Darüber hinaus eignen sich Quarzglasküvetten, die eine sehr hohe Transmission im nahen infraroten Wellenlängenbereich aufweisen.

**[0024]** Besonders bevorzugt werden Küvetten, die einen dem photoempfindlichen Detektor zugewandten ebenen Boden aufweisen, welcher senkrecht zur optischen Achse ist, die das Messvolumen mit dem photoempfindlichen Detektor verbindet und zugleich die optische Hauptachse der Abbildungsoptik darstellt. Ein solcher ebener Boden ist vorzugsweise optisch poliert, um optische Effekte an der Grenzfläche zu minimieren. Für eine Seitenwand der Küvette, über die die Anregung erfolgt, ist ebenfalls eine hohe Oberflächengüte wünschenswert, jedoch reicht hier in der Regel eine Flammpolierung aus.

**[0025]** Wünschenswert ist es, auf dem photoempfindlichen Detektor ausschließlich die Strahlung nachzuweisen, welche der Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz zugeordnet werden kann. Daher wird es angestrebt, Licht anderer Wellenlängen zu blockieren bzw. das Lumineszenzlicht gezielt zu selektieren. Einerseits könnte dies über einen so genannten

Monochromator erfolgen, bekannte Monochromatoren weisen jedoch häufig eine zu schlechte Effizienz hinsichtlich einer Transmission auf und sind darüber hinaus technisch und hinsichtlich einer Justage aufwendig. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform umfasst daher einen Bandpassfilter, welcher in dem Optikmodul, d. h. zwischen dem Messvolumen und dem photoempfindlichen Detektor angeordnet wird.

**[0026]** Als besonders geeignet haben sich Interferenzfilter erwiesen, die aus unterschiedlichen planparallel zueinander orientierten Schichten mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante gebildet sind. Für die Wirksamkeit eines solchen Interferenzfilters ist es notwendig, dass das zu filternde Licht sich lediglich entlang einer Ausbreitungsrichtung ausbreitet, d. h. unterschiedliche Strahlausbreitungswege zueinander parallel verlaufen. Daher umfasst die Abbildungsoptik vorzugsweise mindestens zwei Sammellinsen, zwischen denen die abgebildete Lumineszenzstrahlung eine planparallele Strahlführung aufweist. In diesem Bereich ist dann der Bandpassfilter als Interferenzfilter angeordnet.

**[0027]** Bei einigen Ausführungsformen ist eine der Abbildungslinsen bereits in einen photoempfindlichen Detektoraufbau integriert. Als besonders geeignet und sensibel im Bereich des nahen infraroten Wellenlängenbereichs sind Photomultiplier, beispielsweise solche, wie sie von der Firma Hamamatsu Photonics K. K. Ivatacity, Japan unter der Typenbezeichnung H 10330-25, -45 und -75 angeboten werden.

**[0028]** Ein solcher Bandpassfilter schützt den photoempfindlichen Detektor zusätzlich zu der geometrischen Anordnung auch vor dem Anregungslicht, welches zwangsläufig während der intensiven Anregung an den Photosensibilisatoren und/oder anderen Bestandteilen im Messvolumen gestreut wird.

**[0029]** Es versteht sich für den Fachmann, dass der gesamte Messaufbau so ausgeführt wird, dass Umgebungslicht weder in das Messvolumen noch in das Optikmodul oder den Detektor von außen einfallen kann. Als geeignet erweist es sich daher, die einzelnen Module und Bestandteile der Messvorrichtung mit einem Gehäuse zu umgeben, welches vorzugsweise aus einem Metall, insbesondere aus Aluminium oder Edelstahl, gebildet ist, welches einerseits eine Reflexion von außen auftreffendem Licht bewirkt und andererseits eine gute Ableitung von im Innern möglicherweise entstehender Wärme ermöglicht. Die beiden genannten Materialien zeichnen sich durch sehr geringe Störemissionen im infraroten Bereich aus, die das Messergebnis verfälschen würden, da diese sehr breitbandig erfolgen. Es hat sich gezeigt, dass von der Leuchtmittelhalterung aufgrund der gepulsten Lichtanregung bei Verwendung einiger Materialien eine zeitlich abklingende Abstrahlung im infra-

roten Wellenlängenbereich zu beobachten ist. Diese ist, wie oben bereits erwähnt, bei Edelstahl und Aluminium nur sehr gering und breitbandig. Eine Ausbildung der einzelnen Komponenten, insbesondere des Leuchtmittelhalters aus Edelstahl oder Aluminium, bewirkt zusätzlich einen dem Prinzip der Ulbrichtkugel folgenden Effekt, der zu einer leichten Erhöhung der Zahl der detektierten Lumineszenzphotonen führt.

**[0030]** Um eine Reaktionsdynamik und Kinetik für unterschiedliche Systeme untersuchen zu können, ist es notwendig, eine Anregungswellenlänge des Anregungslichts anpassen zu können. Als besonders vorteilhaft hat es sich daher herausgestellt, die Anregungsquelle so auszugestalten, dass diese mindestens ein auswechselbares Anregungsmodul umfasst, welches auf das Optikmodul aufsetzbar ist. Besonders bevorzugt sind die Anregungsmodule mit unterschiedlich ausgestalteten Leuchtdioden bestückt, so dass jedes Anregungsmodul eine andere Wellenlänge bereitstellt. Die Anregungsmodule können hierbei jeweils die für die Ansteuerung der einzelnen Leuchtdioden notwendigen Schaltkreise umfassen. Teile der Ansteuerungselektronik für die Leuchtmittel, beispielsweise Leuchtdioden, welche für unterschiedliche Leuchtdioden gemeinsam ausgestaltet ist, ist jedoch vorzugsweise in einem von den Anregungsmodulen getrennten Ansteuerungsmodul untergebracht. Für einen besonders kompakten Aufbau ist es vorteilhaft, wenn die Anregungsmodule selbst als Küvettenhalterungen ausgebildet sind.

**[0031]** Um den photoempfindlichen Detektor gegenüber Einstrahlung von Umgebungslicht während eines Austausches eines Anregungsmoduls, einer Küvette oder Ähnlichen zu schützen, ist vorzugsweise zwischen dem Messvolumen und dem photoempfindlichen Detektor eine verstellbare, voll verschließbare Irisblende eingebaut. Da diese nicht in dem Bereich der Strahlenführung eingesetzt werden muss, in dem die verschiedenen Lichtwege zueinander parallelisiert sind, wird diese vorzugsweise an dem dem Messvolumen zugewandten Ende Optikmoduls angeordnet.

**[0032]** Um sicherzustellen, dass die Anregungsmodule von dem Optikmodul nur getrennt werden können, wenn die Irisblende geschlossen ist, ist bei einer bevorzugten Ausführungsform der Anregungsmodule vorgesehen, dass diese eine Nut aufweisen, in die ein Verstellhebel der Irisblende eingreift und in einem geöffneten Zustand der Irisblende eine formschlüssige Verriegelung zwischen dem Optikmodul und dem Anregungsmodul bewirkt. Wenn die Irisblende geöffnet ist, ist ein Trennen des Anregungsmoduls von dem Optikmodul nicht möglich. Im geschlossenen Zustand der Irisblende ist eine Trennung des Anregungsmoduls von dem Optikmodul möglich.

**[0033]** Für manche Messungen ist es vorteilhaft, dass das im Messvolumen befindliche Substrat zwischen den einzelnen Messzyklen ausgetauscht wird. Daher ist bei einer Ausführungsform vorgesehen, dass die Küvette ein durchströmbares Rohr umfasst, welche das Messvolumen umschließt. Beispielsweise kann in der Küvette ein U-artig ausgebildetes Rohr vorgesehen sein, wobei das Messvolumen vorzugsweise nahe einem Boden, also einem Umkehrpunkt des U-förmigen Rohrs, ausgebildet wird.

**[0034]** Es versteht sich für den Fachmann, dass das Messvolumen hauptsächlich durch die Abbildungsoptik festgelegt ist, die die Strahlung eines Volumensbereichs bzw. eines Raumwinkelbereichs auf den Detektor abbildet. Vorzugsweise weisen die beiden Abbildungslinsen dieselben optischen Eigenschaften auf, um eine möglichst hohe Lichtausbeute zu erzielen.

