

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. März 2020 (19.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/053045 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 21/65 (2006.01) G01J 3/44 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01) G01N 21/05 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/073582

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. September 2019 (04.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 122 578.4
14. September 2018 (14.09.2018) DE

(71) Anmelder: HOCHSCHULE MANNHEIM [DE/DE];
Paul-Wittsack-Straße 10, 68163 Mannheim (DE).

(72) Erfinder: BRAUN, Frank; Nadlerstr.1, 69226 Nußloch (DE). HIEN, Andreas; Q3, 22, 68161 Mannheim (DE). RÄDLE, Matthias; Haalbergstraße 18, 67273 Weisenberg/Berg (DE).

(74) Anwalt: BLUMBACH ZINNGREBE PATENTANWÄLTE PARTG MBB; Alexandrastr. 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR MEASURING SCATTERED LIGHT, AND USE E.G. IN SEWAGE TREATMENT PLANTS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR MESSUNG VON STREULICHT UND VERWENDUNG Z.B. AN KLÄRANLAGEN

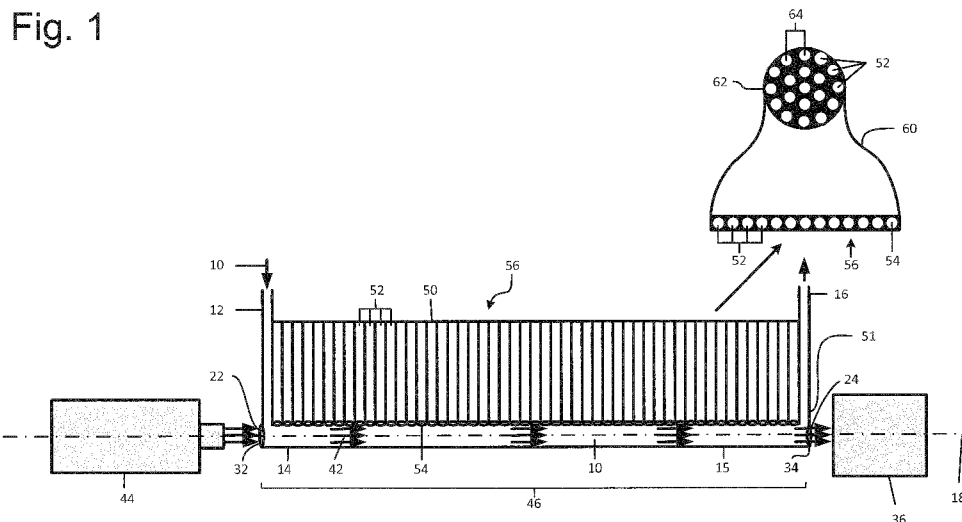


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a device and a method for measuring scattered light, in particular Raman-scattered, fluorescent and/or phosphorescent light, which can in particular be used for turbid and clear fluid media and transparent or slightly turbid solids, and to the use thereof for monitoring the outflow at sewage treatment plants or other sewage. The device comprises: a light source (44) for generating a primary light beam (42) for irradiation into the medium (10) to be examined along a beam axis (18) of the primary light beam (42) in order to excite the scattering of light in the medium (10), in particular Raman scattering, fluorescence and/or phosphorescence, by way of the primary light beam (42) along the beam axis (18) so that the medium (10) emits secondary light in a secondary light spectrum due to the scattering of light along the beam axis (18); a probe assembly (50) for receiving and transmitting

WO 2020/053045 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

the secondary light emitted along the beam axis (18), wherein the probe assembly (50) comprises a plurality of optical waveguides (52) which extend at their light entry points (54) transversely to the beam axis (18) of the primary light beam (42) and are arranged next to one another in a row (56) along the beam axis (18); and a detector device (70) for detecting the secondary light collected by the plurality of optical waveguides (52) and supplied to the detector device (70).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung von Streulicht, insbesondere von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Licht, insbesondere anwendbar sowohl für trübe als auch für klare fluide Medien und transparente oder leicht trübe Feststoffe, sowie die Verwendung zur Überwachung des Auslaufs an Kläranlagen oder anderer Abwässer. Die Vorrichtung umfasst eine Lichtquelle (44) zur Erzeugung eines Primärlichtstrahls (42) zum Einstrahlen in das zu untersuchende Medium (10) entlang einer Strahlachse (18) des Primärlichtstrahls (42), um mit dem Primärlichtstrahl (42) entlang der Strahlachse (18) Lichtstreuung in dem Medium (10), insbesondere Ramanstreuung, Fluoreszenz und/oder Phosphoreszenz, anzuregen, so dass das Medium (10) aufgrund der Lichtstreuung entlang der Strahlachse (18) Sekundärlicht in einem Sekundärlicht-Spektrum emittiert, eine Sondenordnung (50) zum Empfangen und Weiterleiten des entlang der Strahlachse (18) emittierten Sekundärlichtes, wobei die Sondenordnung (50) eine Mehrzahl von Lichtleitern (52) umfasst, welche an ihren Lichteintrittsspitzen (54) quer zur Strahlachse (18) des Primärlichtstrahls (42) verlaufen und nebeneinander in Reihe (56) entlang der Strahlachse (18) angeordnet sind, eine Detektoreinrichtung (70) zum Nachweis des von der Mehrzahl der Lichtleiter (52) gesammelten und der Detektoreinrichtung (70) zugeführten Sekundärlichts.

Vorrichtung und Verfahren zur Messung von Streulicht und Verwendung z.B. an Kläranlagen

Beschreibung

5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung von Streulicht, insbesondere von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Licht, insbesondere anwendbar sowohl für trübe als auch für klare fluide Medien und transparente oder leicht trübe Feststoffe, sowie die Verwendung zur Überwachung des Auslaufs an Kläranlagen
10 oder anderer Abwässer.

Hintergrund der Erfindung

Der Raman-Effekt ist gegenüber anderen optischen Analyseverfahren durch kleine Wirkungsquerschnitte und inelastisch gestreute Photonen gekennzeichnet. Daher hat
15 insbesondere die Raman-Spektroskopie mit einem vergleichsweise schwachen Messeffekt und entsprechend geringen Photonenströmen zu kämpfen. Dies gilt allerdings auch für Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Effekte.

In der bekannten Raman-Spektroskopie korrespondiert die für eine molekulare Selektivität notwendige Wellenlängenauflösung typischerweise mit einer Ortsauflösung bei
20 Verwendung von üblichen dispersiven optischen Elementen. Beispielsweise können konventionelle Monochromatoren eingesetzt werden. Dabei führt ein größerer Eintrittspalt zu einer schlechteren Wellenlängenauflösung, andererseits zu einer erhöhten Lichtleistung auf dem Detektor. Aus den dem Fachmann bekannten Abbildungsgleichungen ergibt sich weiterhin, dass nur kleine Objekte auf kleine Flächen abgebildet werden können. Die Zusammenhänge sind über
25 die Helmholtz-Lagrange-Gleichung ganz generell beschrieben und dem Fachmann bekannt und benötigen daher keiner weiteren Erläuterung. Daher können mit diesen Prinzipien typischerweise nur kleine Objekte mit hoher Wellenlängenauflösung spektroskopisch gemessen oder erfasst werden. Die Pixelgrößen als eigentlicher Nachweis der nachweisenden CCD/CMOS-Elemente sind gegeben durch eine Breite von z.B. 20 μm oder 25 μm – oft auch darunter und einer
30 Pixelhöhe von 500 μm manchmal auch etwas darüber. Dennoch kann eine Eintrittsfläche, die zu detektieren ist, nicht wesentlich größer sein als die Fläche der Pixel.

Teilweise kommen in den in der Literatur beschriebenen und käuflichen Systemen Querschnittswandler zum Einsatz, die eine rundgeformte Eintrittsöffnung auf der Sondenseite

aufweisen. Dabei tritt das Licht in ein Spektrometer ein und wird auf einen Schlitz geformt, der gerade diesen Maßen (z.B. $25 \times 500 \mu\text{m}^2$) entspricht. Damit entsprechen runde Eintrittsöffnungen von ca. $100 \mu\text{m}$ oder $200 \mu\text{m}$, in den größten Ausführungsformen mit Pixelgrößen in der Höhe bis $2,5 \text{ mm}$ (oft mittels horizontalem Binning) runde Eintrittsöffnungen von $600 \mu\text{m}$. Damit können bei
5 vorgegebenem, und in der üblichen technischen Ausführung auch nur wenig variierbarem, Aperturwinkel nur Objekte von ca. $0,6 \text{ mm}$ Durchmesser abgebildet werden. Die üblichen Messsonden bilden von dem Strahlweg auch typischerweise nur ein bestimmtes Volumen-Element direkt vor der Sensor-Spitze ab.

In der Raman-Spektroskopie wird in einer Probe pro etwa 10^8 bis 10^{11} eingeschossenen
10 Photonen im Mittel nur ein einziges Photon den Raman-Effekt erfahren. Dadurch sind die üblichen Anwendungen für Raman Spektroskopie und auch für Raman Photometrie auf Bereiche relativ hoher Konzentrationen beschränkt und/oder konventionelle Raman-Spektrometer werden mit sehr starken Laserlichtquellen ausgestattet. Hier kommen typisch bis zu 500 mW Laserleistung oder auch mehr zur Anwendung. Detektionsseitig werden häufig
15 höchstempfindliche Zeilendetektoren oder Flächendetektoren (CCD, EMCCD, CMOS, sCMOS) z.B aus dem Wissenschafts- und Astronomiebereich eingesetzt, sowie Detektoren für die zeitaufgelöste Spektroskopie. Diese werden in der Regel zur Reduktion des thermischen Rauschens ein- oder mehrstufig mittels Peltierelementen oder mittels flüssigem Stickstoff gekühlt.

Solche Systeme sind zumeist aufwändig und kostenträchtig, um ausreichende
20 Nachweisempfindlichkeiten zu erzielen.

Die derzeit mit der Raman-Spektroskopie untersuchbaren Konzentrationen starten mit typischerweise $0,1 \%$ Volumen- oder Massenkonzentration und erstrecken sich bis 100% Volumen- oder Massenkonzentration. Hier finden sich Anwendung in Laboren, in der Chemieindustrie etc.

Ein für die Erfindung beispielhaftes und von bisherigen Geräten nicht bedienbares
25 Anwendungsfeld ist die Mess- und Regelungstechnik in Kläranlagen. Allein in Deutschland werden größenordnungsmäßig 10.000 öffentliche Kläranlagen betrieben. Hierbei werden etwa 10 Mrd. m^3 Abwasser (bestehend aus rund 5 Mrd. m^3 Schmutzwasser und rund 5 Mrd. m^3 Fremd- und Niederschlagswasser) gereinigt und in Oberflächengewässer eingeleitet. Der Umsatz im Bereich
30 der Abwasserreinigung liegt in Deutschland bei mehreren Milliarden Euro pro Jahr. Dennoch sind weiteres Wachstum und Investitionen zu erwarten. Dabei spielt sowohl der Ausbau von Kapazitäten als auch eine Qualitätssteigerung über den Ausbau der Mess- und Regelungstechnik

eine Rolle.

Die Anwendung von Raman-Spektroskopie in der Untersuchung von Wasser bzw. Detektion von Mikroorganismen ist z.B. in „Identification of water pathogens by Raman microspectroscopy“ in Water Research, 48 (2014), 179-189 und „The application of Raman spectroscopy for the detection and identification of microorganisms“ in Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47, 89-109 beschrieben. Weitere Grundlagen und beispielhafte Lichtquellen sind z.B. in ChemPhysChem 2003, 4, 14-30 beschrieben.

Bei einer Kläranlage handelt es sich um ein hochkomplexes System, das sowohl aus mechanischen- (Vorreinigung), biologischen- und abiotisch-chemischen Stufen, besteht. In den mechanischen Stufen werden ca. 20 bis 30 % der ungelösten Schwimm- und Schwebstoffe eliminiert. In der zweiten Stufe werden biologische Operationen eingesetzt, welche sich mikrobiologischer Abbauprozesse bedienen – mit dem Ziel abbaubare organische Substanzen möglichst vollständig zu mineralisieren. Dies heißt die Stoffe werden bis zu den Endprodukten Wasser, Kohlendioxid, Nitrat, Phosphat und Sulfat aerob abgebaut.

Durch einen anaeroben Prozess werden Kohlenstoffverbindungen zu Säuren, Methan und Kohlendioxid umgesetzt. Der organisch gebundene Stickstoff und das Ammonium werden durch bakterielle Nitrifika- und Denitrifikationsstufen umgesetzt und so der Stickstoffgehalt drastisch gesenkt. Die biologische Stufe ist sehr sensibel auf Hemmstoffe. Bei schlecht gepufferten Wässern können diese zu einer pH-Wert-Änderung führen und im schlimmsten Fall den Abbauprozess stoppen.

In der nachgeschalteten abiotisch-chemischen Stufe wird hauptsächlich Phosphor durch Fällungsreaktionen (Phosphorelimination) entfernt, um eine Eutrophierung (Anreicherung mit Nährstoffen) des Vorfluters zu vermeiden.

Zur Kontrolle der schwierig zu beherrschenden Zustände in Kläranlagen wird dabei ein hoher messtechnischer Aufwand, besonders im Bereich Wasser- und Abwasseranalytik, betrieben. Veröffentlicht wurden vor allem Messtechniken in den Bereichen.

- Trübungsmesstechnik
- UV/VIS-, NIR-, Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie.

Bei der molekülselektiven Ramantechnik können jedoch kleinste Nachweisgrenzen, bisher typischerweise nur mit Raman-SERS-Techniken, also oberflächenverstärktem Raman, nachgewiesen werden. Diese Technik ist jedoch in Kläranlagen nur unzulänglich oder gar nicht prozessrobust einsetzbar.

Besonders häufig ist der Fall, dass die Proben, die mit Raman vermessen werden sollen, nahezu wasserklar sind. In diesem Fall geht das meiste Licht einfach durch das Probenvolumen hindurch. Dadurch gehen z.B. 99,999999 % des Lichtes verloren, was die Nachweismöglichkeiten weiter verringert.

5

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung von Streulicht, insbesondere von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Licht bereit zu stellen, welche eine hohe Empfindlichkeit bzw. Nachweiseffizienz aufweist und insbesondere zur Messung in trüben und in klaren bzw. transparenten fluiden und festen Medien geeignet ist.

10

Ein weiterer Aspekt der Aufgabe ist es, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung von Streulicht, insbesondere von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Licht bereit zu stellen, welche zur Messung an gering konzentrierten fluiden oder festen Medien geeignet ist.

15

Ein weiterer Aspekt der Aufgabe ist es, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung von Streulicht, insbesondere von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Licht bereit zu stellen, welche prozessrobust für die Mess- und Regeltechnik in der Abwasserklärung geeignet ist.

20

Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Vorrichtung zur Messung von insbesondere in trüben oder klaren fluiden oder trüben oder transparenten festen Medien gestreutem Sekundärlicht bereit gestellt. Fluide Medien können flüssige oder gasförmige Medien sein. Trübe Medien können z.B. Dispersionen sein. Gasförmige trübe Medien können als Aerosole, also z.B. als Nebel oder Rauch vorliegen. Trübe flüssige Medien können z.B. als Suspension vorliegen. Die Vorrichtung umfasst hierfür eine Lichtquelle, welche einen kollimierten, vorzugsweise parallelen Primärlichtstrahl erzeugt, welcher in das zu untersuchende Medium eingestrahlt wird, wobei der Primärlichtstrahl eine Strahlachse in dem zu untersuchenden, vorzugsweise fluiden, also flüssigen oder gasförmigen, oder festen Medium definiert. Mit anderen Worten durchstrahlt der Primärlichtstrahl entlang der Strahlachse das Medium und regt in dem Medium Lichtstreuung, insbesondere Ramanstreuung, Fluoreszenz und/oder Phosphoreszenz, an, so dass das Medium aufgrund der Lichtstreuung entlang der Strahlachse Sekundärlicht mit einem Sekundärlicht-Spektrum emittiert.

25

30

Ferner umfasst die Vorrichtung eine Sondenordnung zum Empfangen und Weiterleiten des entlang der Strahlachse emittierten Sekundärlichtes. Die Sondenordnung wiederum umfasst eine Mehrzahl von Lichtleitern mit jeweils einer Lichteintrittsspitze mit einer definierten Lichteintrittsfläche, welche an ihren Lichteintrittsspitzen, also an dem probenseitigen Ende der Lichtleiter, an welchem das Sekundärlicht in die Lichtleiter eintritt, quer zur Strahlachse des Primärlichtstrahls verlaufen und nebeneinander in zumindest einer Reihe entlang der Strahlachse angeordnet sind. Mit anderen Worten bildet die Mehrzahl oder Vielzahl von Lichtleitern eine Reihenanzordnung oder „Batterie“ von Lichtleitern, wobei sich die einzelnen Lichtleiter jeweils quer zur Strahlachse erstrecken und sich die Reihenanzordnung der Gesamtheit der Lichtleiter entlang der Strahlachse erstreckt, vergleichbar mit der Anordnung der Zylinder eines Reihenzylindermotors in Bezug auf dessen Kurbelwelle. Quer zur Strahlachse kann vorliegend bedeuten, dass die einzelnen Lichtleiter senkrecht zur Strahlachse oder unter einem spitzen Winkel zu einer Ebene, die sich senkrecht zur Strahlachse erstreckt, verlaufen. Somit können die Lichtleiter solches Sekundärlicht, z.B. Raman-gestreutes Licht empfangen, welches quer zu der Strahlachse emittiert wird, und zwar nicht nur an einer einzelnen Stelle einer einzelnen Lichteintrittsspitze, sondern über eine gewisse Strecke entlang der Strahlachse. Die Reihenanzordnung aus den Lichtleitern empfängt demnach das Sekundärlicht über eine ausgedehnte Nachweislänge entlang der Strahlachse des Primärlichtstrahls, wobei die Nachweislänge erheblich größer ist als der Durchmesser eines einzelnen Lichtleiters. Die Länge der Sondenfläche, welche durch die Gesamtheit der Lichtleiter gebildet wird, entspricht der Nachweislänge, also etwa dem Produkt aus Lichtleiterdurchmesser ($2 \cdot r_L$) und Lichtleiteranzahl (n_L), wobei r_L der Durchmesser eines einzelnen Lichtleiters und n_L die Anzahl der nebeneinander angeordneten Lichtleiter ist. Daher wird hier auch von einer Multilichtleiter-Lateralsonde gesprochen. Die Gesamt-Lichteintrittsfläche oder Gesamt-Sondenfläche der Reihe von Lichtleitern hat demnach eine längliche Ausdehnung mit einer langen Ausdehnungsrichtung ($2 \cdot r_L \cdot n_L$) entlang der Strahlachse und einer kurzen Ausdehnungsrichtung ($2 \cdot r_L$) quer zur Strahlachse. Die kurze Ausdehnung entspricht bei einer Reihe von Lichtleitern dem Durchmesser ($2 \cdot r_L$) eines Lichtleiters und die lange Ausdehnung der Nachweislänge, also dem Produkt aus Lichtleiterdurchmesser mal Anzahl der Lichtleiter ($2 \cdot r_L \cdot n_L$). Die Gesamt-Sondenfläche A_G der Reihenanzordnung beträgt demnach $A_G = \pi \cdot r_L^2 \cdot n_L$. Mit einer solchen Reihenanzordnung kann demnach das Licht entlang langer Ausdehnung der Sondenfläche also entlang der Nachweislänge empfangen und gesammelt werden. Hierbei soll nicht ausgeschlossen sein, dass

einige (wenige) Lichtleiter in der Reihe für besondere Zwecke, wie z.B. eine Trübungsmessung verwendet werden.

Das Licht, das über die länglich ausgedehnte Gesamt-Sondenfläche empfangen wird, wird demnach gesammelt und einer Detektoreinrichtung zum Nachweis zugeführt. Die
5 Vorrichtung umfasst hierzu eine Detektoreinrichtung zum Nachweis des in Richtung quer zu dem Primärlichtstrahl emittierten und von der Mehrzahl der Lichtleiter gesammelten und der Detektoreinrichtung zugeführten Sekundärlichts.

In vorteilhafter Weise kann somit ein Vielfaches an Sekundärlicht, insbesondere Raman-
gestreutem Licht entlang der Strahlachse empfangen, gesammelt und nachgewiesen werden, als
10 das was mit einem Lichtleiter oder konventionellen Sonden möglich wäre, was die Nachweiseffizienz erheblich erhöht. Dadurch können in vorteilhafter Weise geringe Konzentrationen in dem Medium untersucht werden, die Laserleistung reduziert werden oder beides.

Vorzugsweise sind die Lichtleiter als optische Fasern, insbesondere Kunststofffasern,
15 Quarzfasern, Saphirfasern, Hohlleiter oder andere für den Wellenlängenbereich transparente Fasern ausgebildet sind und/oder weisen jeweils einen Lichtleiter-Durchmesser von mindestens 100 μm , vorzugsweise mindestens 200 μm , noch mehr bevorzugt mindestens 500 μm auf. Dadurch kann einerseits eine kostengünstige Reihenanzahl aus einer Vielzahl von Lichtleitern gebildet werden und auf der anderen Seite lässt sich eine große Gesamt-
20 Sondenfläche A_G erzielen.

Vorzugsweise sind zumindest 5, vorzugsweise zumindest 10, vorzugsweise zumindest 25, vorzugsweise zumindest 40 Lichtleiter nebeneinander in einer Reihe entlang der Strahlachse angeordnet, so dass die Gesamt-Sondenfläche gegenüber einem einzelnen Lichtleiter oder einigen wenigen Lichtleitern vervielfacht werden kann.

25 Vorzugsweise wird eine beträgt die Gesamt-Sondenfläche bzw. die Gesamtquerschnittsfläche aller Lichtleiter zusammen mindestens 1 mm^2 , vorzugsweise mindestens 10 mm^2 , vorzugsweise mindestens 20 mm^2 , vorzugsweise mindestens 40 mm^2 .

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Vorrichtung einen Querschnittswandler, welcher die sich länglich linear entlang der Strahlachse erstreckende
30 Gesamt-Lichteintrittsfläche der Lichteintrittsspitzen, also die Gesamt-Sondenfläche $A_G = \pi \cdot r_L^2 \cdot n_L$ in eine zweidimensionale Gesamtfläche mit größerer Breite und geringerer Länge als die länglich lineare Gesamt-Lichteintrittsfläche umformt. Z.B. erfolgt die Umformung etwa in einen

quadratischen oder kreisförmigen, jedenfalls nicht so länglichen Querschnitt. Dies erfolgt z.B. dadurch, dass die Lichtleiter den Querschnittswandler bilden und deren Gesamt-
Querschnittsfläche von länglich mit einer Länge von etwa $2 \cdot r_L \cdot n_L$ auf eher quadratisch oder eher
kreisförmig umgeformt wird. Einfach gesagt wird aus einer länglichen Querschnittsform ähnlich
5 $2r_L \cdot 2n_L r_L$ eine kompakte Querschnittsform ähnlich $\{2\sqrt{(n_L)r_L}\}^2$.

Die Vorrichtung umfasst vorzugsweise eine Küvette mit einem Fluideingang und einem
Fluidausgang, so dass das zu untersuchende fluide Medium durch die Küvette geleitet werden
kann. Der Primärlichtstrahl wird entlang der Strahlachse durch die vorzugsweise längliche
Küvette gestrahlt, so dass das durch die Küvette geleitete Medium im Durchflussbetrieb durch die
10 Küvette von dem Primärlichtstrahl durchstrahlt wird.

Hierzu kann die Küvette an einem ersten Ende ein Primärlichtstrahleintrittsfenster
und/oder an einem dem ersten Ende gegenüberliegenden zweiten Ende ein
Primärlichtstrahlaustrittsfenster umfassen, durch welche der Primärlichtstrahl in die Küvette, die
sich länglich entlang der bzw. um die Strahlachse erstreckt, eintreten und/oder aus der Küvette
15 wieder austreten kann. Dadurch kann in vorteilhafter Weise ein fluides, z.B. flüssiges Medium im
Durchflussbetrieb analysiert werden.

Es sind nun verschiedene Ausführungsformen zur Auskopplung des Sekundärlichts wie
folgt möglich:

Die Küvette kann eine Seitenwand oder ein sich entlang der Strahlachse erstreckendes
20 Fenster aus einem transparenten oder transluzenten Material aufweisen, so dass das
Sekundärlicht durch die Seitenwand bzw. das Fenster aus der Küvette nach außen treten kann.
Hierbei kann die Sondenordnung außerhalb an der Küvette angeordnet sein, um das durch die
Seitenwand bzw. das Fenster austretende Sekundärlicht außerhalb der Küvette aufzufangen.

Die Küvette kann auch eine seitliche Öffnung aufweisen, durch welche die Lichtleiter ins
25 Innere der Küvette ragen, so dass die Lichteintrittsspitzen der Lichtleiter sich unmittelbar in dem
fluiden Medium befinden, um das in dem fluiden Medium erzeugte Sekundärlicht unmittelbar dort
innerhalb der Küvette bzw. innerhalb des fluiden Mediums aufzufangen. Vorzugswiese ist die
Öffnung um die Lichtleiter herum abgedichtet, damit eine fluiddichte Küvetten-Sondenordnung
gebildet wird.

30 Ferner kann die Multilichtleiter-Lateralsonde als eine Immersions- oder Tauchsonde bzw.
eine Gasphasen-Raman-Sonde ausgebildet sein. Bei dieser Ausführungsform ist ein Tauchgefäß
umfasst, in welchem sich das fluide Medium befindet und die Immersions- oder Tauchsonde wird

in das fluide Medium eingetaucht, so dass die Lichteintrittsspitzen innerhalb des Tauchgefäßes in das fluide Medium eintauchen, um das in dem fluiden Medium erzeugte Sekundärlicht unmittelbar in dem fluiden Medium aufzufangen.

Die Lichtausbeute der Multilichtleiter-Lateralsonde kann weiter erhöht werden, wenn ein
5 zylindrischer Hohlspiegel umfasst ist, welcher entlang der Küvette angeordnet ist und das aus der Küvette in verschiedene radiale Richtungen austretende Sekundärlicht auf die Lichteintrittsspitzen der Lichtleiter fokussiert oder wenn die Küvette teilweise (innen-)verspiegelt ist, um das in verschiedene radiale Richtungen emittierte Licht auf die Lichteintrittsspitzen zu fokussieren.

10 Weiter vorzugsweise kann der zylindrische Hohlspiegel bzw. die verspiegelte Küvette quer zur Strahlachse einen elliptischen Querschnitt aufweisen. Wenn die Strahlachse und/oder die Lichteintrittsspitzen der Lichtleiter in den Brennpunkten der Ellipse angeordnet sind, wird das in verschiedene radiale Richtungen um die Strahlachse emittierte Licht besonders effektiv gesammelt.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können sogar mehrere Reihen, z.B. 2, 3, 4 oder mehr Reihen, jeweils mit einer Mehrzahl von Lichtleitern entlang der und um die Strahlachse herum angeordnet sein. Dadurch kann die Gesamt-Sondenfläche weiter vergrößert werden. Es ist auch ein Multiplexingbetrieb möglich, bei dem die einzelnen Reihen nacheinander detektieren können.

20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können einige (wenige) der dann intermittierend entlang der Längsachse in Reihe angeordneten Lichtleiter zur Absorptionsmessung und/oder Intensitätsmessung und zur Signalkorrektur verwendet werden. Dadurch kann in vorteilhafter Weise gleichzeitig zur Raman-Messung eine Trübungsmessung oder Konzentrationsmessung eines dispersen Mediums (Staub, Tropfen, Partikel...) entlang der
25 Strahlachse durchgeführt werden, z.B. um die Ramansignale aus den Lichtleitern aufeinander zu normieren.

Vorzugsweise ist ein wellenlängenselektives Element umfasst, welches das Sekundärlichtspektrum dispergiert, so dass das Sekundärlicht mittels der Detektoreinrichtung wellenlängenselektiv nachgewiesen werden kann, um zumindest einen Teil des
30 Sekundärlichtspektrums abzubilden und ggf. grafisch darzustellen. Es wird demnach vorzugsweise nicht nur eine Wellenlänge und vorzugsweise nicht nur eine Intensität aller Wellenlängen gemessen, sondern zumindest ein Teil des Sekundärlichtspektrums analysiert, so

dass die Vorrichtung gemäß dieser Ausführungsform ein Spektrometer bzw. Raman-Spektrometer bildet.

Das wellenlängenselektive Element ist vorzugsweise als ein durchstimmbares Filter ausgebildet, um den zumindest einen Teil des Sekundärlichtspektrums mit der
5 Detektoreinrichtung nachzuweisen. Bei einem durchstimmbaren Filter erfolgt die spektrale Auflösung des Sekundärlichtspektrums zeitlich. Für bestimmte Anwendungen können allerdings auch Bandpassfilter, Langpassfilter oder Kurzpassfilter oder Kombinationen daraus verwendet werden.

Besonders vorteilhaft im Sinne der Erfindung ist ein flächig ausgedehnter Nachweis.
10 Als durchstimmbares Filter kommt insbesondere ein akusto-optisch durchstimmbares Filter, d.h. ein sogenanntes AOTF oder ein anderes durchstimmbares Filter in Betracht. In vorteilhafter Weise hat ein AOTF eine große aktive Fläche, welche das Sekundärlicht aus der Vielzahl der Lichtleiter spektral selektieren kann. Es wird diesbezüglich und in Bezug auf mögliche Anwendungen auf die Anmeldung DE 10 2018 106 819.0 vom 22.03.2018 verwiesen,
15 welche hiermit durch Referenz zum Gegenstand der vorliegenden Offenbarung gemacht wird. Ggf. kann noch eine fokussierende Optik zwischen dem Ausgang des Querschnittswandlers und dem durchstimmbaren Filter vorgesehen sein, um das aus dem Querschnittswandler mit großer Austrittsfläche austretende Sekundärlicht auf das durchstimmbare Filter und/oder die Detektoreinrichtung zu fokussieren oder aber das ankommende Licht in für das eingesetzte Filter
20 günstige Auftreffwinkel zu richten.

Vorzugsweise umfasst die Detektoreinrichtung zumindest einen hochempfindlichen Detektor, wie z.B. einen Einzelphotonendetektor. Der Einzelphotonendetektor hat vorzugsweise eine Nachweisfläche mit einem Durchmesser von größer oder gleich 3 mm, bevorzugt größer oder gleich 5 mm, bevorzugt größer oder gleich 10 mm. In vorteilhafter Weise kann hiermit eine
25 hohe Nachweiseffizienz erzielt werden.

Der hochempfindliche Detektor oder Einzelphotonendetektor kann z.B. als Sekundärelektronenvervielfacher, sogenannter Photomultiplier, insbesondere als ein sogenannter customized Photomultiplier (CPM) umfasst sein. Auch Avalanche-Photodioden, Multipixelphoton-Counter oder andere Detektorsysteme können zum Einsatz kommen.

30 Vorzugsweise wird der Primärlichtstrahl als kollimierter Strahl oder Parallelstrahl, d.h. mit einem kleinen Aperturwinkel, also insbesondere nicht auf einen Punkt fokussiert durch das Medium gestrahlt. Dadurch kann das Sekundärlicht in gleicher Weise entlang der gesamten

Strahlachse mittels der Multilichtleiter-Lateralsonde gesammelt und dem wellenlängenselektiven Element bzw. der Detektoreinrichtung zugeführt werden.

Die Lichtquelle ist vorzugsweise zumindest schmalbandig und gut ausrichtbar. Diese beiden Eigenschaften sind durch einen Laser gegeben. Daher wird insbesondere ein Laser als
5 Lichtquelle zur Erzeugung des Primärlichtstrahls verwendet. Allerdings könnten auch eine oder mehrere LEDs verwendet werden.

Wenn ein Laser verwendet wird, liegt ein besonderer Vorteil vor, wenn dessen Leistung unter der ATEX-Grenze für den explosionsgeschützten Bereich liegt. Dann kann das System für diesen Bereich zugelassen werden. Damit kann, wenn der Laserstrahl nicht auf das oder in dem
10 Medium fokussiert wird, die Vorrichtung sogar in explosionsgeschützten Bereichen verwendet werden, bzw. kann eine EX-Zulassung erhalten. Insbesondere hierfür ist es vorteilhaft, wenn der Laser eine Lichtleistung von maximal 1 Milliwatt aufweist. Dann ergeben sich Vorteile im Bereich EX-Zulassung, aber auch ein Schutz der Beeinträchtigung von Menschen durch die
Laserstrahlung.

Die Vorrichtung umfasst ferner eine Auswerteeinrichtung, welche dazu ausgebildet ist,
15 ein Ramanspektrum, Fluoreszenzspektrum und/oder Phosphoreszenzspektrum des Sekundärlichts zu erzeugen, auszuwerten, zu verrechnen, zu speichern und ggf. auf einem Monitor darzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Nachweisen von Raman-
20 gestreutem, fluoreszentem und/oder phosphoreszentem Sekundärlicht, insbesondere mit der beschriebenen Vorrichtung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Bereitstellen eines Raman-aktiven, fluoreszenten und/oder phosphoreszenten klaren oder trüben Mediums, ggf. mit einer Konzentration von unter 0,01 Gewichtsprozent an
Raman-aktivem, fluoreszentem und phosphoreszentem Material,

25 Einstrahlen eines Lichtstrahls, insbesondere eines parallelen im wesentlichen unfokussierten Laserstrahls, in das Raman-aktive, fluoreszente und/oder phosphoreszente klare oder trübe Medium entlang einer Strahlachse,

Nachweisen von quer, insbesondere senkrecht, zu der Strahlachse emittiertem Sekundärlicht entlang einer ausgedehnten Messstrecke entlang der Strahlachse, wobei die
30 Länge der Messstrecke erheblich größer ist als der Durchmesser des Lichtstrahls und/oder als der Durchmesser eines Lichtleiters der Sonde. Die Länge der Messstrecke beträgt z.B.

mindestens mehrere Millimeter, z.B. mindestens 5 mm oder mindestens 10 mm, vorzugsweise mindestens 20 mm oder mindestens 40 mm.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung zur Überwachung einer Strömung im Bereich einer Kläranlage, z.B. eine Überwachung des Auslaufs oder einer anderen Strömung in, zu oder von einer Kläranlage, insbesondere zur simultanen Überwachung von Nitrat, Ammonium, Phosphat, Sulfat und/oder organischen Bestandteilen in einem Teilstrom der Kläranlage oder anderer Abwässer.

Weitere Anwendungen für die Erfindung finden sich beispielsweise in den Bereichen:

- Automotive: Öl in Wasser, Scale-Inhibitoren, Detektion von Ammonium-Ionen, Nitrat-, Sulfat- und Phosphat-Ionen
- Abwasser: Trübung, Konzentration
- Getränkeindustrie: Trübung, Hefenzahl, Konzentration, Farbe
- Biotechnologie: Proteingehalt, Biomasse, Glucosekonzentration, Kontrolle, Steuerung und Endpunktbestimmung bei Fermentationsprozessen
- Chemie: Konzentrationsbestimmung, Verfolgung und Steuerung von Reaktionsverläufen, physikalische Daten wie Dichte Viskosität, Farbe (APHA, HAZEN)
- Pharma: Qualitätssicherung, Identifikation von Wirkstoffen
- Petrochemie: Wassergehalt, Oktanzahl, Farbe (ASTM)
- Nahrungsmittel: Fettgehalt in Fleisch, CIP-Überwachung, Farbe
- Textil: Farbe, Partikelkonzentration, Phasentrennung
- Trinkwasser: Chlordioxid, Ozon, Trübung, Detektion von Ammonium-Ionen, Nitrat-, Sulfat- und Phosphat-Ionen

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die Figuren näher erläutert, wobei gleiche und ähnliche Elemente teilweise mit gleichen Bezugszeichen versehen sind und die Merkmale der verschiedenen Ausführungsbeispiele miteinander kombiniert werden können.

Kurzbeschreibung der Figuren

Es zeigen:

- 30 Fig. 1 eine schematische Seitenansicht einer Küvette mit Multilichtleiter-Lateralsonde gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung,

- Fig. 2 eine schematische Darstellung eines AOTF und einer Detektoreinrichtung gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung,
- Fig. 3 eine schematische Schnittdarstellung einer Tauchsonde gemäß einer weiteren beispielhaften Ausführungsform der Erfindung,
- 5 Fig. 4 eine schematische Querschnittsdarstellung einer beispielhaften Abwandlung der Ausführungsform aus Fig. 3,
- Fig. 5 eine schematische Darstellung einer beispielhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- Fig. 6-14 schematische Querschnittsdarstellungen von beispielhaften Anordnungen von
10 Lichtleitern und Spiegeln um die Küvette bzw. Verspiegelungen der Küvette.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird ein fluides, insbesondere flüssiges oder gasförmiges Medium 10 über eine Mediumszuleitung 12 in eine Küvette 14, in diesem Beispiel eine Küvette
15 aus einem transparenten Material, z.B. aus Glas, geleitet. