

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50269/2020 (51) Int. Cl.: **G01N 21/65** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 31.03.2020 **B01L 3/00** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2021 **G01N 21/31** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2019162553 A1
US 2019072493 A1
US 2018259459 A1
CN 109520994 A
US 2005084980 A1
DE 102013015033 A1

(71) Patentanmelder:
AiDEXA GmbH
8010 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Sandu Daniel Eduardt Dipl.Ing. MBA
8010 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte OG
1010 Wien (AT)

(54) **Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden**

(57) Eine Vorrichtung (20) zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden umfasst eine Kollimationslinse (2), deren optischer Pfad auf eine Probendetektionslinie (8) gerichtet ist, eine der Kollimationslinse (2) nachgeschaltete Lichteinkopplungseinrichtung (21), insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma, eine Lichtquelle (7), vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung (21) strahlt, ein der Lichteinkopplungseinrichtung (21) nachgeschaltetes Kanten-/Kerbfilter (22), ein dem Kanten-/Kerbfilter (22) nachgeschaltetes Transmissionsbeugungsgitter (3), eine dem Transmissionsbeugungsgitter (3) nachgeschaltete Fokussierlinse (4) und ein der Fokussierlinse (4) nachgeschaltetes Detektorarray (5). In der Probendetektionslinie (8) ist ein optisch durchlässiger, spektroskopisch neutraler Mikrofluidikkanal (23) angeordnet, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist.

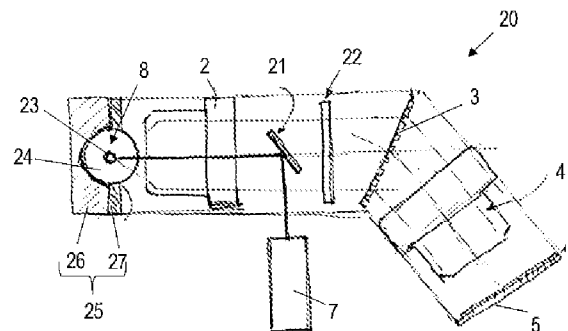


Fig. 1

Zusammenfassung:

Eine Vorrichtung (20) zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden umfasst eine Kollimationslinse (2), deren optischer Pfad auf eine Probedetektionslinie (8) gerichtet ist, eine der Kollimationslinse (2) nachgeschaltete Lichteinkopplungseinrichtung (21), insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma, eine Lichtquelle (7), vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung (21) strahlt, ein der Lichteinkopplungseinrichtung (21) nachgeschaltetes Kanten-/Kerbfiter (22), ein dem Kanten-/Kerbfiter (22) nachgeschaltetes Transmissionsbeugungsgitter (3), eine dem Transmissionsbeugungsgitter (3) nachgeschaltete Fokussierlinse (4) und ein der Fokussierlinse (4) nachgeschaltetes Detektorarray (5). In der Probedetektionslinie (8) ist ein optisch durchlässiger, spektroskopisch neutraler Mikrofluidikkanal (23) angeordnet, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist.

(Fig. 1)

26764-AT

Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Spektroskopie ist die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie als Funktion der Wellenlänge (λ). Sie wird häufig in der physikalischen und analytischen Chemie zur Identifizierung von Substanzen durch das von ihnen emittierte oder absorbierte Spektrum verwendet. Die Spektroskopie/Spektrometrie wird auch in der Astronomie und Fernerkundung stark genutzt. Das Instrument, das solche Messungen durchführt, ist ein Spektrometer oder Spektrograph, wie in Fig. 5 dargestellt. Im Grunde ist ein solches Spektrometer ein optisches System, das aus zwei Linsen und/oder Spiegeln 2 und 4 besteht und ein Bild eines Eingangsspalt 1 auf einem Detektor 5 erzeugt. Zwischen den Linsen/Spiegeln 2, 4 ist ein Beugungsgitter 3 angeordnet, das verschiedene Wellenlängen in verschiedenen Winkeln streut. Dies bewirkt, dass unterschiedliche Wellenlängen des in den Eingangsspalt eintretenden Lichts an verschiedenen Positionen auf dem Detektor 5, der als Detektorarray ausgebildet sein kann, abgebildet werden. (siehe Referenz [1]: Ibsen Photonics, Spektrometer Design Guide). Es gibt verschiedene Topologien auf dem Markt, wobei die gebräuchlichsten die auf dem Transmissionsgitter basierende (dargestellt in Fig. 5) und die monochromatographische Czerny-Turner- oder Ofner-Topologie sind. Der in Fig. 5 dargestellte, aus dem Stand der Technik bekannte Spektrograph auf der Basis von Transmissionsgittern umfasst einen Eingangsspalt 1, eine Kollimationslinse 2, ein Transmissionsbeugungsgitter 3, eine Fokussierlinse 4, ein Detektorarray 5 und eine Eingangsoptik 6 in Form einer Eingangsvorlinse.

Der Eingangsspalt 1 ist eine Maske mit einer schmalen rechteckigen Öffnung, die in der Brennebene der Eintrittsoptik platziert ist. Der Eingangsspalt hat zwei Hauptfunktionen. Erstens dient dieser Spalt als Mittel zur Isolierung des interessierenden Bereichs auf der Detektionslinie; nur Licht, das auf den Spalt fällt, darf in den Spektrographen eintreten, wie in Fig. 5 gezeigt. Ohne den Eingangsspalt würden sich die Spektren von Quellen auf beiden Seiten des Ziels überlappen und das Zielspektrum verunreinigen. Zusätzlicher Hintergrund von beiden Seiten des Ziels würde ebenfalls aufgezeichnet werden, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums verschlechtert würde.

Die zweite Funktion des Eingangsspalt es ist die Bereitstellung einer stabilen spektralen Auflösung. Dies kann man verstehen, indem man berücksichtigt, dass ein Spektrum im Wesentlichen eine unendliche Anzahl von Bildern der Brennebene des optischen Systems ist, die jeweils leicht in der Wellenlänge verschoben sind. Ohne einen Eingangsspalt wäre die spektrale Auflösung eines Objekts also durch die Breite des detektierten Objekts definiert.