**[0035]** Eine einfache und zugleich sehr zuverlässige Auswertung einer zeitabhängigen Lumineszenz wird mit einer Auswertungsschaltung erreicht, bei der mit dem Auslösen und/oder Einstrahlen des Anregungslichtpulses ein Zähler gestartet wird. Dieser wird als Indexzähler für Inkrementzähler verwendet, die jeweils inkrementiert werden, wenn der photoempfindliche Detektor die Detektion eines Lichtquants anzeigt und der Indexzähler auf den entsprechenden Inkrementzähler verweist. Der Indexzähler stellt somit ein Zeitsignal dar. Der dem entsprechenden Index bzw. Zeitwert zugeordnete Inkrementzähler wird somit nur dann inkrementiert, wenn ein Photon von dem photoempfindlichen Detektor zu einer Zeit erfasst wird, die dem Wert des Indexzählers entspricht. Eine solche Messwerterfassung lässt sich kostengünstig mittels eines Field Programmable Gate Arrays erreichen, welcher in der Regel integriert einen Mikrocontroller, Speicher und Logikelemente umfasst, um eine solche Auswerteschaltung zu realisieren.

**[0036]** Alternativ kann auch ein speziell hergestellter Mikrochip genutzt werden, in dem eine solche Auswerteschaltung fest verdrahtet ausgebildet ist.

**[0037]** Die Messergebnisse sowie eine Ansteuerung hinsichtlich einer Repetitionsfrequenz der Anregungslichtquelle etc. erfolgt in der Regel über eine Computerschnittstelle, welche beispielsweise als USB-Schnittstelle, RS232-Schnittstelle oder Ähnliches ausgebildet ist.

**[0038]** Um beispielsweise nicht vermeidbare Strahlungsanteile, die den photoempfindlichen Detektor erreichen, jedoch nicht von der Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz stammen, von dieser Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz zu trennen, ist es wünschenswert, eine Hauptkomponentenanalyse ausführen zu können. Hierfür ist es vorgesehen, einen variablen Bandpassfilter in dem Optikmodul vorzusehen. Bei einer

Ausführungsform wird hierfür ein verkipptes Interferenzfilter genutzt, welches beispielsweise mit einer Schrittmotorsteuerung verbunden ist und so gezielt hinsichtlich der Transmissionswellenlänge über eine Verkippfung variiert werden kann.

**[0039]** Alternativ kann auch ein verstellbares Interferenzfilter mit ansteuerbaren Flüssigkristallschichten genutzt werden. Solche variablen Bandpassfilter werden beispielsweise von der Firma Cambridge Research & Instrumentation, Inc. (CRi) unter dem Handelsnamen VariSpec, beispielsweise in Europa über die LOT-Oriel GmbH & Co. KG, Darmstadt, Deutschland, vertrieben.

**[0040]** Um eine Ausbeute der detektierten Lumineszenzphotonen des Lumineszenzlichts zu steigern, sieht eine Ausführungsform eine Messvorrichtung vor, dass an einer von dem Detektor abgewandten Seite des Messvolumens ein Spiegel angeordnet ist, der Lumineszenzlicht in das Messvolumen und/oder auf den Detektor reflektiert.

**[0041]** Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigen:

**[0042]** [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer Messvorrichtung;

**[0043]** [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung zur Veranschaulichung eines Messablaufs;

**[0044]** [Fig. 3](#) eine schematische Explosionszeichnung von Komponenten eines Optikmoduls sowie eines Anregungsmoduls;

**[0045]** [Fig. 4](#) eine schematische Darstellung eines Messergebnisses;

**[0046]** [Fig. 5](#) eine schematische Darstellung einer Küvette; und

**[0047]** [Fig. 6](#) eine weitere schematische Darstellung einer Strahlführung bei Verwendung eines zusätzlichen Reflektors.

**[0048]** In [Fig. 1](#) ist schematisch eine Messvorrichtung **1** dargestellt. Diese umfasst einen photoempfindlichen Detektor **2**, ein darüber angeordnetes Optikmodul **9** sowie ein Anregungsmodul **3** einer Anregungsquelle **4**. Das Anregungsmodul **3** ist zugleich als Küvettenhalterung für eine Küvette **5** ausgebildet. Ferner ist eine Steuerungs- und Auswerteeinheit **6** vorgesehen, welche Messergebnisse des photoempfindlichen Detektors **2** erfasst und auswertet und zugleich eine Ansteuerung von Leuchtmitteln **7** des Anregungsmoduls **3** bzw. der Anregungsquelle **4** bewirkt. Bei der dargestellten Ausführungsform ist somit ein Bestandteil der Anregungsquelle **4** ein Teil der

Steuerungs- und Auswerteeinheit **6** Bestandteil der Lichtquelle **4**.

**[0049]** Das Anregungsmodul **3** umfasst in der dargestellten Ausführungsform einen Leuchtmittelhalter **11**, an oder in dem mehrere Leuchtmittel **7**, welche vorzugsweise als Leuchtdioden ausgebildet sind, angeordnet sind. Bohrungsöffnungen von Bohrungen **12** in dem Leuchtmittelhalter **11**, welcher beispielsweise aus Metall, besonders bevorzugt aus Edelstahl, ausgebildet ist, stellen Abstrahlungspositionen **13** für Anregungslicht **41** dar.

**[0050]** Die Bohrungen **12** sind auf einem Kreis **14** vorzugsweise äquidistant zueinander angeordnet (vergleiche schematische perspektivische Ausschnittsdarstellung in [Fig. 1](#)). Der Leuchtmittelhalter **11** ist vorzugsweise rotationssymmetrisch zu einer Achse **15** ausgebildet. Diese Achse **15** verläuft ebenfalls durch den Mittelpunkt **16** einer Kreisebene **17** des Kreises **14**, welche zur Veranschaulichung schraffiert dargestellt ist. In den Bohrungen **12** angeordnete und als Leuchtdioden ausgebildete Leuchtmittel **7** emittieren somit aus unterschiedlichen Richtungen das Anregungslicht **41** auf den Mittelpunkt **16** des Kreises **14**. Somit ist es sinnvoll, ein Messvolumen **18** so festzulegen, dass dieses den Mittelpunkt **16** des Kreises **14** umschließt.

**[0051]** Bei der dargestellten Ausführungsform ist ein Anteil der Ansteuerungselektronik für die Leuchtmittel **7**, d. h. die Leuchtdioden, auf einer Treiberplatine **19** angeordnet, welche zu dem Anregungsmodul **3** gehört und an dem Leuchtmittelhalter **11** befestigt ist. Die einzelnen Leuchtmittel sind bei der dargestellten Ausführungsform vorzugsweise an einer Leuchtmittelplatine **20** befestigt, welche ihrerseits auf einem Anregungsmodulträger **21** fixiert ist, auf dem auch der Leuchtmittelhalter **11** angeordnet ist. Umschlossen wird das Anregungsmodul **3** von einer Anregungsmodulabdeckung **22**, welche vorzugsweise ebenso wie der Leuchtmittelhalter **11** und der Anregungsmodulträger **21** aus Metall, vorzugsweise Edelstahl, ausgebildet sind. Die Anregungsmodulabdeckung **22** weist eine Öffnung auf, durch die eine Küvette **5** in das Anregungsmodul eingeführt werden kann. Diese Küvette **5** ist vorzugsweise aus einem zylindrischen transparenten Material gefertigt, beispielsweise Quarzglas. Ein Hohlraum **31** ist so ausgebildet, dass dieser das Messvolumen **18** umschließt.

**[0052]** Um ein Eindringen von Störlicht in die Küvette **5** zu vermeiden, wird diese mit einer Küvettenabdeckung **25** überdeckt. Die Küvettenabdeckung **25** ist vorzugsweise ebenfalls aus Metall, besonders bevorzugt aus Edelstahl, gefertigt.

**[0053]** Ein Boden **32** der Küvette **5** ist vorzugsweise plan und optisch poliert. Eine Innenseite **34** des Bodens **32** ist vorzugsweise ebenfalls plan und op-

tisch poliert. Die Außenseite **33** und die Innenseite **34** sind vorzugsweise planparallel und senkrecht zur optischen Achse **71** orientiert, welche das Messvolumen **18** mit dem Detektor **2** verbindet. Bei der Küvettenwand **35** genügt in der Regel eine Flammpolierung. Grundsätzlich ist die Oberflächenbeschaffenheit an den äußeren Oberflächen wichtiger, da hier ein größerer Sprung im Brechungsindex gegenüber der Luft als an der Innenseite gegenüber einer Flüssigkeit auftritt.

**[0054]** Das von den unterschiedlichen Abstrahlungspositionen **13** abgestrahlte Anregungslicht **41** regt Photosensibilisatoren in der Küvette **31** an, die daraufhin in einen angeregten Zustand übergehen und teilweise in den Triplettzustand übergehen. Über eine Stoßreaktion mit Triplett-Sauerstoff wird Sauerstoff in den Singulettzustand überführt. Der größte Teil des Singulett-Sauerstoffs wird über nicht strahlende Übergänge in den Triplettgrundzustand überführt oder reagiert mit anderen Bestandteilen. Nur ein Bruchteil der Singulett-Sauerstoffatome geht unter Aussendung eines Lumineszenzphotons, d. h. unter Aussendung von Lumineszenzlicht **42**, in den Triplett-Sauerstoff-Grundzustand über.

