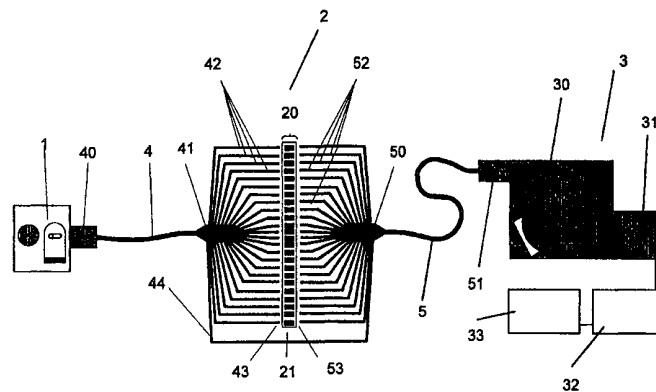




<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 21/25, 30/74, 21/64</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61894</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03513</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1999 (22.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 24 652.8 25. Mai 1998 (25.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AN-ALYTICON AG BIOTECHNOLOGIE PHARMAZIE [DE/DE]; Tegeler Weg 33, D-10589 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOD, Ralf [DE/DE]; Seehofstrasse 52 D-14167 Berlin (DE). MÜLLER-KUHRT, Lutz [DE/DE]; Wublitzweg 12 A, D-14089 Berlin (DE).</p> <p>(74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: DEVICE FOR DETECTING SUBSTANCES IN FLUID PHASE

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR DETEKTION VON SUBSTANZEN IN FLUIDER PHASE



(57) Abstract

The invention relates to a device for detecting substances in fluid phase by means of UV- or fluorescent spectra. The device consists of a light source (1), an area for irradiating a sample (2) and a spectra registration device (3). The aim of the invention is to provide a device with which it is possible to register several UV-absorption or fluorescence emission spectra in parallel for the multi-channel detection of substances in liquid chromatography separation techniques or other techniques of analysis. According to the invention, the light from a UV- and/or VIS-light source is coupled into a light-conducting optical system where the beam of said light source is split into several beam paths corresponding to the number of available detector cells.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Detektion von Substanzen in fluider Phase mittels UV- oder Fluoreszenzspektren, bestehend aus einer Lichtquelle (1), einem Probendurchstrahlungsbereich (2) und einer Spektrenregistriereinrichtung (3). Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung anzubieten, mit der eine parallele Registrierung von mehreren UV-Absorptions- oder Fluoreszenzemissionsspektren zur Mehrkanal-Detektion von Substanzen bei flüssigchromatographischen Trennverfahren oder anderen Analysenverfahren möglich ist. Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das Licht einer UV- und/oder VIS-Lichtquelle in eine Lichtleiteroptik eingekoppelt. In dieser Lichtleiteroptik wird der Strahl der Lichtquelle in mehrere Strahlengänge aufgeteilt, die der Anzahl der vorhandenen Detektorzellen entspricht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Vorrichtung zur Detektion von Substanzen in fluider
Phase**

10

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur
15 Detektion von Substanzen in fluider Phase gemäß dem
Oberbegriff des Anspruches 1.

Neuere Entwicklungen z. B. in der Flüssigchromatogra-
phie, der Gelpermeationschromatographie, der
20 Kapillarelektrochromatographie, der UV-Spektroskopie
und Fluoreszenzspektroskopie führen dazu, daß zur Er-
höhung des Probendurchsatzes die Trennungen bzw. die
Analysen nicht mehr sequentiell sondern parallel oder
nahezu parallel durchgeführt werden. Die parallelen
25 Trennverfahren erfordern eine entsprechende parallele
Detektion, um den bei der parallelen Trennung gewon-
nenen Zeitvorsprung nicht wieder zu verlieren. Der
Einsatz von mehreren, entsprechend der Anzahl der
parallel getrennten bzw. analysierten Substanzen, De-
30 tektoren scheidet in der Regel aus ökonomischen
Gründen aus.

In der DE 195 45 423 A1 ist ein Vielkanaldetektor be-
schrieben, der nach dem Lichtabsorptionsprinzip eines
35 UV/VIS-Detektors arbeitet. Hierbei werden die ge-
trennten Komponenten durch einzelne Detektorzellen
hindurch geleitet. Die Zellen weisen Fenster aus
transparentem Quarzglas auf, durch die die durch die
Zuleitung strömende Probe von einem UV/VIS Licht-

5 strahl durchstrahlt wird. Bei dem hier beschriebenen
Vielkanaldetektor ist nicht erkenntlich, wie die
Lichtzuführung zu jeder Detektorzelle erfolgt und wie
das durch die Zellen durchgeleitete Licht von jeder
Detektorzelle signalmäßig weiter verarbeitet wird, so
10 daß im Ergebnis von jeder Substanz die in den Detek-
torzellen zu bestimmen war, ein auswertbares Signal
erhalten wird.

In der EP 0529541 A1 wird ein Zweistrahl-detektor für
15 die Hochdruckflüssigkeitschromatographie beschrieben.
Hier wird ein Lichtstrahl einer Lichtquelle auf zwei
Detektorzellen abgebildet. Da hier eine spektrale
Zerlegung des Lichtes bereits vor dem Eintritt in die
Detektorzelle vorgenommen wird, ist eine Anwendung
20 dieses Prinzips auf mehrere Kanäle nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung anzu-
bieten, mit der eine parallele Registrierung von
mehreren UV-Absorptions- oder Fluoreszenzemissions-
25 spektren zur Mehrkanal-Detektion von Substanzen bei
flüssigchromatographischen Trennverfahren oder ande-
ren Analysenverfahren möglich ist.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen des
30 Anspruches 1.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das Licht
einer UV-und/oder VIS-Lichtquelle in eine Lichtlei-
teroptik eingekoppelt. In dieser Lichtleiteroptik
35 wird der Strahl der Lichtquelle in mehrere Strahlen-
gänge aufgeteilt, die der Anzahl der vorhandenen
Detektorzellen entspricht. Über eine weitere Licht-
leiteroptik wird das aus den Detektorzellen
austretende abgeschwächte Licht einem Spektralfotome-

5 ter zugeführt. Die dem Spektralfotometer über die
Lichtleiter zugeführten Lichtstrahlen werden hier
spektral zerlegt und auf dem Sensorfeld eines flä-
chenartigen Lichtaufnehmers, z. B. einer CCD-Kamera,
abgebildet. An Stelle einer CCD-Kamera kann auch je-
10 der andere flächenartige Lichtaufnehmer verwendet
werden, der das getrennte Auslesen mehrerer Struktu-
ren erlaubt. Wird ein CCD-chip oder anderer
flächenartiger Lichtaufnehmer verwendet, der zum Aus-
lesen einer kurzen Verdunkelung bedarf, so wird
15 zusätzlich noch eine Verdunkelungseinrichtung in die
Vorrichtung eingebaut, die den Lichtstrahlengang zum
Lichtaufnehmer kurzzeitig und bei Bedarf rhythmisch
unterbricht. Anbringungsort für diese Verdunkelungs-
einrichtung kann theoretisch überall sein, als
20 vorteilhaft hat sich jedoch eine Anbringung entweder
zwischen Lichtquelle und Lichteinkoppler oder nach
einer Lichtleiterzuführung und vor dem Lichtaufnehmer
erwiesen. Als Verdunkelungseinrichtung kommen bei-
spielsweise eine motorgesteuerte Irisblende oder eine
25 mittels eines Motors in den Strahlengang eingebrachte
dunkle Fläche oder Spiegelfläche in Frage. Weiter er-
gibt sich die Möglichkeit, anstelle einer
kontinuierlich brennenden Lampe und einer Verdunke-
lungseinrichtung, eine Lampe einzusetzen, die
30 definierte Lichtpulse abgeben kann, z. B. eine gepul-
ste Xenonlampe. Die parallel abgebildeten
Absorptions- oder Emissionsspektren werden schließ-
lich von einem Rechner getrennt ausgelesen und
weiterverarbeitet.

35

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den
Unteransprüchen.

5 Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

- 10 Fig.1 eine schematische Darstellung der Detektionsvorrichtung,
- Fig.2a eine Anordnung zur Lichterzeugung und Einkopplung des Lichtes in einen Lichtleiter,
- 15 Fig.2b eine weitere Anordnung zur Einkopplung des Lichtes in einen Lichtleiter,
- Fig.3a eine Anordnung zur Strahlaufteilung in 24 Kanäle und einen Referenzkanal,
- 20 Fig.3b eine Detailansicht der Strahlaufteilung,
- Fig.4a eine Detektorzellenanordnung für die Messung von UV-Absorptionsspektren,
- 25 Fig.4b eine Detektorzellenanordnung für die Messung von Fluoreszenzspektren,
- 30 Fig.5a eine Anordnung der Lichtleiter zur Lichtzuführung zum Spektralfotometer,
- Fig.5b eine Detailanordnung von 24 Lichtleiterkanälen in Form einer linearen Anordnung,
- 35 Fig.6 eine Abbildung der Spektren auf das CCD-Sensorfeld der CCD-Kamera,

5 Fig.7a eine erfindungsgemäße Vorrichtung in Kombination mit einer Flüssigchromatographie-Anordnung und

10 Fig.7b eine schematische Darstellung von Chromatogrammen und der UV-Spektren.

Fig.1 zeigt in schematischer Darstellung die erfindungsgemäße Detektionsvorrichtung. Das aus einer Lichtquelle 1 kommende Licht wird in einem Lichteinkoppler 40 einem Lichtleiterbündel 4 zugeführt. Dies
15 kann z. B. mittels eines Spiegel- oder Linsensystems erreicht werden. Ein Lichtleiteraufteiler 41 ermöglicht die mechanische Trennung der einzelnen Lichtleiterkanäle 42. Die aufgeteilten Lichtleiterkanäle 42 werden auf einer Lichteingangsseite des
20 Probendurchstrahlungsbereiches 2 mit einem Detektorzellenblock 20 verbunden. Der Detektorzellenblock 20 enthält Detektorzellen 21. Die Anordnung der Detektorzellen 21 kann auch getrennt, d. h. nicht in einem
25 Detektorzellenblock 20 zusammengefaßt, erfolgen. Jeder einzelne Lichtleiterkanal 42 wird lichtleitend mit einer Detektorzelle 21, z. B. über eine genormte SMA-Steckverbindung, gekoppelt. Auf einer Lichtausgangsseite des Probendurchstrahlungsbereiches 2
30 werden die hier mit den Detektorzellen 21, z. B. über eine genormte SMA-Steckverbindung, gekoppelten Lichtleiterkanäle 52 in einer Lichtleiterzusammenführung 50 mechanisch zu einem Lichtleiterbündel 5 vereinigt. Dabei überträgt jeder Lichtleiterkanal 42 und 52 un-
35 abhängig von den anderen seine spektrale Information. Das Lichtleiterbündel 5 ist in einer Lichtleiterzuführung 51 mit einem Spektralfotometer 30 lichtleitend verbunden. Nach der spektralen Zerlegung der einzelnen, von den Lichtleiterkanälen 52 zuge-

5 führten Lichtstrahlen im Spektralfotometer 30 des aus dem Lichtleiterbündel 5 austretenden Lichtes erfolgt in einem flächenartigen Lichtaufnehmer 31, hier als CCD-Kamera ausgebildet, die Registrierung der Spek-
10 tren. Eine Steuereinheit 32 und ein Rechner 33 ermöglichen es, daß die parallel aber durch die Lichtleiteranordnung örtlich getrennt aufgenommenen Spektren separat ausgelesen und verarbeitet werden können. Auf diese Weise ist eine simultane UV-oder
15 Fluoreszenzdetektion von Substanzen bei flüssigchromatographischen Prozessen vorteilhafterweise mit nur einer Lichtquelle und einer Sensoreinheit möglich.

In Fig.2a und Fig. 2b wird die Lichtquelle 1 näher erläutert. Entsprechend Fig. 2a wird mit Hilfe einer
20 Deuteriumlampe 10 und/oder einer Wolframlampe 11 das Licht für den UV-und/oder VIS-Bereich erzeugt. Die Anordnung erfolgt so, daß das von der Wolframlampe 11 emittierte Licht 12 die Hohlkathode einer Deuterium-
25 Lampenspektrum auf ein Lichtleiterbündel 4, z. B. mittels Spiegel oder Linsen, abgebildet wird.

In Fig.2b ist alternativ eine lichtleiteroptische Y-Kopplung für die Überlagerung des Lichtes 12 der
30 Wolframlampe 11 und des Lichtes 14 der Deuteriumlampe 10 einsetzbar. Das Licht tritt in das Lichtleiterbündel 4 ein. Hierbei kann das Licht bereits an der Y-Kopplung überlagert werden oder aber in getrennten Lichtleitern 15 und 16 bis zu den Detektorzellen 21
35 geführt werden und erst an den Detektorzellen 21 überlagert werden. Wird nur der UV- oder nur der VIS-Bereich benötigt, so entfällt eine solche Lampenkombination. Wenn bei der Fluoreszenzspektrometrie nur eine bestimmte Extinktionswellenlänge benötigt wird,

5 so erzeugt man diese z.B. durch eine entsprechende Gitteranordnung zwischen der Lichtquelle 1 und dem Lichtleiterbündel 4. Alternativ kann die Lichtquelle 1 Xenonlampen und/oder Laser aufweisen.

10 In Fig. 3a und Fig.3b ist ein Lichtleiteraufteiler 41 beispielhaft beschrieben. Das mit Licht beaufschlagte Lichtleiterbündel 4 wird über den Lichtleiteraufteiler 41 in fünfundzwanzig Lichtleiterkanäle 42 mechanisch aufgeteilt, wobei vierundzwanzig Lichtleiterkanäle 42 den Detektorzellen 21 Licht zu führen und ein Lichtleiterkanal als Lichtleiterreferenzkanal 44 direkt einem Spektralfotometer 30 zugeführt wird.

Fig.4a zeigt einen Detektorzellenblock 20 mit einzelnen Detektorzellen 21. Der Detektorzellenblock 20 besteht aus einem schwarzen Quarzglaskörper 23. Der Quarzglaskörper 23 weist Bohrungen 24 auf, die als Detektorzellen 21 ausgebildet sind. Die Bohrungen 24 sind lichteingangsseitig und lichtausgangsseitig mit einem Fenster 25 aus transparenten Quarzglas versehen, so daß die dadurch entstandenen Detektorzellen 21 von Licht durchstrahlt werden können. Durch zwei weitere Bohrungen 26 pro Zelle, in die Kapillarrohre 27 eingeklebt werden, kann den Detektorzellen 21 einerseits der Eluentenstrom eines flüssigchromatographischen Systemes zugeführt werden und andererseits nach Durchfließen durch die Detektorzellen 21 wieder abgeleitet werden. Einfallendes Licht 28 durchtritt die Detektorzellen 21 und wird als geschwächtes austretendes Licht 29 weitergeführt.

Fig.4b zeigt Detektorzellen 21 zur Messung von Fluoreszenzspektren. Die Detektorzellen 21 enthalten ein weiteres Fenster 25 zur Erfassung von Fluoreszenz-

5 licht 22. Dieses Fenster 25 ist parallel zum Lichtweg angeordnet, so daß das Fluoreszenzlicht 22 im Winkel von ca. 90° zum Lichtweg detektiert werden kann.

Fig. 5a zeigt, wie das geschwächte austretende Licht
10 weitergeleitet wird. Dazu werden die Lichtleiterkanäle 52 in einer Lichtleiterzusammenführung 50 mechanisch so in einem Lichtleiterbündel 5 zusammengeführt, daß jeder einzelne Lichtleiterkanal 52 eigenständig spektrale Informationen überträgt. Das
15 Lichtleiterbündel 5 wird dann über die Lichtleiterzuführung 51 mit dem Spektralfotometer 30 verbunden. Wie in Fig.5b gezeigt werden hier die Lichtleiterkanäle 52 wieder auseinander geführt und linear in Form einer Spaltanordnung 54 so angeordnet, daß nach spektraler Zerlegung die jeweiligen Absorptions- bzw.
20 Fluoreszenzspektren parallel auf das Sensorfeld 34 der CCD-Kamera 31 abgebildet werden können. Zwischen den linear aufgereihten Lichtleiterkanälen 52 sind in der Spaltanordnung 54 Abstandshalter 55 gesetzt.

25

In Fig.6 ist das Sensorfeld 34 der CCD-Kamera 31 dargestellt, auf dem mehrere UV-oder Fluoreszenzspektren parallel abgebildet werden. Die Steuereinheit 32 für die CCD-Kamera 31 und der Rechner 33 sorgen dafür,
30 daß die Spektren innerhalb kurzer Zeitintervalle registriert und getrennt ausgelesen und weiterverarbeitet werden können.

Bei einem Verfahren zur multiparallelen Registrierung der UV-oder Fluoreszenzspektren von Substanzen bei
35 der Flüssigchromatographie wird die erfindungsgemäße Vorrichtung wie folgt eingesetzt.

Dem Detektorzellenblock 20 werden gemäß Fig.7a Eluentenströme 60 einem der Detektorzellenblock 20

5 zugeführt. Das chromatographische System besteht
hierbei aus einer Pumpe 61, einem Injektor 62 zur
Probenaufgabe und einer Chromatographiesäule 63. Ein
Ausfluß 64 des chromatischen Systems ist lichtaus-
gangsseitig an den Detektorzellen 21 des
10 Detektorzellenblockes 20 vorgesehen. Wenn eine im
Eluentenstrom gelöste Substanz eine Detektorzelle 21
durchströmt, so absorbiert diese im zeitlichen Ver-
lauf entsprechend ihrer elektronischen Eigenschaften
einen bestimmten Teil des die Detektorzelle 21 durch-
15 tretenden Lichtes bzw. emittiert charakteristisches
Fluoreszenzlicht 22. Das aus den Detektorzellen 21
austretende Licht 29 liefert dann nach spektraler
Zerlegung im Spektralfotometer 30 im zeitlichen Ver-
lauf entweder die charakteristischen UV-
20 Absorptionsspektren oder die Fluoreszenzspektren der
Substanz, die die Detektorzelle 21 durchströmt. Die-
ser Vorgang geschieht parallel in allen
Detektorzellen 21, so daß zeitlich aufgelöst von al-
len Detektorzellen 21 die UV-Absorptionsspektren 38
25 und die UV-Absorptionsspektren 39 bzw. die Fluores-
zenzemissionsspektren registriert werden. In Fig.7a
ist dieses Verfahren schematisch für die UV-
Adsorptionsspektrenmessung dargestellt.