Eine gute Übersicht an Spektrometertopologien, wie z.B. Zeilenscanner (englisch „Push-broom“), bei denen Bildzeilen von einer Zeilenkamera nacheinander aufgenommen werden, oder Punktscanner (englisch „Whisk-broom“), bei denen ein Bild punktwise abgetastet wird, sowie verschiedene Arten von Multi-Objekt-Spektrographen ohne Blendenschlitze, mit virtuellem Spalt, mit faserbasierten Pseudo-Spalt- oder Hadamard-Spaltmasken für erhöhten Durchsatz usw. sind in mehreren Publikationen dokumentiert, siehe Referenzen [2] - [8].

Weiters bekannt ist die Raman- und Fluoreszenzspektroskopie, das sind spektroskopische Messtechniken, bei denen die unelastische Raman-Streuung und/oder die Absorption nach Fluoreszenzstrahlung aufgezeichnet und analysiert werden/wird. Bei beiden Techniken werden die Spektren im Wellenlängenbereich außerhalb der Wellenlänge der Anregungsquelle, quasi "im Dunkeln", gemessen. Ein generischer Aufbau eines Raman- bzw. Fluoreszenzspektrographen 10 ist in Fig. 6 dargestellt. Der Raman-/Fluoreszenzspektrograph 10 enthält die anhand der Fig. 5 oben beschriebenen Spektrographen-Komponenten: Eingangsspalt 1, Kollimationslinse 2, Transmissionsbeugungsgitter 3, Fokussierlinse 4, Detektorarray 5, sowie eine dem Eingangsspalt 1 vorgeschaltete Eingangsoptik 6, die zusätzlich zu optischen Linsen auch ein Kanten/KerbfILTER 6a aufweist. Die Eingangsoptik 6 ist auf eine Probedetektionslinie 8 gerichtet, die von einer Laser-Lichtquelle 7 mit Licht einer bestimmten Anregungswellenlänge bestrahlt wird. Das Kanten/KerbfILTER 6a der Eingangsoptik 6 sperrt das einfallende Licht im Spektrum der Anregungswellenlänge der Laser-Lichtquelle 7.

In Fig. 7 sind mehrere hochmoderne Einrichtungen auf Basis des in Fig. 6 gezeigten Raman-Spektrographen 10 dargestellt, wobei der Raman-Spektrograph 10 zusätzlich zu den in Fig. 6 gezeigten Komponenten eine elektronische Steuerung 9 aufweist. Die Figur 7 basiert auf einer Abbildung in Kaiser Optical Systems und Referenz [10] S. 352 und wurde modifiziert. Das Licht der Laser-Lichtquelle 7 wird mit einer Anregungs-Faseroptik zu mehreren Probenköpfen 11a, 11b, 11c, 11d übertragen. Das rückgestreute Licht wird mit einer Rückstreu-Faseroptik 13 zur Eingangsoptik 6 des Raman-Spektrographen 10 übertragen. Beispielhaft sind mit dem Probenkopf 11a ein Raman-Mikroskop, mit dem Probenkopf 11b

eine kontaktlose Optik und mit den Probenköpfen 11c, 11d unterschiedliche Immersionsoptiken verbunden.

In der konfokalen Raman Mikro-Spektroskopie wird ein gegenüber dem generischen Raman/Fluoreszenzspektrographen 10 von Fig. 6 und Fig. 7 vereinfachter Aufbau des Spektrographen 10a verwendet, der in Fig. 8 schematisch dargestellt ist. Dabei ist im Unterschied zu den Raman-Spektrographen 10 von Fig. 6 und Fig. 7 beim konfokalen Raman Spektrographen 10a von Fig. 8 in die Eingangsoptik 6 ein dichroitischer Spiegel 6b eingebaut, auf den das Licht der Laser-Lichtquelle gerichtet ist. Der dichroitische Spiegel 6b lenkt den Anregungs-Lichtstrahl der Laser-Lichtquelle 7 auf die Proben-Detektionslinie 8. Von der in der Proben-Detektionslinie 8 angeordneten Probe wird der Laserlichtstrahl in die Eingangsoptik 6 zurückreflektiert. Die übrigen Komponenten des konfokalen Raman-Mikrospektrographen 10a entsprechen dem Raman-Spektrographen 10 von Fig. 6 und Fig. 7, und es wird zur Vermeidung von Wiederholungen auf die obige Beschreibung dieser Komponenten verwiesen. Konfokale Raman-Mikrospektroskopie ist ausführlich in [11] beschrieben.

Raman-Messtechniken für Gase und Flüssigkeiten sind in verschiedenen Publikationen ausführlich beschrieben, siehe Referenzen [12] und [13] US10209176 B2 - Fluid Flow Cell.

Veröffentlichungen über die modernsten Mittel zur Verstärkung der Raman-Strahlung sind im Referenzabschnitt über oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) aufgeführt, die für den Nachweis ultra-niedriger Konzentrationen von Analyten unerlässlich ist, siehe Referenzen [14] bis [19].

Aufgabe der Erfindung

Raman oder Fluoreszenz sind Streu-/Emissionsprinzipien, die Photonen in fast alle Richtungen abstrahlen, so dass nur ein Bruchteil davon mit einem hochmodernen Instrument erfasst wird. Dies schränkt seine Anwendbarkeit ein, wenn es darum geht, niedrige und ultra-niedrige Analytkonzentrationen von verdünnten Verbindungen zu messen.

Mehrere optische Stufen sind mit kumulativen Verlusten verbunden. Gemäß Referenz [10] S. 354 "verliert die optische Verarbeitung der gesammelten Raman-Photonen durch traditionelle Raman-Instrumente 80-97% der Photonen".