**[0055]** Ein Anteil des Lumineszenzlichts **42**, welcher durch den Boden **32** der Küvette **5** austritt und in das Optikmodul **9** eintritt, wird auf den photoempfindlichen Detektor **2** abgebildet. Das Optikmodul **9** umfasst eine Abbildungsoptik **51**, welches eine erste Sammellinse **52** umfasst. Das Messvolumen **18**, welches auf dem Detektor abgebildet wird, wird durch die Abbildungsoptik **51** festgelegt. Besonders bevorzugt werden Abbildungen bzw. Ausgestaltungen der Abbildungsoptik, bei dem eine Fläche des Messvolumens parallel zu einer Detektionsfläche **61**, welche die aktive Fläche des Detektors darstellt, dieselbe Größe wie diese aktive Detektionsfläche **61** aufweist. Die Abbildungsoptik **51** führt insgesamt idealerweise eine 1:1-Abbildung aus. Das Messvolumen **18** befindet sich bei einer solchen Ausführungsform im Abstand der Brennweite der ersten Sammellinse **52** vor dieser. Diese erste Sammellinse **52** parallelisiert das aus dem Messvolumen **18** stammende Lumineszenzlicht **42** in einem Bereich **43** unterhalb, d. h. in Durchtrittsrichtung hinter der ersten Sammellinse **52**. In diesem Bereich **43** paralleler Strahlführung ist ein Bandpassfilter **53** angeordnet. Dieser ist vorzugsweise als Interferenzfilter ausgebildet. Zwischen dem Bandpassfilter **53** und der Detektionsfläche **61** ist eine zweite Sammellinse **54** angeordnet, welche das parallelisierte und bandpassgefilterte aus dem Messvolumen stammende Lumineszenzlicht **42** auf die aktive Detektionsfläche **61** des photoempfindlichen Detektors **2** abbildet. Die zweite Sammellinse **54** beendet in Ausbreitungsrichtung des Lumineszenzlichts **41** den Bereich **43** paralleler Strahlführung. Die zweite Sammellinse **54** kann in den photoempfindlichen Detektor integriert sein.

**[0056]** Bei einer alternativen Ausführungsform ist das Bandpassfilter **53** als variabel einstellbarer Bandpassfilter ausgebildet und kann über einen Schrittmotor gegenüber einer optischen Achse **71**, zu der das Lumineszenzlicht **41** zwischen der ersten Sammellinse **52** und der zweiten Sammellinse **54** parallel orientiert ist, verkippt werden. Hierüber wird eine mittlere Wellenlänge des Bandpasses, der das Filter passieren kann, verändert. Wieder eine andere Ausführungsform sieht vor, dass ein variables Filter eingesetzt wird, welches elektrisch ansteuerbare Flüssigkristall-Komponenten umfasst.

**[0057]** Eine Optikmodulabdeckung und -halterung **55** ist ebenfalls lichtundurchlässig, vorzugsweise aus einem Metall, besonders bevorzugt aus Edelstahl, hergestellt. An einem unteren Ende **59** der Optikmodulabdeckung und -halterung **55** kann beispielsweise ein Außengewinde **60** angeordnet sein, welches mit einem Gehäuse **62** des photoempfindlichen Detektors **2** verschraubt wird.

**[0058]** An einem oberen Ende **56** des Optikmoduls **9**, welche der Küvette **5** zugewandt ist, ist eine verstellbare Irisblende **57** angeordnet. Ein Verstellhebel **58** ragt radial von der optischen Achse **71** nach außen weg.

**[0059]** Das Anregungsmodul **3** und das Optikmodul **9** können mit einander verschraubt sein oder nur aufeinander gesteckt sein. Durch eine vertikale Ausrichtung, bei der die optische Achse **71** ebenso wie die Achse **15** parallel zur Gravitationskraft ausgerichtet sind, kann die Gravitationskraft ausgenutzt werden, um die einzelnen Module oder auch nur einzelne der Module aufeinander zu befestigen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform, wie der in [Fig. 1](#) dargestellten, ist der Beleuchtungsträger **21** mit einer L-förmigen Nut **27** versehen, in deren kurzen Schenkel **28** der Verstellhebel **58** der Irisblende eingreift, wenn diese sich in einem geschlossenen Zustand befindet, d. h. keine Transmission von Licht zulässt. Zusätzlich zu der Nut **27** weisen das Anregungsmodul **3** und das Optikmodul **9** vorzugsweise weitere Führungsmittel, beispielsweise Vorsprünge und Vertiefungen, auf, die eine Positionierung des Anregungsmoduls **3** auf dem Optikmodul **9** in nur einigen Rotationsstellungen, vorzugsweise nur einer einzigen Rotationsstellung, bezüglich der optischen Achse **71** bzw. der Achse **15** ermöglichen. Wird nun die Irisblende **57** geöffnet, indem der Verstellhebel **58** bezüglich der optischen Achse **71** verdreht wird, so gleitet dieser Verstellhebel **58** in den langen Schenkel **29** der Nut **27**, welche L-förmig ausgebildet ist, und verriegelt formschlüssig das Anregungsmodul **3** mit dem Optikmodul **9**. Hierdurch wird sichergestellt, dass das Anregungsmodul **3** nicht von dem Optikmodul **9** entfernt werden kann, solange die Irisblende geöffnet ist. Hierdurch können Beschädigungen des photoempfindlichen Detektors **2** vermieden werden.

**[0060]** Die Steuerungs- und Auswerteeinheit **6** besitzt die Ansteuerungselektronik **81**, welche gegebenenfalls mit der auf der Treiberplatine **19** angeordneten elektronischen Schaltung sowie den auf der Leuchtmittelplatine **20** angeordneten Leuchtmittel eine gepulste Lichtanregung bewirkt. Eine typische Pulsdauer der Anregung beträgt beispielsweise 100 ns und das Verhältnis zwischen Anregungsdauer und nachfolgender Messzeit wird beispielsweise zu 1:1000 gewählt. Für eine solche Zeitspannung von 100 ns können beispielsweise Leuchtdioden mit einem Gehäusedurchmesser von 5 mm und einem Auslegungsdauerstrichstrom von 20 mA mit 2 A bestromt werden, um eine hohe Lichtausbeute zu erreichen, ohne diese zu zerstören. Die Ausführung des Leuchtmittelhalters **11** sowie der Anregungsmodulabdeckung **22** und eines Anregungsmodulträgers **21** aus Edelstahl ermöglichen eine gute Wärmeabfuhr von den Leuchtmitteln **7** auf die Umgebung. Die Steuer- und Auswerteeinheit **6** umfasst ferner Auswertemittel **82**, welche beispielsweise in einem Field Programmable Gate Array umgesetzt sind. Anhand von **Fig. 2** soll schematisch die Messung und Auswertung im Zeitablauf dargestellt werden.

**[0061]** Ein Schwingquarz erzeugt ein Schwingungssignal **101**, welches eine Zeitbasis liefert. Hieraus abgeleitet wird ein Startpulssignal **102** erzeugt, welches Startpulse **103** vorzugsweise in äquidistanten Zeitabschnitten umfasst. Durch den Startpuls **103** wird beispielsweise ein Indexzähler **104** gestartet, welcher in äquidistanten Zeitschritten abgeleitet aus dem Schwingungssignal **101** kontinuierlich aufwärts oder abwärts zählt und Indexzählerwerte **105** annimmt. Ferner wird durch den Startpuls **103** die Anregungsquelle aktiviert, die für eine Anregungspulsdauer **106** Anregungslicht in das Messvolumen emittiert. Von dem photoempfindlichen Detektor wird ein Detektionssignal **108** empfangen, welches einzelne Ereignispulse **109** umfasst. Die Anzahl der Ereignisse, die in den einzelnen Zeitabschnitt erfasst werden sind, sind unter dem Detektionssignal angegeben. In einem über den Indexzähler **104** bzw. die Indexzählerwerte **105** adressierbaren Speicherbereich **110** sind Inkrementzähler **111** realisiert. Immer wenn ein Ereignispuls **109** erfasst wird, wird der Inkrementzähler **111** in dem Speicherbereich **110**, welcher durch den aktuellen Indexzählerwert **105** adressiert wird, inkrementiert oder in anderen Ausführungsformen dekrementiert. Sobald ein neuer Startpuls **103** auftritt, wird der Zähler neu gestartet und erneut ein Anregungslichtpuls ausgesandt. Mehrere solche Anregungszyklen **112** werden zu einem Messzyklus **113** zusammengefasst, an deren Ende die Inkrementzähler **111**, d. h. die Speicherwerte des Speicherbereichs **110**, ausgelesen und beispielsweise über eine Schnittstelle **91** (siehe **Fig. 1**), insbesondere eine USB-Schnittstelle oder RS232-Schnittstelle, ausgegeben werden. Im dargestellten Beispiel sind die Zählerwerte der Inkrementzähler 0 bis 4 jeweils fett gedruckt, um anzu-

deuten, dass bereits die detektierten Ereignisse des zweiten Anregungszyklus erfasst sind. In den Inkrementzählern 5 bis 9 hat dieses noch nicht stattgefunden. Die Indexzähler sind somit zu dem Zeitpunkt gezeigt, an dem die Darstellung des zweiten Anregungszyklus **112** abbricht.