30 Fig.7b zeigt die Chromatogramme 37 der Signale von
drei Lichtleiterkanälen 42 und 52, die UV-
Adsorptionsspektren 38 zu bestimmten Zeitpunkten und
die UV-Adsorptionsspektren 39 in zeitlichen Verlauf.

Bezugszeichenliste

1	Lichtquelle	24	Bohrung
10	Deuteriumlampe	25	Fenster
11	Wolframlampe	26	Bohrung
12	Licht	27	Kapillarrohr
13	Licht	28	einfallendes Licht
14	Licht	29	austretendes Licht
15	Lichtleiter	3	Spektrenregistrier- einrichtung
16	Lichtleiter	30	Spektralfotometer
2	Probendurch- strahlungsbereich	31	CCD-Kamera
20	Detektorzellen- block	32	Steuereinheit
21	Detektorzellen	33	Rechner
22	Fluoreszenzlicht	34	Sensorfeld
23	Quarzglaskörper	35	Spektrum
		36	Spektrum

37	Chromatogramm	54	Spaltanordnung
38	UV-Absorptions- spektrum	55	Abstandshalter
39	UV-Absorptions- spektrum	60	Eluentenstrom
4	Lichtleiterbündel	61	Pumpe
40	Lichteinkoppler	62	Injektor
41	Lichtleiter aufteiler	63	Chromatographie- säule
42	Lichtleiterkanal	64	Ausfluß
43	Lichteingangsseite		
44	Lichtleiter- Referenzkanal		
5	Lichtleiterbündel		
50	Lichtleiterzu- sammenführung		
51	Lichtleiter- zuführung		
52	Lichtleiterkanal		
53	Lichtausgangsseite		

Patentansprüche

5

1. Vorrichtung zur Detektion von Substanzen in flui-
der Phase mittels UV- oder Fluoreszenzspektren,
bestehend aus einer Lichtquelle (1), einem Proben-
durchstrahlungsbereich (2) und einer
10 Spektrenregistriereinrichtung (3),

dadurch gekennzeichnet,

15

daß zwischen der Lichtquelle (1) und dem Durch-
strahlungsbereich (2), diesem vorgeschaltet, und
zwischen dem Probendurchstrahlungsbereich (2),
diesem nachgeschaltet, und der Spektrenregi-
striereinrichtung (3) je ein Lichtleiterbündel
(4,5) angeordnet sind.

20

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

25

daß das Lichtleiterbündel (4) über einen Lichtein-
koppler (40) mit der Lichtquelle (1) und über
einen mechanischen Lichtleiteraufteiler (41) mit
dem Probendurchstrahlungsbereich (2) verbunden
ist.

30

3. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

35

daß das Lichtleiterbündel (5) über eine mechani-
sche Lichtleiterzusammenführung (50) mit dem
Probendurchstrahlungsbereich (2) und über eine

Lichtleiterzuführung (51) mit der Spektrenregistriereinrichtung (3) verbunden ist.

- 5 4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lichtquelle (1) Lampen zur Erzeugung von
UV-und/oder VIS-Licht bzw. eine Quelle zur Erzeugung
von monochromatischem Licht ist. aufweist.
- 10
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lichtquelle (1) zur Erzeugung von Licht
bestimmter Wellenlänge ein Monochromator nachge-
setzt aufweist.
- 15
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Probendurchstrahlungsbereich (2) einen De-
tektorzellenblock (20) aufweist, der mindestens
zwei Detektorzellen (21) enthält.
- 20
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß jede Detektorzelle (21) des Detektorzellen-
blocks (20) mit je einem im Lichtleiteraufteiler
mechanisch (41) aufgeteilten Lichtleiterkanal (42)
lichteingangsseitig lichtleitend gekoppelt ist.
- 25
- 30

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Detektorzellenblock (20) lichtausgangssei-
5 tig mit einer mechanischen
Lichtleiterzusammenführung (50) und Lichtleiterka-
näle (52) lichtausgangsseitig mit jeder
Detektorzelle (21) lichtleitend gekoppelt sind.
- 10
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die im Lichtleiterbündel (5) mechanisch zusam-
mengefaßten Lichtleiterkanäle (52) über eine
15 Lichtleiterzuführung (51) mit der Spektrenregi-
striereinrichtung (3) lichtleitend verbunden ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die mechanisch zusammengefaßten Lichtleiterka-
näle (52) in der Lichtleiterzuführung (51) am
Spektrometereingang eine lineare aufgereihte,
spaltförmige Anordnung (54) aufweisen.
- 25
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen den linear aufgereihten Lichtleiter-
30 kanälen (52) Abstandshalter (55) angeordnet sind.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß die Spektrenregistriereinrichtung (3) ein mit
der Lichtleiterzuführung (51) verbundenes Spek-
tralfotometer (30) aufweist, das mit einem
flächenartigen Lichtaufnehmer (31), der das ge-
trennte Auslesen mehrerer Spektren erlaubt,
gekoppelt ist, der mit einer Steuereinheit (32)
10 und einem Rechner (33) zur an sich bekannten Wei-
terverarbeitung der Spektren verbunden ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

15 dadurch gekennzeichnet,
daß der flächenartige Lichtaufnehmer (31) eine
CCD-Kamera ist.

20 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,
daß der flächenartige Lichtaufnehmer (31) mit ei-
ner Verdunkelungseinrichtung kombiniert ist.

25 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens zwei nicht in einem Detektorzellen-
block (20) zusammengefaßte Detektorzellen (21)
30 angeordnet sind.