Außerdem wird das Mikroskop mit hoher numerischer Apertur umso klobiger, je mehr Strahlung gesammelt werden soll.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung diese Nachteile des Standes der Technik zu verringern.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung löst die gestellte Aufgabe durch Bereitstellen einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen dargelegt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden umfasst eine Kollimationslinse, deren optischer Pfad auf eine Probendetektionslinie gerichtet ist, eine der Kollimationslinse nachgeschaltete Lichteinkopplungseinrichtung, insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma, eine Lichtquelle, vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung strahlt, ein der Lichteinkopplungseinrichtung nachgeschaltetes Kanten-/Kerbfilter, ein dem Kanten-/Kerbfilter nachgeschaltetes Transmissionsbeugungsgitter, eine dem Transmissionsbeugungsgitter nachgeschaltete Fokussierlinse und ein der Fokussierlinse nachgeschaltetes Detektorarray. In der Probendetektionslinie ist ein optisch durchlässiger, spektroskopisch neutraler Mikrofluidikkanal angeordnet, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist.

Durch das Platzieren des Mikrofluidikkanals in den Aperturspalt der spektroskopischen Vorrichtung werden optische Verluste durch die verschiedenen optischen Stufen eliminiert und das Volumen der Vorrichtung reduziert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Mikrofluidikkanal in einem Rohr aus optisch durchlässigem, spektroskopisch neutralem Glas ausgebildet ist.

Für die Durchführung von Messungen an Fluiden im Durchflussbetrieb ist vorgesehen, dass der Mikrofluidikkanal einander gegenüberliegende offene Enden aufweist, wobei das erste Ende mit einem Fluideinlass und das zweite Ende mit einem Fluidauslass verbindbar ist. Durch diese Ausgestaltung ist ein fluidischer Strömungskreis realisierbar.

Bevorzugt weist der Mikrofluidikkanal einen runden oder polygonen, insbesondere rechteckigen, Querschnitt auf. Ein solcherart konfigurierter Mikrofluidikkanal ist einerseits einfach und präzise herstellbar und ist andererseits für optische Messungen aufgrund seiner

wohldefinierten Maße gut geeignet. Es hat sich gezeigt, dass die spektrale Auflösung bei spektroskopischen Messungen besonders geeignet ausfällt, wenn der Innendurchmesser oder die Breite des Mikrofluidikkanals zwischen 10 μm und 100 μm beträgt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist auch für den Einsatz in tragbaren Geräten vorgesehen wofür eine besondere Robustheit und ein guter Schutz der empfindlichen Teile der Vorrichtung erforderlich sind. Diesen Anforderungen kann entsprochen werden, indem das Glasrohr in einem geschlossenen Träger angeordnet ist, der nur zum optischen Pfad der Kollimationslinse hin offen ist. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit ist der Träger vorzugsweise thermostabilisiert. Weiters ist es bevorzugt, wenn der Träger eine Basis und einen mit einer Öffnung versehenen Deckel aufweist, der das Glasrohr in der Basis festhält. Die Komponenten lassen sich rasch und einfach zusammenbauen, das Glasrohr wird sicher und nicht verschieblich zwischen der Basis und dem Deckel festgeklemmt. Die Öffnung des Deckels definiert den für den optischen Pfad der Kollimationslinse zugänglichen Bereich des Glasrohrs.

Zur Erhöhung und Verbesserung der Messsignale ist in einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung vorgesehen, dass der Mikrofluidikkanal an Abschnitten seiner Wand, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse abgewandt sind, mit Raman/Fluoreszenz-verstärkenden Nanomaterialablagerungen versehen ist.

Ebenfalls der Erhöhung und Verbesserung der Messsignale förderlich ist es, wenn das Glasrohr an Abschnitten seiner Außenfläche, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse abgewandt sind, mit einer reflektierenden Beschichtung versehen ist.

Zur verbesserten Ausrichtung und Sammlung des von der Lichtquelle ausgestrahlten Lichts kann im Strahlengang von der Lichtquelle zur Lichteinkopplungseinrichtung eine strahlenfokussierende Optik angeordnet ist.

Wenn im Mikrofluidikkanal magnetische Nanopartikel, insbesondere magnetische Gold- oder Silbernanopartikeln (mNP) vorhanden sind, kann ein Magnetfeld zur Kontrolle ihrer Position für die SERS-Aktivierung aufgebaut werden, indem im Träger elektromagnetische Spulen oder Permanentmagnete angeordnet sind, die ein Magnetfeld zur Kontrolle der Position von magnetischen Nanopartikeln im Mikrofluidikkanal erzeugen.

Kurz zusammengefasst zeichnet sich die vorliegende Erfindung dadurch aus, dass der optische Aperturspalt und die Eingangsoptik von bekannten Spektrographen durch einen

optisch durchlässigen und spektroskopisch neutralen Mikrofluidikkanal ersetzt wird, der in der Proben-Detektionslinie angeordnet wird. Durch den Mikrofluidikkanal wird die zu untersuchende Flüssigkeit, z.B. in Wasser verdünnte organische flüchtige Stoffe, hindurchgeleitet. Der vorzugsweise als Glaskapillarrohr ausgebildete Mikrofluidikkanal ist, beispielsweise durch Einbau in einen oben beschriebenen geschlossenen Träger, nur zum optischen Pfad des Spektrographen hin offen und ist mit Mitteln zum Anschluss an einen fluidischen Strömungskreis versehen.

Weitere Mittel zur Verstärkung des spektroskopischen Signals, z.B. eine äußere reflektierende Beschichtung auf der Außenfläche des Glasrohrs oder innere Raman/Fluoreszenz verstärkende Nanomaterialablagerungen an der Wand des Mikrofluidikkanals können vorgesehen werden. Siehe Referenz [18], deren Offenbarung hiermit durch Verweis eingeschlossen ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden.

Fig. 2 zeigt in einer perspektivischen Ansicht einen Träger der Vorrichtung von Fig. 1, in dem ein Mikrofluidikkanal gemäß der Erfindung angeordnet ist.

Fig. 3 zeigt den Träger von Fig. 2 mit dem Mikrofluidikkanal in einer Querschnittsansicht.

Fig. 4 zeigt schematisch eine weitere erfindungsgemäße Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden.

Fig. 5 zeigt schematisch einen auf der Transmissionsgitter-Topologie basierenden Spektrographen gemäß dem Stand der Technik.

Fig. 6 zeigt schematisch einen generischen Raman/Fluoreszenz-Spektrographen gemäß dem Stand der Technik.