**[0062]** In **Fig. 3** ist eine schematische Explosionszeichnung der beispielsweise aus Edelstahl gefertigten Komponenten des Optikmoduls **9** und eines Anregungsmoduls **3** gezeigt. Das Optikmodul **9** umfasst eine Grundplatte **201**, welche mit einer Optikhalterung **202** verschraubt wird. Die Optikhalterung **202** weist an einem unteren Ende ein Außengewinde **203** auf, welches im verschraubten Zustand mit der Grundplatte **201** durch eine Öffnung **204** in der Grundplatte **201** hindurchragt, um in ein Gehäuse eines photoempfindlichen Detektors, beispielsweise eines Photomultipliers, eingeschraubt zu werden. Die Optikhalterung **202** weist eine Durchgangsöffnung **205** auf, die an einem dem Außengewinde zugewandten Ende **206** durch einen in die Durchgangsöffnung **205** hineinragende Flansch verjüngt ist. Auf diese kann ein Interferenzfilter, welches in die Durchgangsöffnung **205** von dem dem Ende **206** abgewandten gegenüberliegenden Ende **207** eingeführt wird, aufgelegt werden. In die Optikhalterung **202** wird ferner eine Linsenhalterung **209** eingeführt, in der die erste Sammellinse gehalten wird. Zwischen dem Linsenhalter **209** und dem an dem Ende **206** ausgebildeten Flansch wird das Filter (nicht dargestellt) in der Optikhalterung **202** beklemmt.

**[0063]** Die Optikhalterung **202** weist ferner an dem gegenüberliegenden Ende **207** eine axial vorspringende Wand **210** auf, von der ein Kreissektorelement **211** ausgespart ist. In dem Bereich dieses Kreissektorelements **211** wird der Verstellhebel der Irisblende (beide nicht dargestellt) aufgenommen, die in das gegenüberliegende Ende **207** oberhalb des Linsenhalters **209** eingebracht wird. Die zweite Linse der Abbildungsoptik ist bei einer bevorzugten Ausführungsform bereits in das Gehäuse des photoempfindlichen Detektors, beispielsweise eines photoempfindlichen Detektors der Firma Hamamatsu, integriert. Die Irisblende (nicht dargestellt) schließt die Optikeinheit ab.

**[0064]** Ein Anregungsmodulträger **221** wird auf dem Optikmodul **9** angeordnet. Dieser ist so ausgebildet, dass er vorzugsweise nur in einer Rotationsorientierung bezüglich einer Symmetrieachse **215**, welche mit der optischen Achse **71** nach **Fig. 1** zusammenfällt, auf das Optikmodul bzw. die Optikhalterung aufgesetzt werden kann. Zusätzlich umfasst der Träger eine L-förmige Nut **222**, in die im geschlossenen Zustand der Irisblende der Hebel der Irisblende beim Aufsetzen eingreift. Hierbei bewegt sich der Hebel in einen kurzen Schenkel **223** der L-förmigen Nut **222**. Ist der Anregungsmodulträger **221** auf das Optikmodul **9** bzw. die Optikhalterung **202** aufgesetzt und wird



die Irisblende geöffnet, so greift deren Verstellhebel in den langen Schenkel **224** der L-förmigen Nut **222** ein und schafft eine formschlüssige Verbindung zwischen der Optikhalterung **202** und dem Anregungsmodulträger **221**.

**[0065]** Auf dem Anregungsmodulträger **222** wird eine Leuchtmittelplatine (nicht dargestellt) gemeinsam mit einem Leuchtmittelhalter **11** befestigt, welcher zugleich als Küvettenhalter ausgebildet ist. In den Bohrungen **12** des Leuchtmittelhalters **11** sind die als Leuchtdioden ausgebildeten Leuchtmittel **7** angeordnet (vergleiche [Fig. 1](#)). Der Durchmesser **225** des Leuchtmittelhalters **11** verjüngt sich oberhalb einer Anordnungsposition der Bohrungen **12**, so dass auf einem Absatz **226** eine Treiberplatine aufgebracht werden kann, welche eine kreisförmige Bohrung zum Aufnehmen eines oberen Schafts **227** des Leuchtmittelhalters **11** aufweist. Gegen Streulicht wird über dem Leuchtmittelhalter **11** an dem Anregungsmodulträger eine Anregungsmodulabdeckung **22** befestigt. Durch eine Öffnung der Anregungsmodulabdeckung **228** ist es möglich, Küvetten in den Leuchtmittelhalter **11** einzubringen, welche schwerkraftgetrieben, sofern die Symmetrieachse **215** senkrecht ausgerichtet ist, hineinbewegt werden. Eine Küvettenabdeckung **25** bewirkt die vollständige Abkapselung des Messvolumens und des Abbildungswegs zum photoempfindlichen Detektor gegenüber Streulicht.

**[0066]** Um bei unterschiedlichen Wellenlängen anregen zu können, ist es vorteilhaft, mehrere Anregungs- bzw. Beleuchtungsmodule vorzusehen, die jeweils unterschiedliche Leuchtmittel aufweisen. Werden die Beleuchtungsmodule bzw. Anregungsmodule **3** auf das Optikmodul **9** nur aufgesteckt, so ist ein schneller und einfacher Austausch der Anregungsmodule möglich. Auch bei einer Verschraubung müssen nur wenige Schrauben gebohrt und wieder befestigt werden. In jedem Fall wird eine sehr flexible Messvorrichtung geschaffen.

**[0067]** Bei einer anders ausgeführten Ausführungsform können die unterschiedlichen Abstrahlungspositionen Enden von Lichtleitfasern sein, die beispielsweise alternativ in die Bohrungen **12** des Leuchtmittelhalters eingeführt sein können. Eine solche Ausführungsform ist jedoch mechanisch sehr viel aufwendiger und weniger kompakt. Ein besonderer Vorteil in der Verwendung von Leuchtdioden als Anregungslichtquelle besteht darin, dass kein besonders geschultes Personal notwendig ist, wie dieses beispielsweise bei der Verwendung von Lasern als Anregungslichtquellen erforderlich ist. Dennoch lässt sich eine hohe Lichtintensität erreichen, um zuverlässige und schnelle Messungen auszuführen.

**[0068]** Dies ist beispielsweise in [Fig. 4](#) dargestellt, in der ein Messergebnis für eine Messung der Singulett-sauerstoff-Lumineszenz eines Huminstoffes in

Wasser dargestellt ist. Eine solche Messung ist derzeit nur für wenige ausgewählte Spezialisten weltweit mit wesentlich aufwändigerem Equipment möglich. Die Gesamtmesszeit zur Erzielung des dargestellten Ergebnisses betrug 100 s. Vor einer Kurvenanpassung wurden die Rohdaten einer Glättung unterzogen. Anhand der Messkurve **250** ist gut zu erkennen, dass zunächst ein Anstieg der Singulett-sauerstoff-Lumineszenz über eine Bildung des Singulett-sauerstoffes aus den Photosensibilisatoren stattfindet und anschließend eine Reaktion oder ein nicht strahlender Zerfall parallel zu dem Lumineszenzzerfall stattfindet, der zu dem Abklingen des Lumineszenzsignals führt. An dieser Stelle wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Abklingzeitspanne und Zeitkonstante nicht durch die Lebensdauer des Strahlungsübergangs, sondern ausschließlich durch andere Prozesse dominiert ist.