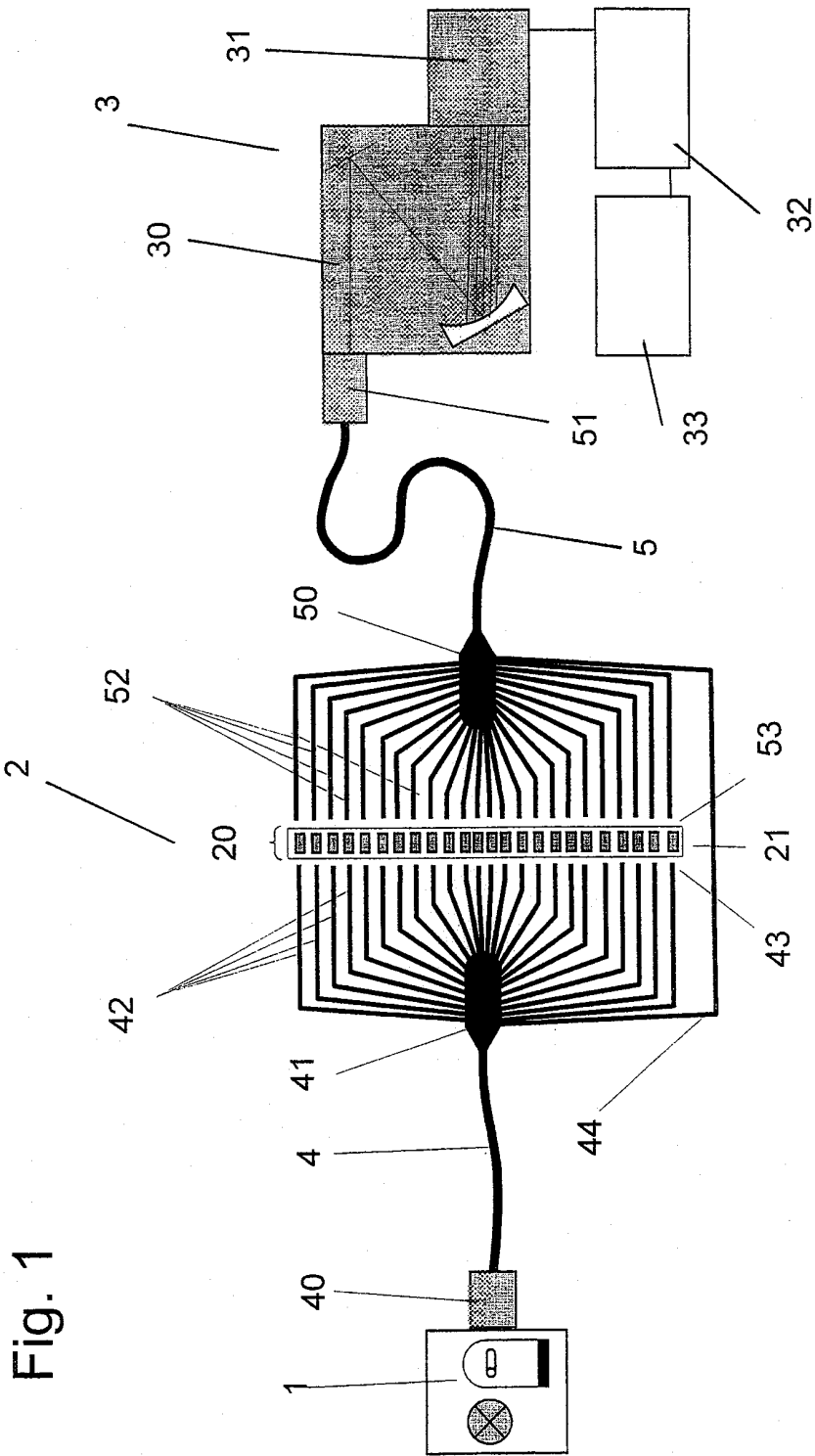
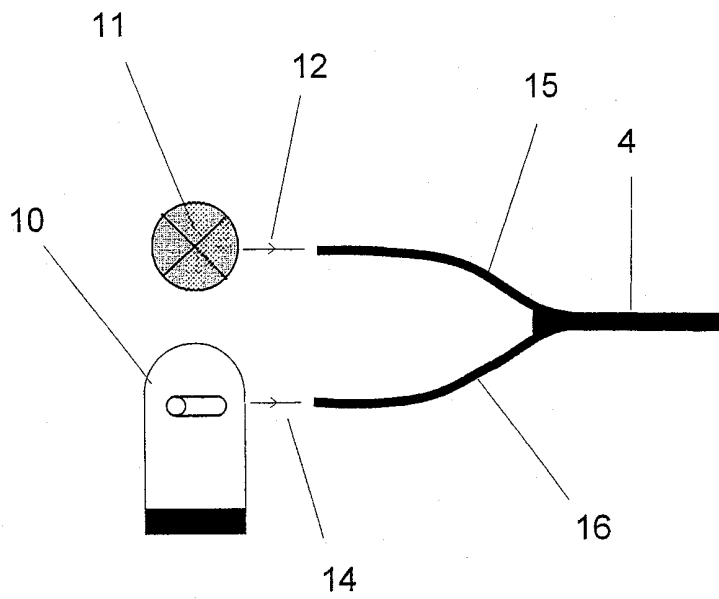
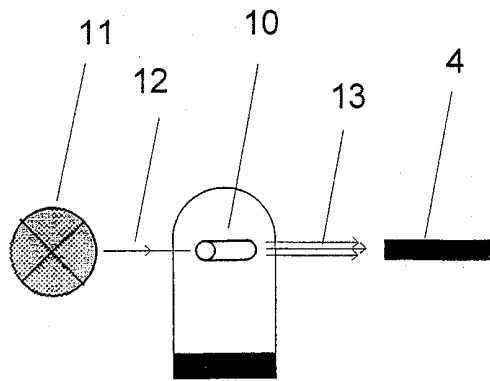