Fig. 7 zeigt schematisch ein Raman-Spektrometer mit Faseroptik mit verschiedenen Sonden gemäß dem Stand der Technik.

Fig. 8 zeigt schematisch eine konfokale Raman-Mikro-Spektroskopie-Vorrichtung gemäß dem Stand der Technik.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird nun anhand einer ersten Ausführungsform unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 3 näher erläutert. Die erfindungsgemäße Vorrichtung 20 zur spektroskopischen

Untersuchung von Fluiden umfasst – in Richtung von dem zu untersuchenden Fluid bis zum Detektor gesehen – die folgenden Komponenten: eine Kollimationslinse 2, deren optischer Pfad auf eine Probendetektionslinie 8 gerichtet ist; eine Lichteinkopplungseinrichtung 21, insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma; eine Lichtquelle 7, vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung 21 strahlt, wobei die Lichteinkopplungseinrichtung 21 dazu ausgebildet ist, das von der Lichtquelle 7 einfallende Licht zur Kollimationslinse 2 zu lenken und von einer Probe reflektiertes Licht durchzulassen; ein der Lichteinkopplungseinrichtung 21 nachgeschaltetes Kanten-/KerbfILTER 22, das aus dem von der Probe reflektierten Licht die Anregungsfrequenzen des Lichts von der Lichtquelle 7 ausfiltert; ein Transmissionsbeugungsgitter 3, das verschiedene Wellenlängen des einfallenden Lichts in verschiedenen Winkeln streut; eine Fokussierlinse 4 und ein der Fokussierlinse 4 nachgeschaltetes Detektorarray 5, wobei die Fokussierlinse 4 das Licht auf das Detektorarray fokussiert und wobei die vom Transmissionsbeugungsgitter 3 in unterschiedlichen Winkeln gestreuten unterschiedlichen Wellenlängen an unterschiedlichen Positionen auf dem Detektorarray 5 abgebildet und ausgewertet werden.

In der Probendetektionslinie 8 ist ein optisch durchlässiger, spektrokopisch neutraler Mikrofluidikkanal 23 angeordnet, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist. Der Mikrofluidikkanal 23 ist in einem Rohr 24 aus optisch durchlässigem, spektrokopisch neutralem Glas ausgebildet und weist einander gegenüberliegende offene Enden auf, wobei das erste Ende mit einem Fluideinlass 28 und das zweite Ende mit einem Fluidauslass 29 verbindbar ist, um einen Fluidkreislauf herzustellen.

Die Kollimationslinse 2 fokussiert das Licht der Anregungs-Laser-Lichtquelle 7 auf den Mikrofluidikkanal 23 und kollimiert gleichzeitig die im Mikrofluidikkanal 23 erzeugte und reflektierte Raman/Fluoreszenzstrahlung durch den Kanten-(oder Kerb-)Filter 22, der zur Blockierung der Wellenlänge des Lichts der Laser-Lichtquelle 7 erforderlich ist - auf das Beugungsgitter 3, von wo aus die Raman/Fluoreszenzstrahlung durch das Beugungsgitter 3 gestreut und durch die Fokussierlinse 4 auf das Detektorarray 5 fokussiert wird. Das Licht der Laser-Lichtquelle 7 mit der Anregungsfrequenz wird in der einfachsten Form der erfindungsgemäßen Vorrichtung 20 über einen dichroitischen 90-Grad-Spiegel oder reflektierende Prismen in den Mikrofluidikkanal 23 eingekoppelt.

Der Mikrofluidikkanal 23 weist bevorzugt einen runden oder polygonen, insbesondere rechteckigen, Querschnitt auf, wobei in diesem Ausführungsbeispiel der Innendurchmesser oder die Breite des Mikrofluidikkanals 23 zwischen 10 μm und 100 μm beträgt. Wie am

besten anhand der Fig. 3 ersichtlich ist, ist das Glasrohr 24 in einem geschlossenen Träger 25 angeordnet ist, der nur zum optischen Pfad der Kollimationslinse 2 hin offen ist. Der Träger 25 ist vorzugsweise thermostabilisiert und weist eine Basis 26 und einen mit einer Öffnung 27a versehenen Deckel 27 auf, der das Glasrohr 24 in der Basis 26 festhält. Der Deckel 27 ist vorzugsweise aus einem metallischen Material, hält das Glasrohr 24 in der optischen Fokusposition für die Kollimationslinse 2 hält und ermöglicht die Befestigung von Flüssigkeitsein- und -auslassschläuchen.

Der Mikrofluidikkanal 23 ist an Abschnitten seiner Wand, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse 2 abgewandt sind, mit Raman/Fluoreszenz-verstärkenden Nanomaterialablagerungen 30 versehen. Bei diesen Nanomaterialablagerungen 30 kann es sich um solche Ablagerungen handeln, die für SERS in Referenz [18] beschrieben sind.

Das Glasrohr 24 ist an Abschnitten seiner Außenfläche, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse 2 abgewandt sind, mit einer reflektierenden Beschichtung 31 versehen. Genauer gesagt weist das Glasrohr 24 eine silberverspiegelte Halb-Außenfläche auf, die wie in Referenz [12], die hiermit durch Verweis aufgenommen ist, ausgestaltet sein kann. Die Halbverspiegelung des Glasrohrs ist vom Deckel 27 abgewandt und ermöglicht den Austritt optischer Strahlung durch die unbeschichtete Hälfte des Glasrohrs.

In Fig. 4 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 20 ausschnittsweise dargestellt, die für „Ray Tracing“ ausgebildet ist und sich von der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform nur dadurch unterscheidet, dass im Strahlengang von der Lichtquelle 7 zur Lichteinkopplungseinrichtung 21 eine strahlenfokussierende Optik 32 angeordnet ist, und dass im Träger 25 elektromagnetische Spulen 33 oder Magnete angeordnet sind, die ein Magnetfeld zur Kontrolle der Position von magnetischen Nanopartikeln im Mikrofluidikkanal 23 erzeugen. Die in den thermostabilisierten Träger 25 eingearbeiteten elektromagnetische Spulen 33 oder Magnete erzeugen ein Magnetfeld zur Kontrolle der Position von magnetischen Gold- oder Silbernanopartikeln (mNP) 34 im Mikrofluidikkanal 23 für die SERS-Aktivierung, wie sie in modernen Durchflusszellen verwendet werden, siehe Referenz [14], Kapitel 9.