**[0069]** In [Fig. 5](#) ist eine weitere alternative Ausführungsform einer Küvette gezeigt, welche ein U-förmiges Rohr **301** umfasst. Hierdurch kann das Messvolumen durchströmt werden, so dass bei wiederholten Messzyklen jeweils zuvor nicht bestrahlte Messlösung genutzt wird. Eine mögliche Beeinflussung der Messung durch Reaktionsprodukte, die in einem vorausgegangenen Messzyklus erzeugt wurden, kann hierdurch reduziert werden. Die Küvette ist zylindrisch ausgebildet und so angepasst, dass diese in den als Küvettenhalter ausgebildeten Leuchtmittelhalter einer Messvorrichtung eingeführt werden kann. Ferner ist hier eine Ausführungsform dargestellt, bei der das Anregungslicht über Lichtleitfasern **302** eingestrahlt wird. Auch bei dieser Bauform, bei der das U-förmige Rohr auch einen quadratischen oder rechteckigen Querschnitt aufweisen kann und der Abschnitt, in dem das Messvolumen **18** liegt, zu dem Boden **32** parallele Begrenzungsflächen aufweisen kann, kann Lumineszenzstrahlung **42** aus einem großen Winkelbereich auf den Detektor abgebildet werden. Oberhalb des U-förmigen Bogens kann in die Küvette ein Reflektor, beispielsweise ein Spiegel integriert sein, der eine Lumineszenzstrahlungsausbeute erhöht.

**[0070]** [Fig. 6](#) zeigt schematisch den Aufbau weiterer Ausführungsformen einer Messvorrichtung **1** sowie die Strahlführung der Lumineszenzstrahlung **41**. Von dem Detektor **2**, dem Optikmodul **9** sowie dem Anregungsmodul **3** sind nur die wesentlichen Komponenten gezeigt. Von dem Detektor **2** ist die optisch aktive Detektionsfläche **61** dargestellt. Auf diese optisch aktive Detektionsfläche **61** wird die Lumineszenzstrahlung **41** des Messvolumens **18** über die erste Sammellinse **52** und die zweite Sammellinse **54** abgebildet. Die Abbildung erfolgt im Wesentlichen entlang der optischen Achse **71**, die die aktive Detektionsfläche **61** mit dem Messvolumen **18** verbindet.

**[0071]** Zwischen der ersten Sammellinse **51** und der zweiten Sammellinse **54** verlaufen die Strahlführungswege der Lumineszenzstrahlung **42** parallel. In diesem Bereich ist das Bandpassfilter **53** angeordnet, welches nur die Wellenlänge des Strahlungsübergangs des Singulett-sauerstoffs in den Triplett-sauerstoff passieren lässt. Alternativ kann ein variables Bandpassfilter, welches beispielsweise Flüssigkristall-Komponenten umfasst, die elektrisch angesteuert werden, eingesetzt werden.

**[0072]** Diese Ausführungsform umfasst keine Irisblende, da diese hauptsächlich zum Schutz des Detektors **2**, bei einem Wechsel des Anregungsmoduls **3** dient. Andere Ausführungsformen können eine Irisblende vorsehen, die an einem beliebigen Ort in dem Optikmodul **9** vor dem Detektor **2** angeordnet sein kann.

**[0073]** Bei der dargestellten Ausführungsform sind von dem Anregungsmodul nur zwei Leuchtdioden als Leuchtmittel **7** schematisch dargestellt, die Anregungslicht **41** aussenden.

**[0074]** In die Küvette **5** ist ein vorzugsweise sphärischer Spiegel **350** an einer Spiegelhalterung **351** eingehängt. Ein Krümmungsradius **352** des vorzugsweise sphärischen Spiegels **350** und ein Abstand **353** von einem Zentrum **354** des Messvolumens **18** werden so aufeinander abgestimmt, dass diese einander entsprechen. Somit wird aus dem Messvolumen **18** stammendes Lumineszenzlicht **42**, welches auf den vorzugsweise sphärischen Spiegel **350** trifft, wieder in das Messvolumen **18** reflektiert. Es kann hierdurch die Ausbeute an Lumineszenzphotonen bis zu einem Faktor 2 gesteigert werden (bei Vernachlässigung von Reflexions- und Absorptionsverlusten).

**[0075]** Der Spiegel **350** weist bei der Wellenlänge des Lumineszenzlichts vom Singulett-sauerstoff eine hohe Reflektivität, vorzugsweise ein Maximum, auf. Der Spiegel kann ganz oder teilweise in die Lösung oder das Substrat eingetaucht sein, in der die Messung vorgenommen wird. Bei anderen Ausgestaltungen kann der Spiegel in die Küvette integriert sein.

**[0076]** Für eine optimale Justage des Abstands **353** kann die Spiegelhalterung **351** eine Justageeinrichtung **356** umfassen, die beispielsweise als Stellenschraube (nicht dargestellt) ausgebildet sein kann.

**[0077]** Es versteht sich für den Fachmann, dass nur beispielhafte Ausführungsformen dargestellt sind und die einzelnen in den unterschiedlichen Ausführungsformen und für die unterschiedlichen Ausführungsformen beschriebenen Merkmale in beliebiger Kombination zur Verwirklichung der Erfindung genutzt werden können.

## Bezugszeichenliste

<b>1</b>	Vorrichtung
<b>2</b>	photoempfindlicher Detektor
<b>3</b>	Anregungsmodul
<b>4</b>	Lichtquelle
<b>5</b>	Küvette
<b>6</b>	Steuerungs- und Auswertungseinheit
<b>7</b>	Leuchtmittel
<b>9</b>	Optikmodul
<b>11</b>	Leuchtmittelhalter
<b>12</b>	Bohrungen
<b>13</b>	Abstrahlungsposition
<b>14</b>	Kreis
<b>15</b>	Achse
<b>16</b>	Mittelpunkt
<b>17</b>	Kreisebene
<b>18</b>	Messvolumen
<b>19</b>	Treiberplatine
<b>20</b>	Leuchtmittelplatine
<b>21</b>	Anregungsmodultrager
<b>22</b>	Anregungsmodulabdeckung
<b>25</b>	Küvettenabdeckung
<b>27</b>	Nut
<b>28</b>	kurzer Schenkel
<b>29</b>	langer Schenkel
<b>31</b>	Hohlraum
<b>32</b>	Boden
<b>33</b>	Außenseite
<b>34</b>	Innenseite
<b>35</b>	Küvettenwand
<b>41</b>	Anregungslicht
<b>42</b>	Lumineszenzlicht
<b>43</b>	Bereich (paralleler Strahlführung)
<b>51</b>	Abbildungsmodul
<b>52</b>	erste Sammellinse
<b>53</b>	Bandpassfilter
<b>54</b>	zweite Sammellinse
<b>55</b>	Optikmodulabdeckung und -halterung
<b>56</b>	oberes Ende
<b>57</b>	Irisblende
<b>58</b>	Verstellhebel
<b>59</b>	unteres Ende
<b>60</b>	Außengewinde
<b>61</b>	(aktive) Detektionsfläche
<b>62</b>	Gehäuse
<b>71</b>	optische Achse
<b>81</b>	Ansteuerungselektronik
<b>82</b>	Auswertemittel
<b>91</b>	Schnittstelle
<b>101</b>	Schwingungssignal
<b>102</b>	Startpulssignal
<b>103</b>	Startpulse
<b>104</b>	Indexzähler
<b>105</b>	Indexzählerwerte
<b>106</b>	Anregungspulsdauer
<b>108</b>	Detektionssignal
<b>109</b>	Messimpulse
<b>201</b>	Grundplatte
<b>202</b>	Optikhalterung

<b>203</b>	Außengewinde
<b>204</b>	Öffnung
<b>205</b>	Durchgangsöffnung
<b>206</b>	Ende
<b>207</b>	gegenüberliegendes Ende
<b>208</b>	Linsenhalter
<b>210</b>	Wand
<b>211</b>	Kreissectorelement
<b>215</b>	Symmetrieachse
<b>221</b>	Anregungsmodul
<b>222</b>	L-Nut
<b>223</b>	kurzer Schenkel
<b>224</b>	langer Schenkel
<b>225</b>	Durchmesser
<b>226</b>	Absatz
<b>227</b>	oberer Schaft
<b>250</b>	Messkurve
<b>301</b>	U-förmiges Rohr
<b>302</b>	Lichtleitfasern
<b>350</b>	sphärischer Spiegel
<b>351</b>	Spiegelhalterung
<b>352</b>	Krümmungsradius
<b>353</b>	Abstand
<b>354</b>	Zentrum
<b>356</b>	Justageeinrichtung

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Jarvi et al. "The Influence of Oxygen Depletion and Photosensitizer Triplet-state Dynamics During Photodynamic Therapy on Accurate Singlet Oxygen Luminescence Monitoring and Analysis of Treatment Dose Response" *Photochemistry and Photobiology*, 2011, 87: 223–234 [0007]

### Patentansprüche

1. Messvorrichtung (1) für eine Messung einer Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz, welche über einen oder mehrere Photosensibilisatoren angeregt wird, umfassend:

einen photoempfindlichen Detektor (2),

eine Anregungsquelle (4)

sowie eine mit dem photoempfindlichen Detektor (2) und der Anregungsquelle (4) gekoppelte Steuerungs- und Auswertungseinheit (6),

**dadurch gekennzeichnet**, dass

die Anregungsquelle (4) ausgebildet ist aus mehreren Abstrahlpositionen (13) Anregungslicht in ein Messvolumen (18) zur Anregung des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren einzustrahlen.