Fig. 1

Fig. 2



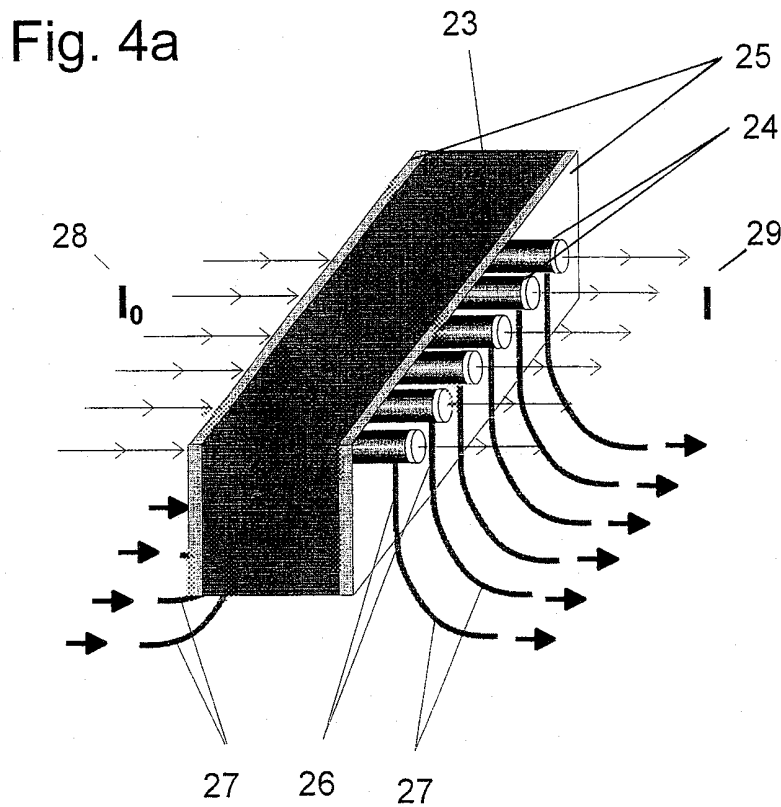
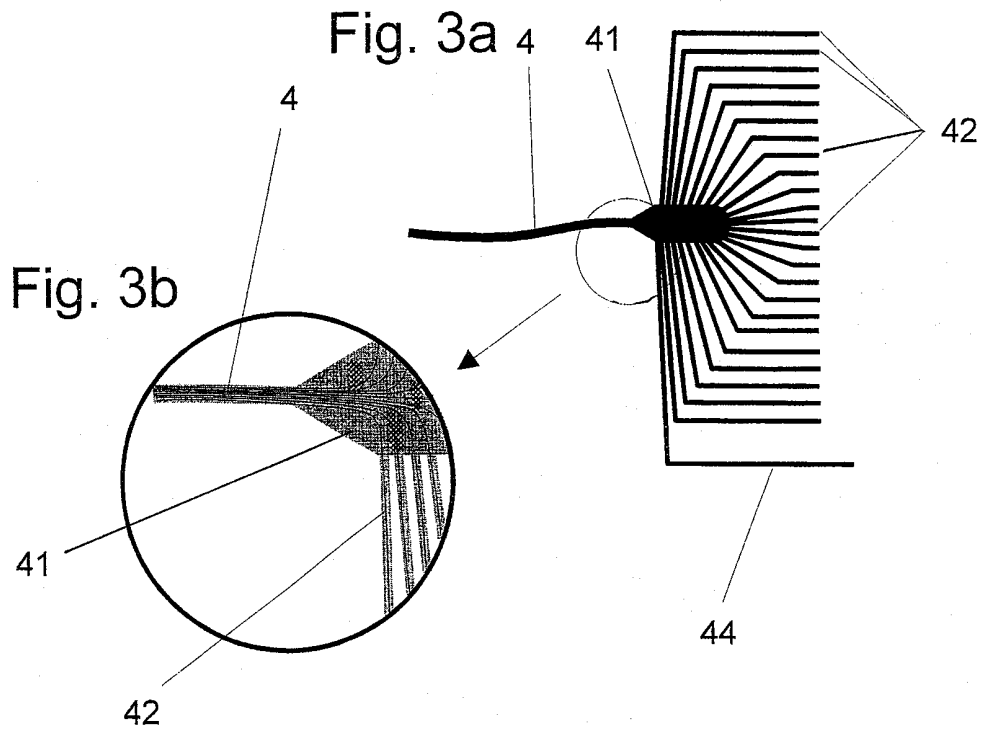


Fig. 4b

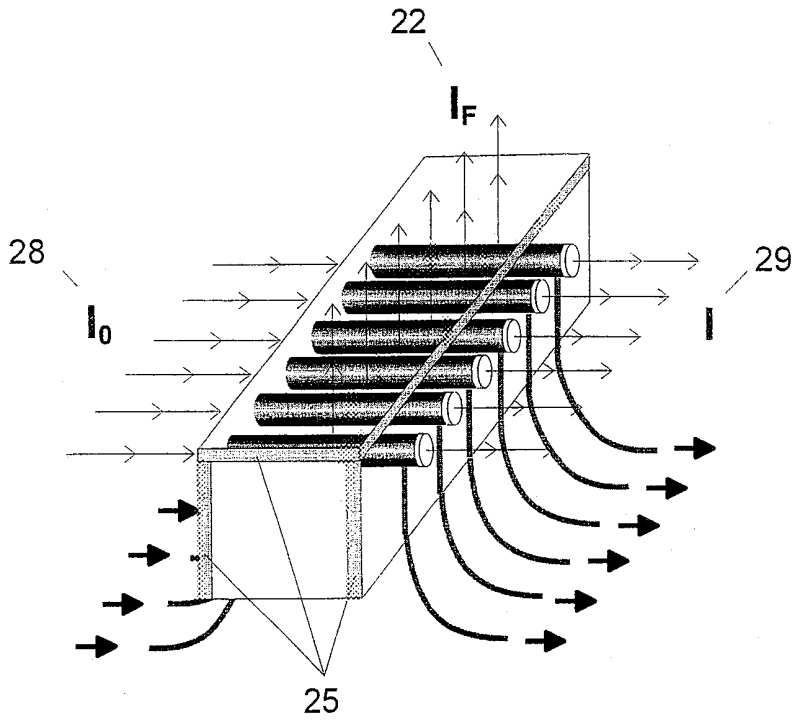


Fig. 5a

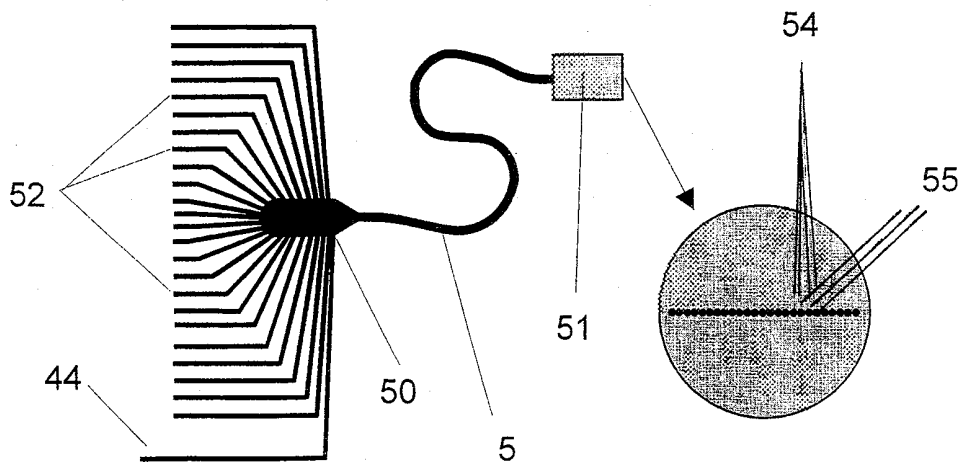


Fig. 5b

Fig. 6

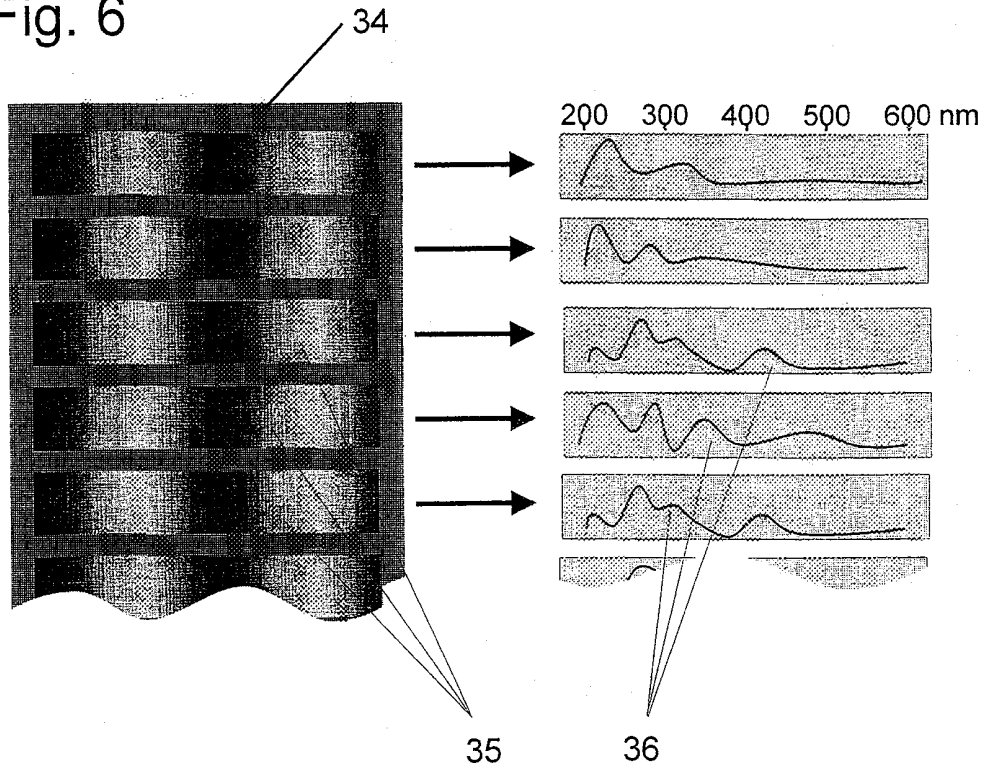


Fig. 7a

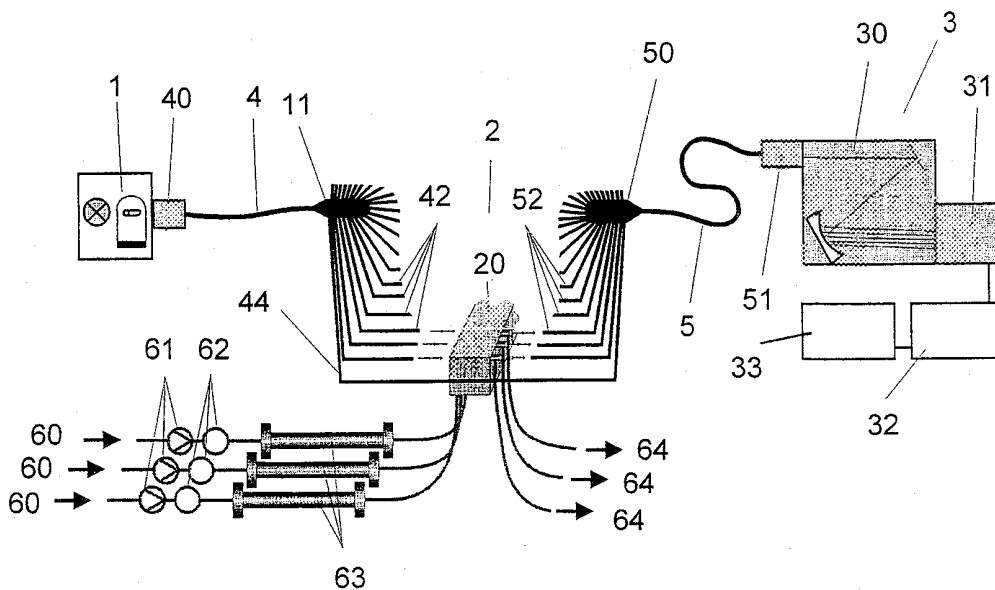
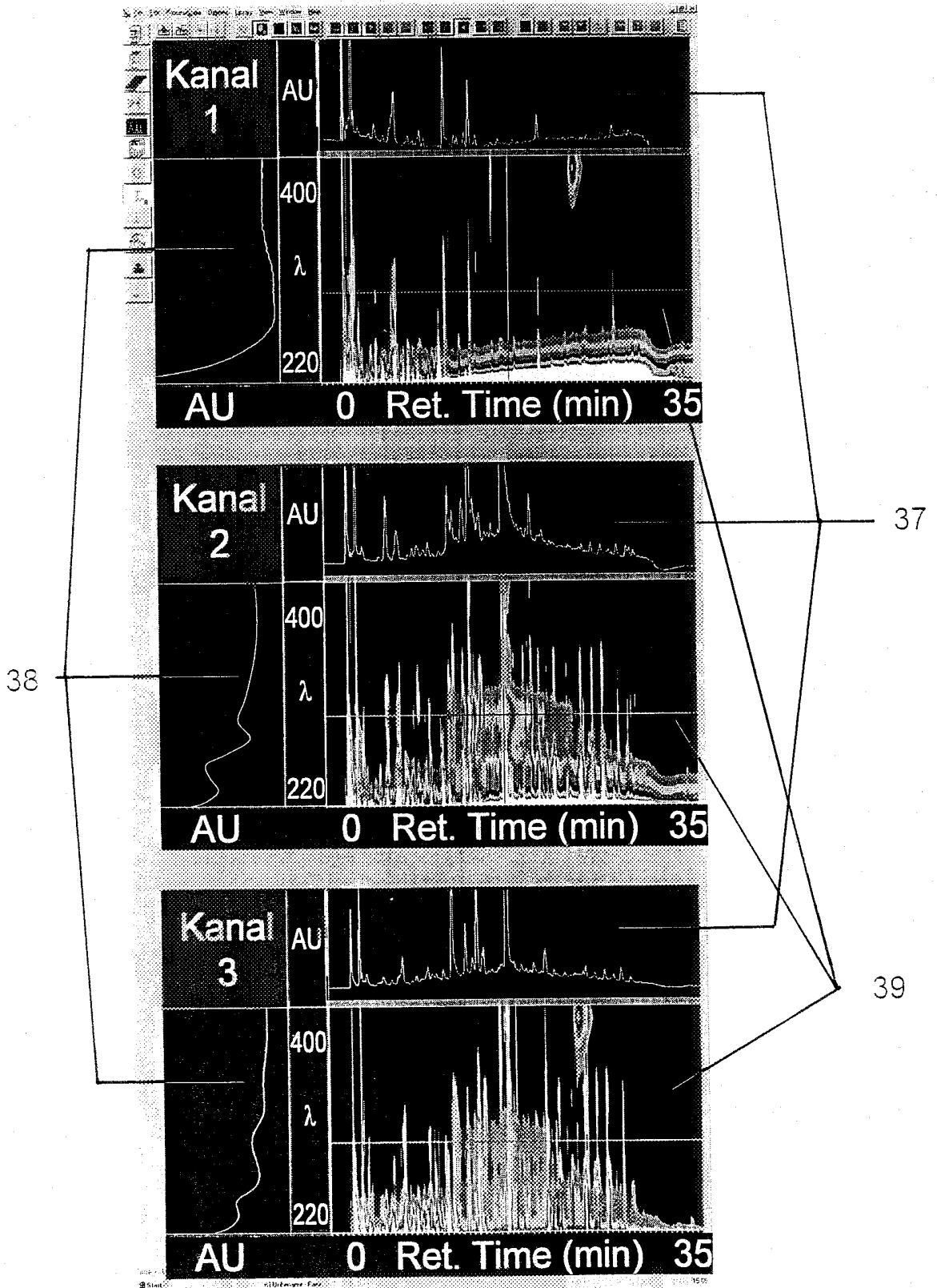


Fig. 7b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 99/03513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G01N21/25 G01N30/74 G01N21/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 210 (P-383), 28 August 1985 (1985-08-28) & JP 60 073343 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK), 25 April 1985 (1985-04-25)	1-4, 7-10, 12, 15
Y	abstract	5, 6, 11, 13, 14
Y	--- DE 32 47 355 A (MERCK PATENT GMBH) 28 June 1984 (1984-06-28) page 10, line 21 -page 11, line 15 page 11, line 30 -page 12, line 14	5, 13
Y	--- EP 0 109 536 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 30 May 1984 (1984-05-30) page 7, line 10 -page 9, line 5; figure 3 --- -/--	6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 1999

Date of mailing of the international search report

05/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Navas Montero, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
 PC1/EP 99/03513

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 210 590 A (LANDA ISAAC J ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) column 8, line 46 -column 9, line 12; figure 12 ---	11
Y	DE 195 28 855 A (LEYBOLD AG ;ZEISS CARL JENA GMBH (DE)) 6 February 1997 (1997-02-06) column 5, line 20 - line 40; figure 1 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03513

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60073343 A	25-04-1985	NONE	
DE 3247355 A	28-06-1984	JP 59120939 A	12-07-1984
EP 0109536 A	30-05-1984	JP 59070946 A US 4685801 A	21-04-1984 11-08-1987
US 5210590 A	11-05-1993	AU 3720993 A WO 9316360 A	03-09-1993 19-08-1993
DE 19528855 A	06-02-1997	EP 0758083 A JP 9119887 A US 5764352 A	12-02-1997 06-05-1997 09-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03513

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 G01N21/25 G01N30/74 G01N21/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 210 (P-383), 28. August 1985 (1985-08-28) & JP 60 073343 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK), 25. April 1985 (1985-04-25)	1-4, 7-10, 12, 15
Y	Zusammenfassung	5, 6, 11, 13, 14
Y	DE 32 47 355 A (MERCK PATENT GMBH) 28. Juni 1984 (1984-06-28) Seite 10, Zeile 21 -Seite 11, Zeile 15 Seite 11, Zeile 30 -Seite 12, Zeile 14	5, 13
Y	EP 0 109 536 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 30. Mai 1984 (1984-05-30) Seite 7, Zeile 10 -Seite 9, Zeile 5; Abbildung 3	6
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Navas Montero, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03513

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 210 590 A (LANDA ISAAC J ET AL) 11. Mai 1993 (1993-05-11) Spalte 8, Zeile 46 - Spalte 9, Zeile 12; Abbildung 12 ---	11
Y	DE 195 28 855 A (LEYBOLD AG ; ZEISS CARL JENA GMBH (DE)) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 40; Abbildung 1 -----	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: , die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03513

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 60073343 A	25-04-1985	KEINE	
DE 3247355 A	28-06-1984	JP 59120939 A	12-07-1984
EP 0109536 A	30-05-1984	JP 59070946 A	21-04-1984
		US 4685801 A	11-08-1987
US 5210590 A	11-05-1993	AU 3720993 A	03-09-1993
		WO 9316360 A	19-08-1993
DE 19528855 A	06-02-1997	EP 0758083 A	12-02-1997
		JP 9119887 A	06-05-1997
		US 5764352 A	09-06-1998