Die in Fig. 4 teilweise gezeigte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 20 ist seitenverkehrt zur Ausführungsform von Fig. 1 dargestellt, d.h. die Lichtquelle 7 und die Lichteinkopplungseinrichtung 21 sind in der Zeichnung links, die Kollimationslinse 2 in der Mitte, der Mikrofluidikkanal 23 in der Glasröhre 24 ist rechts dargestellt und ist halbseitig reflektierend (bei 31) ausgebildet. Auf den Mikrofluidikkanal 23 wird das Licht fokussiert.

Links von der Lichteinkopplungseinrichtung 21 setzt sich die Vorrichtung 20 – nicht mehr in der Zeichnung dargestellt – mit dem Kanten-/Kerb-Filter 22 fort, die übrigen Teile sind wie in Fig. 1 beschrieben.

Anwendungsbereiche der Erfindung sind:

- SERS-Substrat-Materialentwicklung
- Raman- oder Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von Flüssigkeiten, Gasen, Schlämmen, Suspensionen/Kolloiden
- Messung eines kontinuierlichen Flusses von flüchtigen und halbflüchtigen organischen Verbindungen (VOC, SVOC) in einem mikrofluidischen Schaltkreis, elektronische "Nasen".

Referenzen:

Zur Spektroskopie:

- [1] – Ibsen photonics, Spectrometer Design Guide
- [2] – Aikio, M., - Hyperspectral prism-grating-prism imaging spectrograph, VTT publication Espoo 2001, Aikio_Diss_Specim-Spektrograph.pdf
- [3] – Caltech publication Ay122a_Spectroscopy.pdf
- [4] – Lerner, J., - Imaging Spectrometer Fundamentals for Researchers in the Biosciences— A Tutorial, International Society for Analytical Cytology, 2006
- [5] – Adar, F. – Considerations of Grating Selection in Optimizing a Raman Spectrograph, in Spectroscopy, October 2013
- [6] – Tornado Spectral Systems publication, Enhanced Chemical Identification Using High-Throughput Virtual-Slit Enabled Optical Spectroscopy and Hyperspectral Imaging, 201x
- [7] – US Patent 7301625B2, Nov 2007 – Static two-dimensional aperture coding for multimodal multiplex spectroscopy, Hadamard slit
- [8] – Downes, A. – Wide Area Raman Spectroscopy, School of Engineering, Edinburgh, UK, Article in Applied Spectroscopy, February 2019

Zur Raman-Spektroskopie in Flüssigkeiten:

- [9] – Smith, W.E., Dent, G., - Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, Wiley & Sons, Ltd., 2005
- [10] – Rabus, D.G., Rebner, K., Sada, C., - Optofluidics, De Gruyter, 2019
- [11] – Witec alpha300 brochure, www.witec.de
- [12] – Hendra, P., - <http://www.irdg.org/the-infrared-and-raman-discussion-group/ijvs/ijvs-volume-1-edition-1/hendra/> and Sampling for FT Raman Spectroscopy
- [13] - US10209176 B2 – Fluid Flow cell including a spherical lens, MarqMetrix

Zur oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie:

- [14] – Schlücker, S., et.al. – Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Wiley-VCH, 2011, especially chapters 1, 8, 9
- [15] – US9134248B2, Systems for Analyte Detection, OndaVia
- [16] – US2008/0268548A1, Enhancing Raman Scattering, Zuckerman, M., M.
- [17] – Meyer, S., A., Auguie, B., Le Ru, E., C., Etchegoin, P. G., - Combined SPR and SERS Microscopy in the Kretschmann Configuration, The Journal of Physical Chemistry A. 2012, 116, 1000-1007

[18] - Herman K., Szabó L., Leopold LF, Chiş V, Leopold N. - In situ laser-induced photochemical silver substrate synthesis and sequential SERS detection in a flow cell, in *Anal Bioanal Chem.* 2011 May;400(3):815-20. doi: 10.1007/s00216-011-4798-5. Epub 2011 Feb 26.

[19] - Spanish National Research Council (CSIC) – Microfluidics Device for SERS, <https://www.csic.es/sites/default/files/leaflet-mc-089-2018-11-08.pdf>

Ansprüche:

1. Vorrichtung (20) zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden, umfassend eine Kollimationslinse (2), deren optischer Pfad auf eine Probedetektionslinie (8) gerichtet ist, eine der Kollimationslinse (2) nachgeschaltete Lichteinkopplungseinrichtung (21), insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma, eine Lichtquelle (7), vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung (21) strahlt, ein der Lichteinkopplungseinrichtung (21) nachgeschaltetes Kanten-/KerbfILTER (22), ein dem Kanten-/KerbfILTER (22) nachgeschaltetes Transmissionsbeugungsgitter (3), eine dem Transmissionsbeugungsgitter (3) nachgeschaltete Fokussierlinse (4) und ein der Fokussierlinse (4) nachgeschaltetes Detektorarray (5), dadurch gekennzeichnet, dass in der Probedetektionslinie (8) ein optisch durchlässiger, spektroskopisch neutraler Mikrofluidikkanal (23) angeordnet ist, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) in einem Rohr (24) aus optisch durchlässigem, spektroskopisch neutralem Glas ausgebildet ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) einander gegenüberliegende offene Enden aufweist, wobei das erste Ende mit einem Fluideinlass (28) und das zweite Ende mit einem Fluidauslass (29) verbindbar ist.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) einen runden oder polygonen, insbesondere rechteckigen, Querschnitt aufweist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Innendurchmesser oder die Breite des Mikrofluidikkanals (23) zwischen 10 μm und 100 μm beträgt.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasrohr (24) in einem geschlossenen Träger (25) angeordnet ist, der nur zum optischen Pfad der Kollimationslinse (2) hin offen ist, wobei der Träger (25) vorzugsweise thermostabilisiert ist, wobei vorzugsweise der Träger (25) eine Basis (26) und einen mit einer Öffnung (27a) versehenen Deckel (27) aufweist, der das Glasrohr (24) in der Basis (26) festhält.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) an Abschnitten seiner Wand, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse (2) abgewandt sind, mit Raman/Fluoreszenz-verstärkenden Nanomaterialablagerungen (30) versehen ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasrohr (24) an Abschnitten seiner Außenfläche, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse (2) abgewandt sind, mit einer reflektierenden Beschichtung (31) versehen ist.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Strahlengang von der Lichtquelle (7) zur Lichteinkopplungseinrichtung (21) eine strahlenfokussierende Optik (32) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Träger (25) elektromagnetische Spulen (33) oder Permanentmagnete angeordnet sind, die ein Magnetfeld zur Kontrolle der Position von magnetischen Nanopartikeln im Mikrofluidikkanal (23) erzeugen.

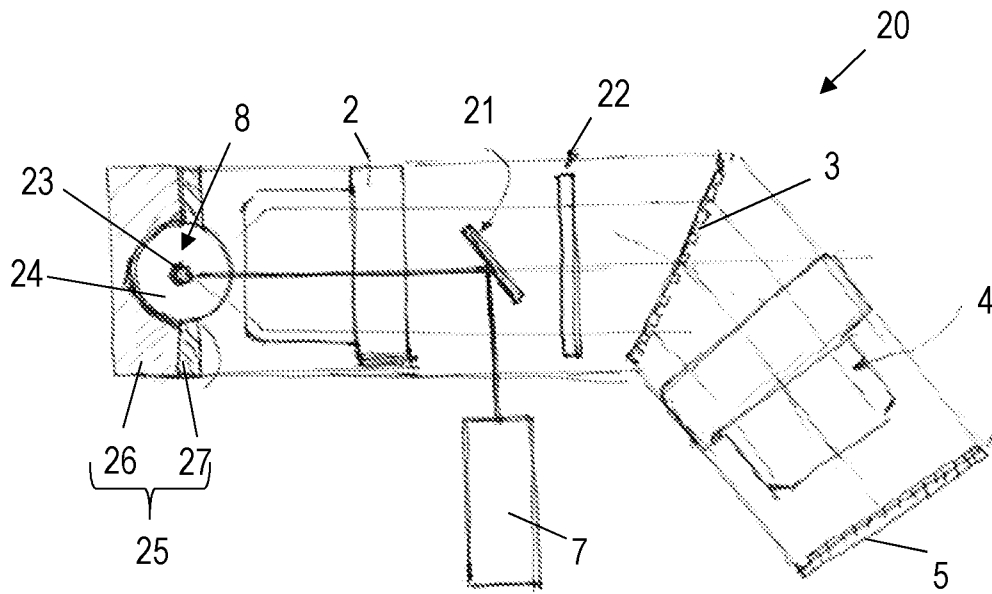


Fig. 1

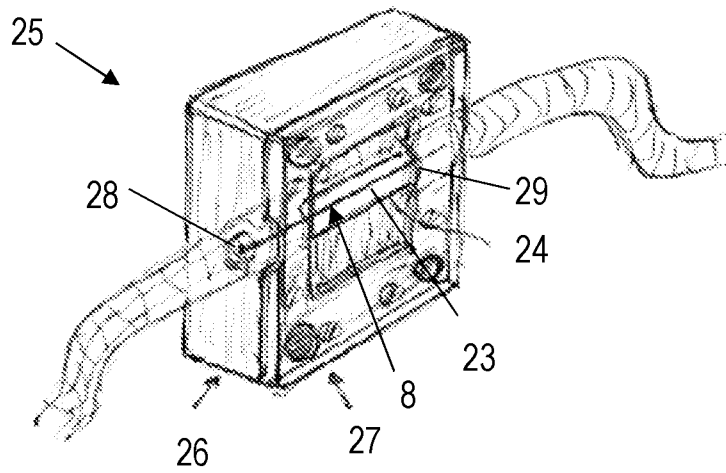


Fig. 2

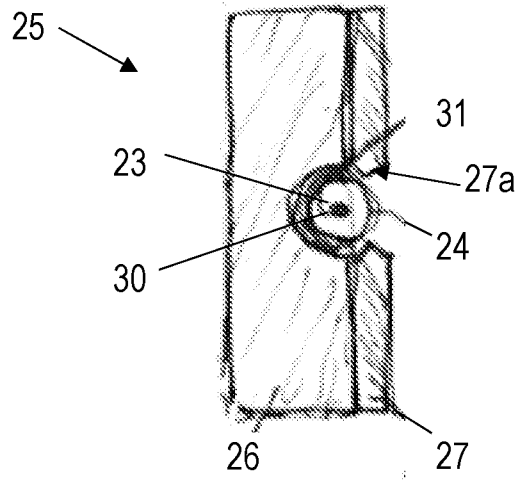


Fig. 3

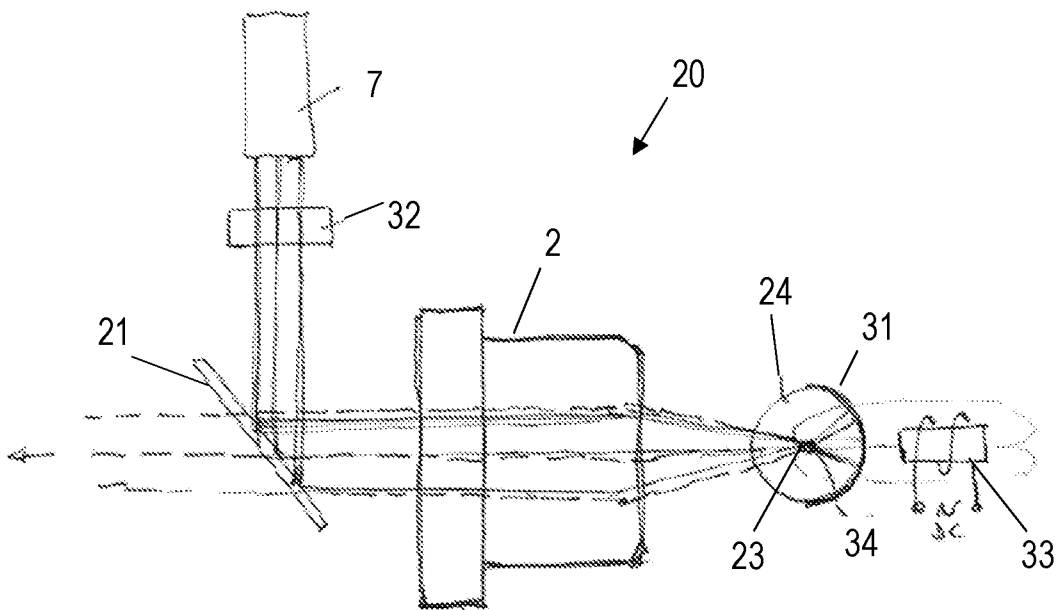


Fig. 4

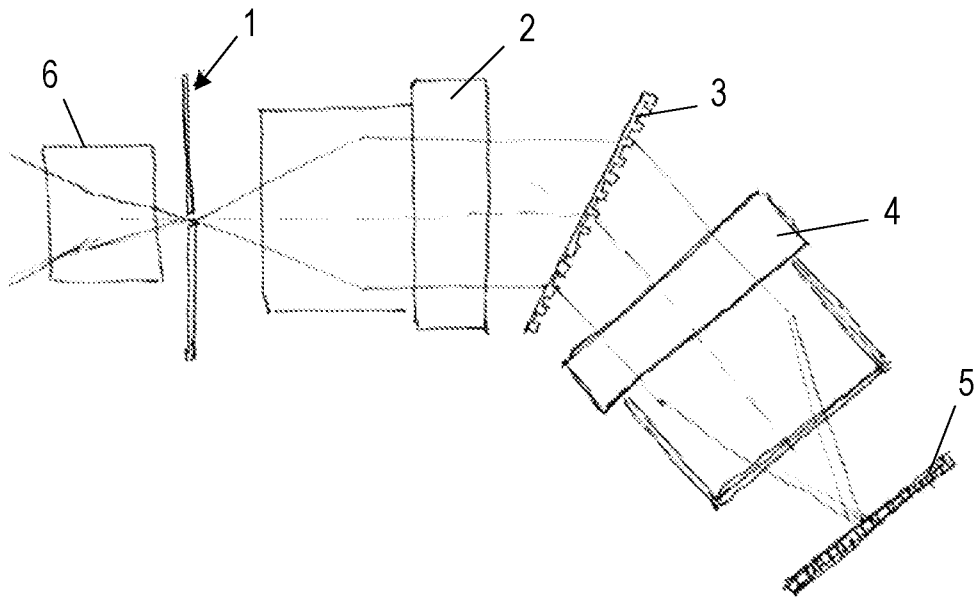


Fig. 5 (Stand der Technik)

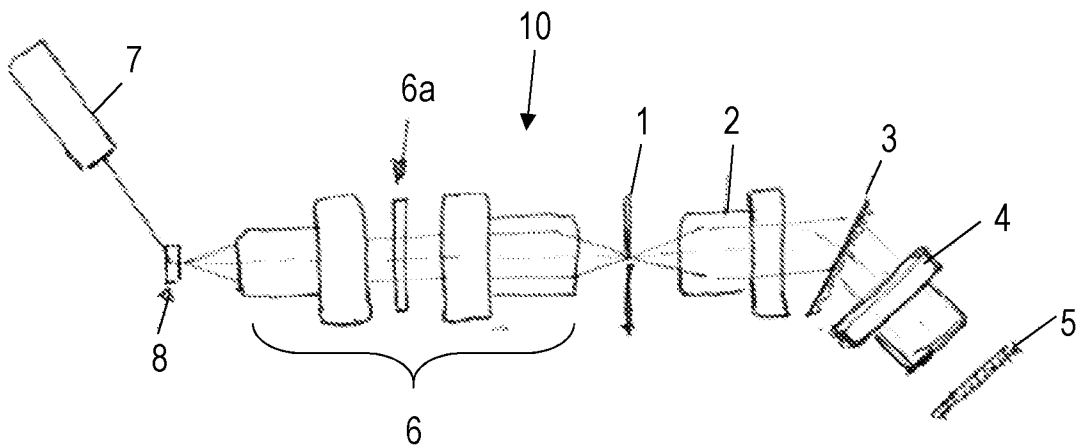


Fig. 6 (Stand der Technik)

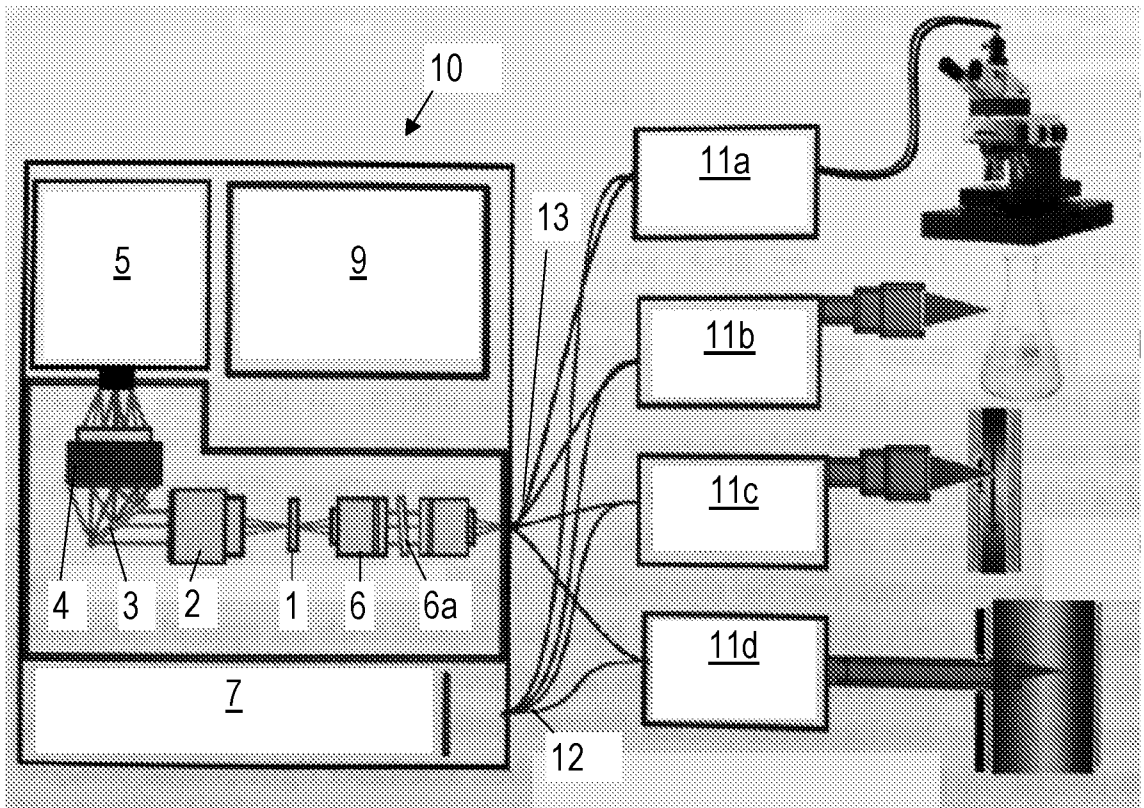


Fig. 7 (Stand der Technik)

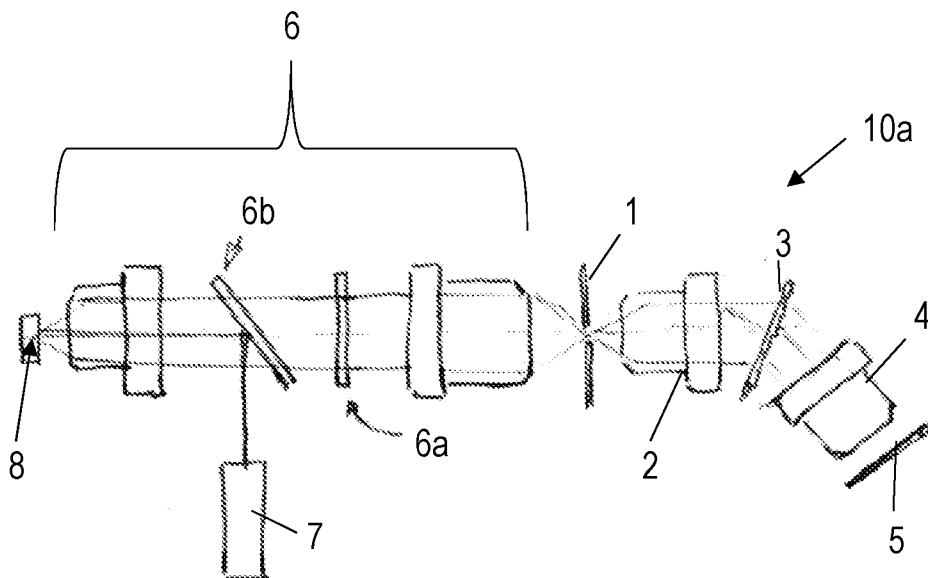


Fig. 8 (Stand der Technik)

Ansprüche:

1. Vorrichtung (20) zur spektroskopischen Untersuchung von Fluiden, umfassend eine Kollimationslinse (2), deren optischer Pfad auf eine Probendetektionslinie (8) gerichtet ist, eine der Kollimationslinse (2) nachgeschaltete Lichteinkopplungseinrichtung (21), insbesondere ein dichroitischer Spiegel oder ein reflektierendes Prisma, eine Lichtquelle (7), vorzugsweise eine Laser-Lichtquelle, die Licht mit einer Anregungsfrequenz auf die Lichteinkopplungseinrichtung (21) strahlt, ein der Lichteinkopplungseinrichtung (21) nachgeschaltetes Kanten-/Kerbfilter (22), ein dem Kanten-/Kerbfilter (22) nachgeschaltetes Transmissionsbeugungsgitter (3), eine dem Transmissionsbeugungsgitter (3) nachgeschaltete Fokussierlinse (4) und ein der Fokussierlinse (4) nachgeschaltetes Detektorarray (5), dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung (20) einen in der Probendetektionslinie (8) angeordneten, optisch durchlässigen, spektroskopisch neutralen Mikrofluidikkanal (23) umfasst, der zur Aufnahme des zu untersuchenden Fluids ausgebildet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) in einem Rohr (24) aus optisch durchlässigem, spektroskopisch neutralem Glas ausgebildet ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) einander gegenüberliegende offene Enden aufweist, wobei das erste Ende mit einem Fluideinlass (28) und das zweite Ende mit einem Fluidauslass (29) verbindbar ist.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) einen runden oder polygonen, insbesondere rechteckigen, Querschnitt aufweist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Innendurchmesser oder die Breite des Mikrofluidikkanals (23) zwischen 10 μm und 100 μm beträgt.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasrohr (24) in einem geschlossenen Träger (25) angeordnet ist, der nur zum optischen Pfad der Kollimationslinse (2) hin offen ist, wobei der Träger (25) vorzugsweise thermostabilisiert ist, wobei vorzugsweise der Träger (25) eine Basis (26) und einen mit einer Öffnung (27a) versehenen Deckel (27) aufweist, der das Glasrohr (24) in der Basis (26) festhält.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrofluidikkanal (23) an Abschnitten seiner Wand, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse (2) abgewandt sind, mit Raman/Fluoreszenz-verstärkenden Nanomaterialablagerungen (30) versehen ist.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasrohr (24) an Abschnitten seiner Außenfläche, die vom optischen Pfad der Kollimationslinse (2) abgewandt sind, mit einer reflektierenden Beschichtung (31) versehen ist.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Strahlengang von der Lichtquelle (7) zur Lichteinkopplungseinrichtung (21) eine strahlenfokussierende Optik (32) angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Träger (25) elektromagnetische Spulen (33) oder Permanentmagnete angeordnet sind, die ein Magnetfeld zur Kontrolle der Position von magnetischen Nanopartikeln im Mikrofluidikkanal (23) erzeugen.