2. Messvorrichtung (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquelle (4) mindestens eine Leuchtdiode umfasst, die direkt das Licht zur Anregung des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren in einem Messvolumen (18) erzeugt.

3. Messvorrichtung (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Vielzahl der Abstrahlpositionen (13) auf einem Kreis (14) angeordnet ist, wobei der Kreis (14) so bezüglich des Messvolumens (18) angeordnet ist, dass eine Mittelpunkt (16) des Kreises (14) von dem Messvolumen (18) umschlossen ist oder eine senkrecht zur Kreisebene (17) orientierte durch den Mittelpunkt (16) des Kreises (14) verlaufende Achse (15) das Messvolumen (18) durchstößt.

4. Messvorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an den Abstrahlpositionen (13) Leuchtdioden angeordnet sind.

5. Messvorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an den Abstrahlpositionen (13) Lichtleitfasern (302) enden.

6. Messvorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Messvolumen (18) und der photoempfindliche Detektor (2) entlang einer vertikalen Achse (71, 215) ausgerichtet sind, wobei das Messvolumen (18) oberhalb des Detektors (2) angeordnet ist, wobei zwischen dem Messvolumen (18) und dem photoempfindlichen Detektor (2) ein Optikkmodul (9) angeordnet ist, welches eine Abbildungsoptik umfasst, die zumindest einen Teil der im Messvolumen (18) erzeugten Lumineszenzstrahlung (42) auf eine aktive Fläche (61) des photoempfindlichen Detektors (2) abbildet.

7. Messvorrichtung (1) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Optikkmodul (9) ei-

nen Bandpassfilter (53) umfasst, welcher variabel einstellbar ist.

8. Messvorrichtung (1) nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquelle (4) mindestens ein auswechselbares Anregungsmodul (3) umfasst, welches auf das Optikkmodul (9) aufsetzbar ist.

9. Messvorrichtung (1) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Optikkmodul eine verstellbare Irisblende umfasst und ein Anregungsmodulträger (21) des Anregungsmoduls (3) eine Nut (27) aufweist, in die ein Verstellhebel (28) der Irisblende (57) beim Anordnen des Anregungsmoduls (3) auf dem Optikkmodul (9) eingreift, wobei die Nut (27, 222) so geformt ist, dass der Hebel der Irisblende des Optikkmoduls (9) mit dem Anregungsmodul (3) formschlüssig verbindet, wenn die Irisblende (57) geöffnet ist, und ein Trennen des Anregungsmoduls (3) und des Optikkmoduls (9) nur in der geschlossenen Stellung der Irisblende (57) möglich ist.

10. Messvorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquelle (4) als Küvettenhalterung ausgebildet ist, so dass eine in die Küvettenhalterung eingeführte Küvette (5) schwerkraftgetrieben in einer Messposition verbleibt, in der eine Hohlvolumen (31) der Küvette das Messvolumen (18) umschließt.

11. Messvorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an einer von dem Detektor (2) abgewandten Seite des Messvolumens (18) ein Spiegel (350) angeordnet ist, der Lumineszenzlicht (42) in das Messvolumen (18) und/oder auf den Detektor (2) reflektiert.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

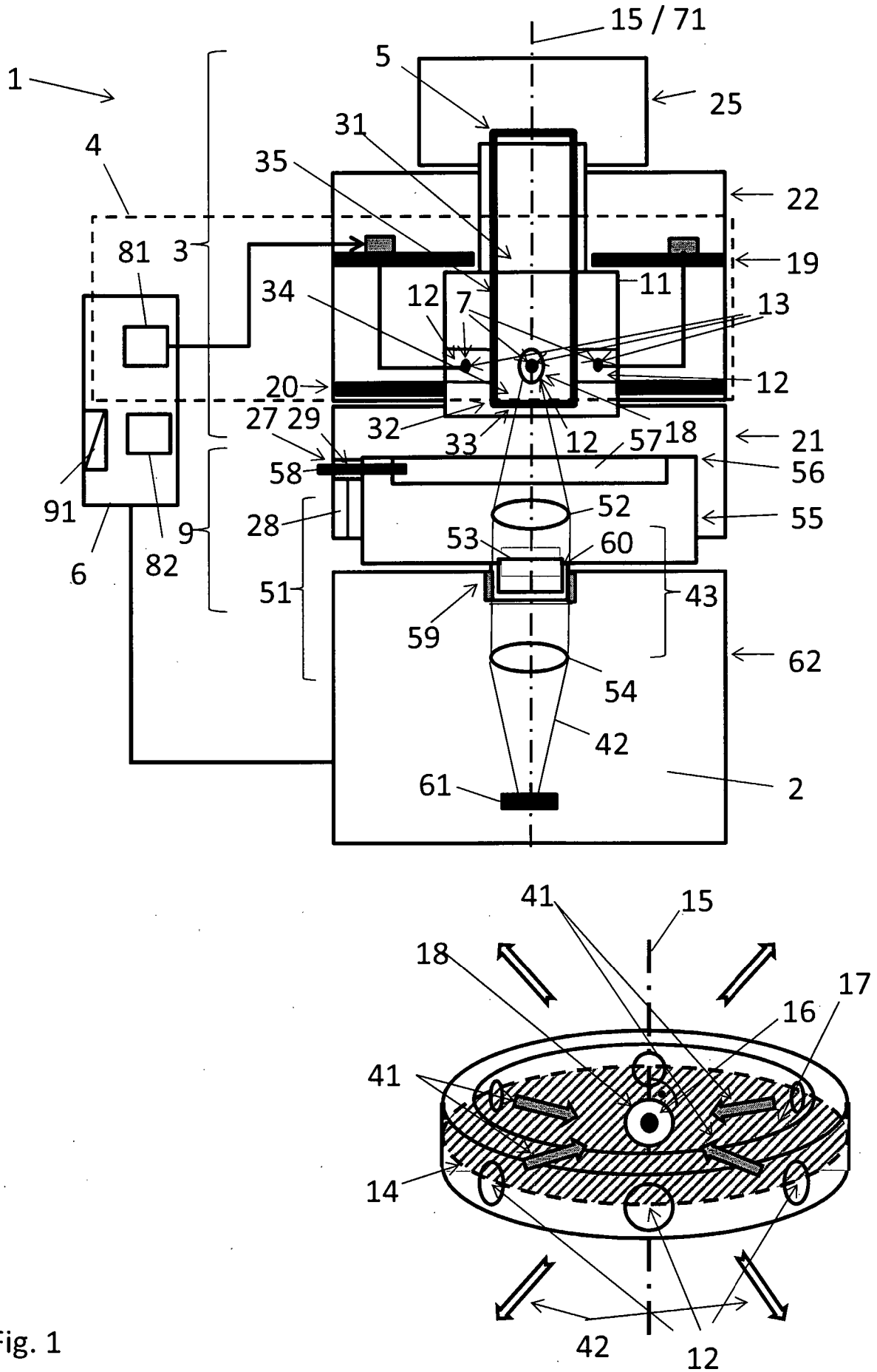


Fig. 1

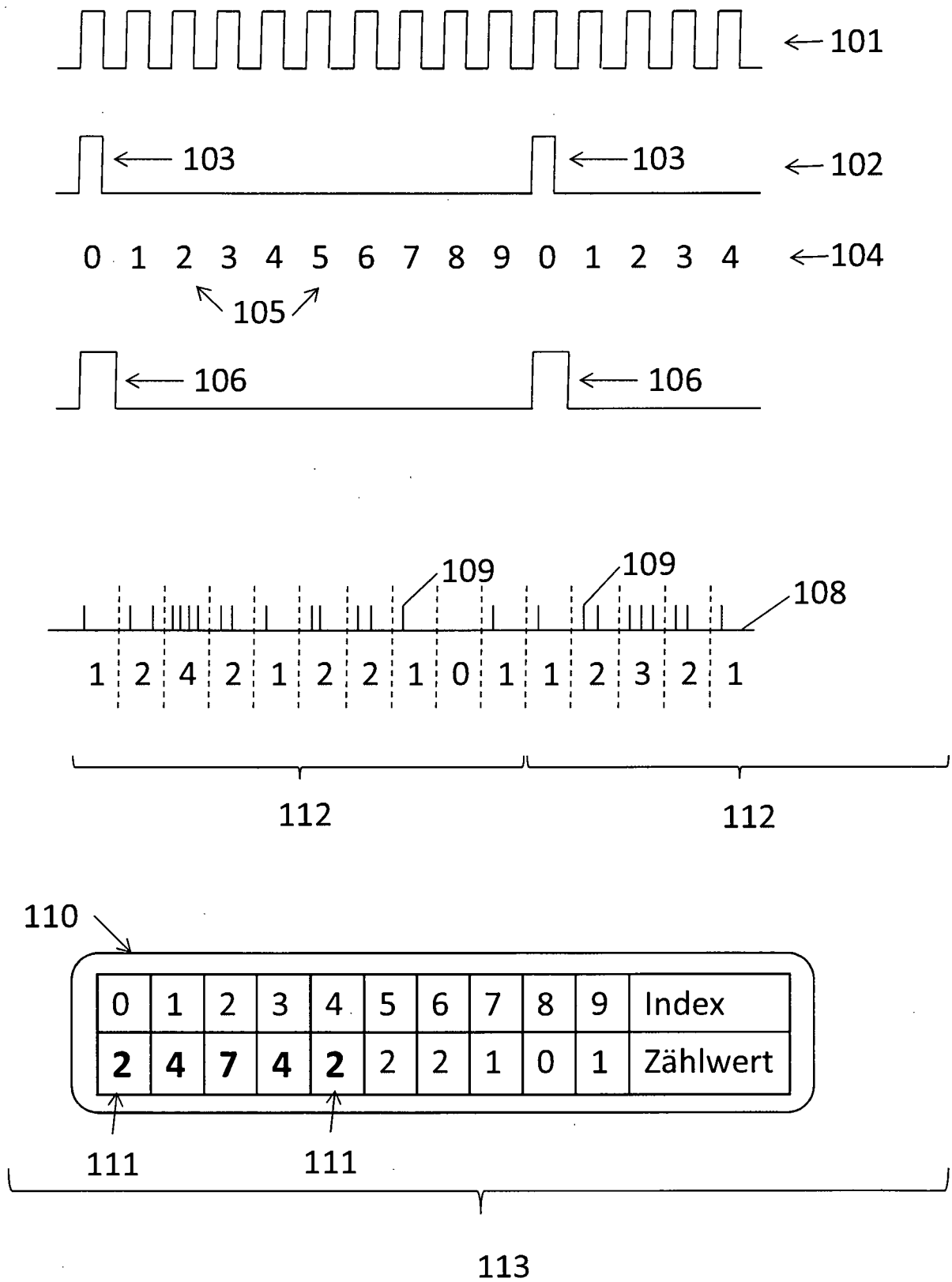


Fig. 2

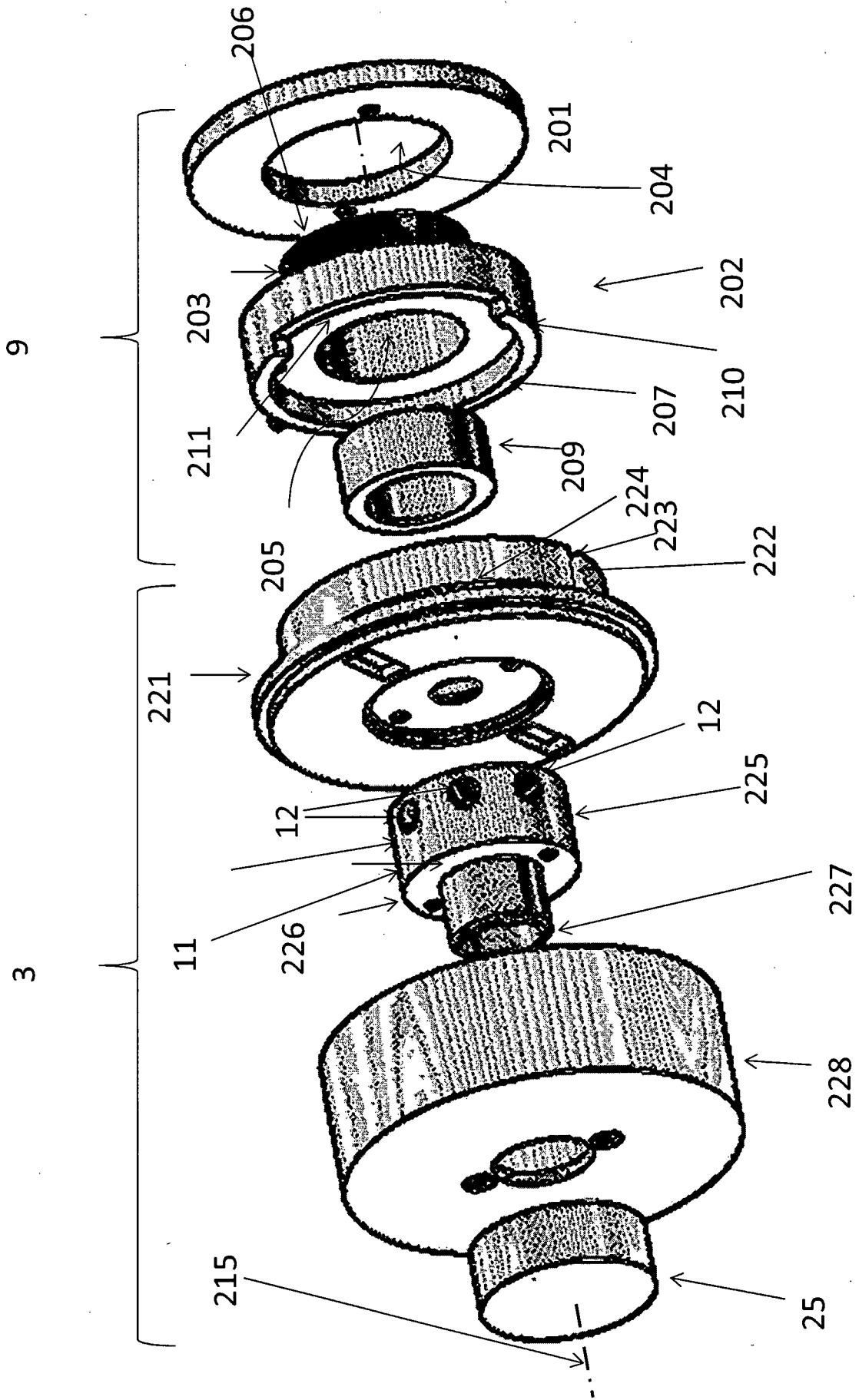


Fig. 3



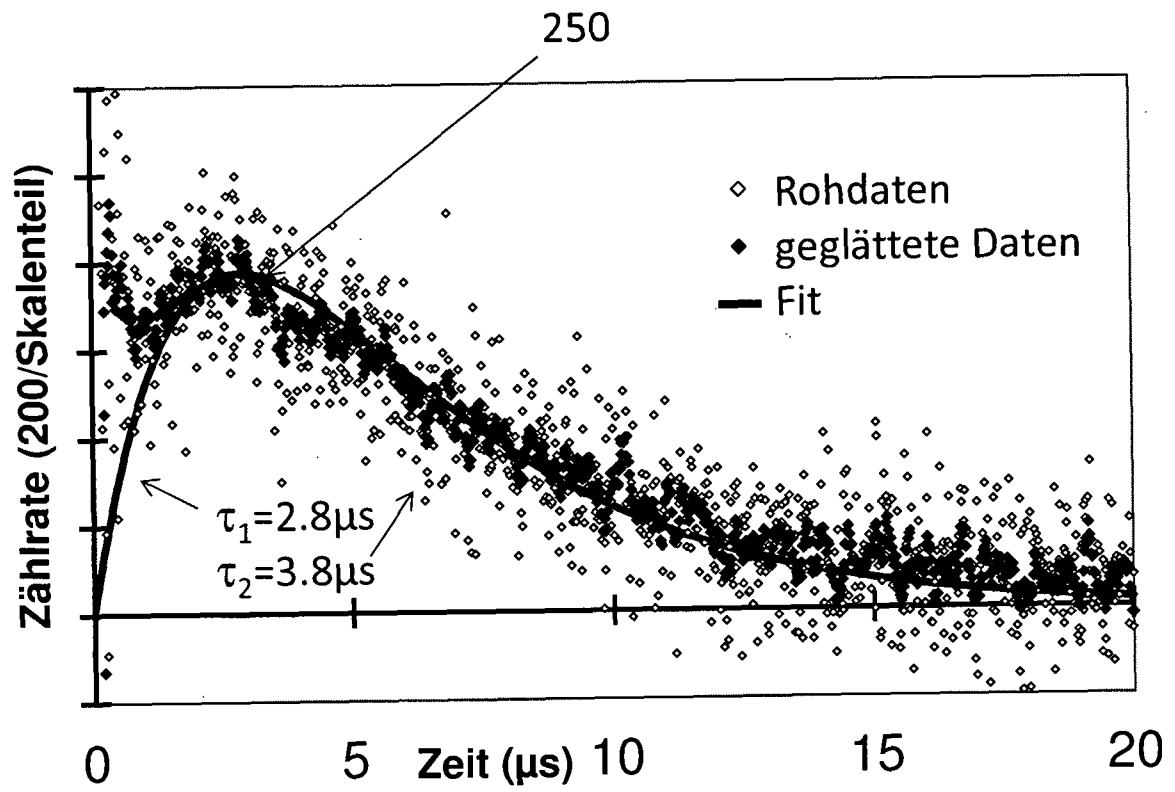


Fig. 4

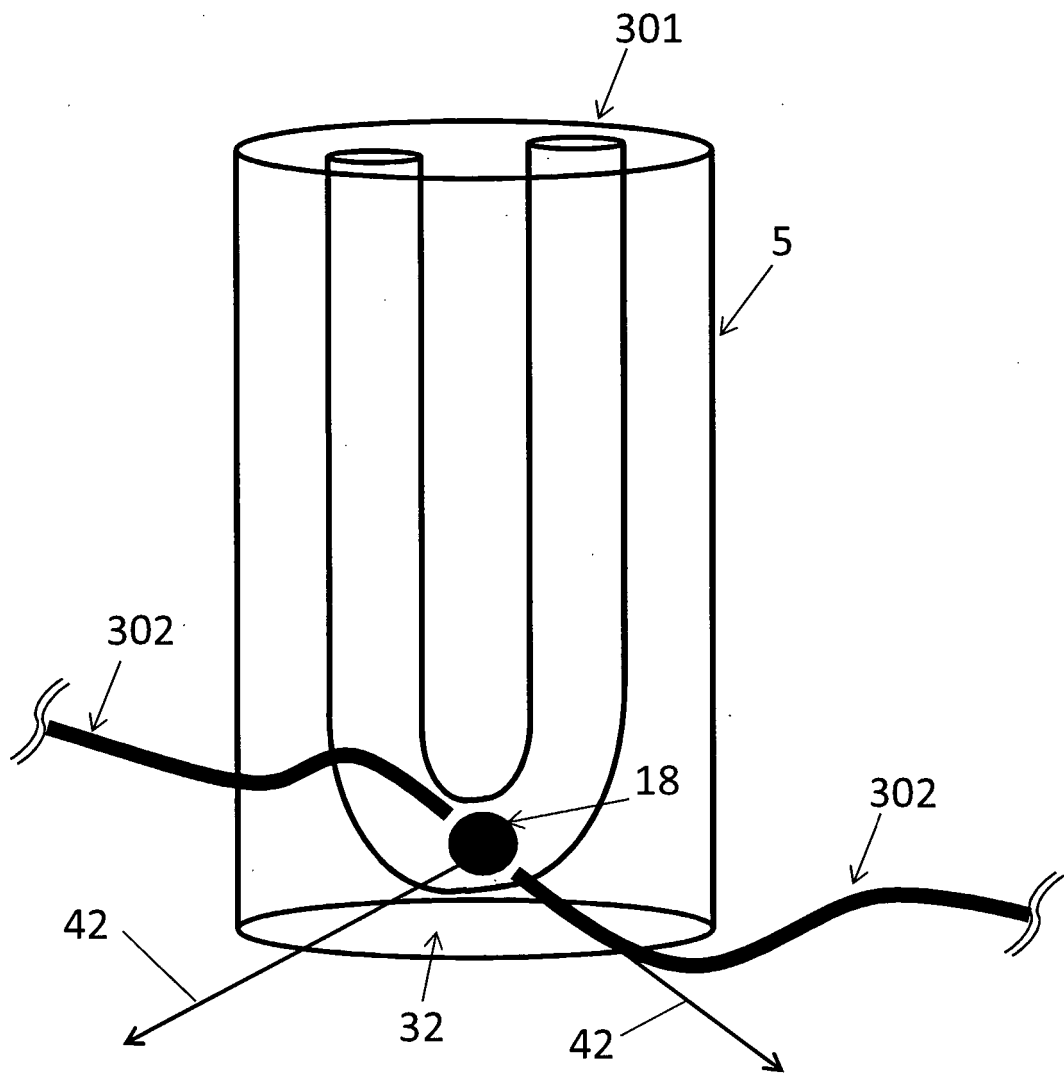


Fig. 5

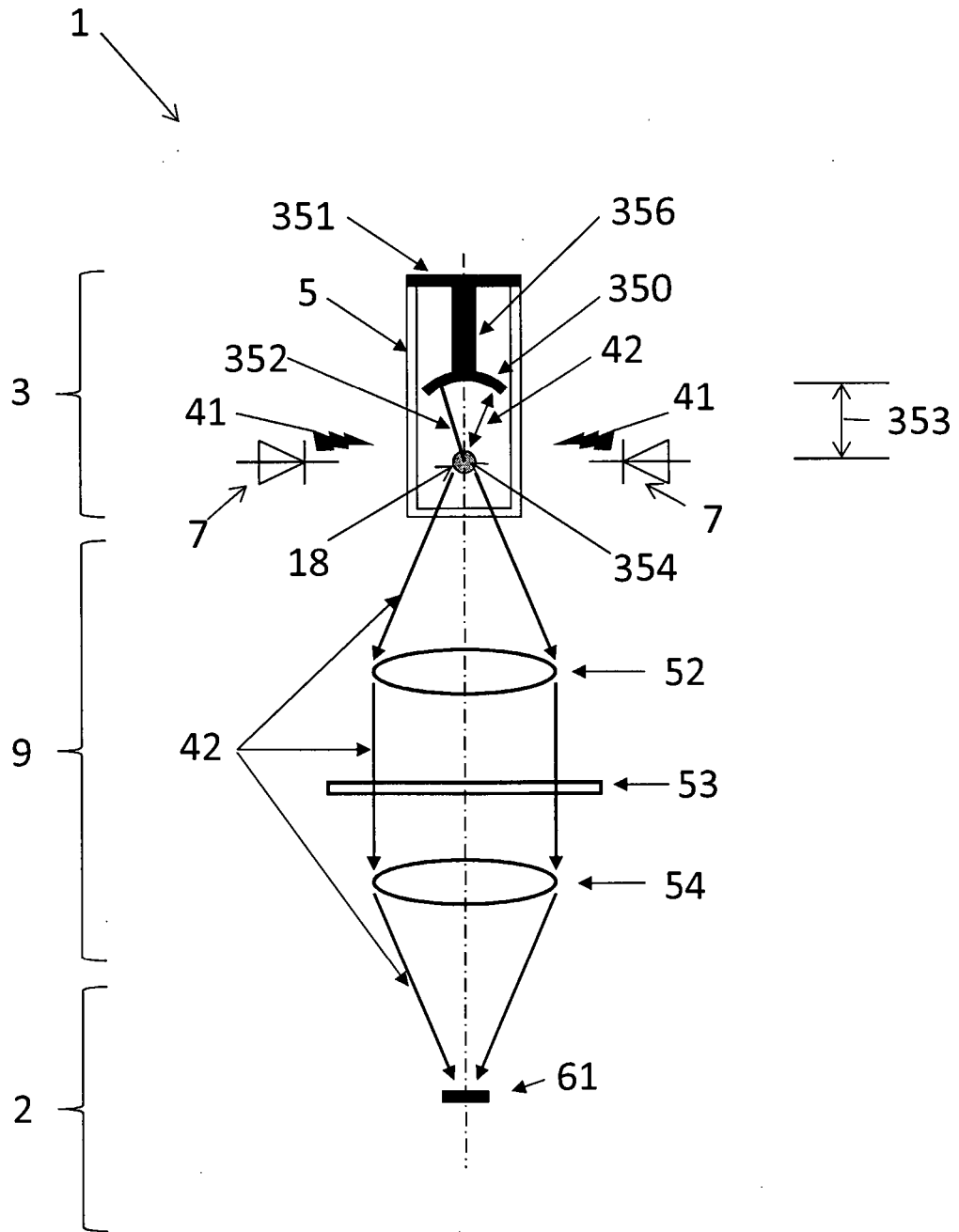


Fig. 6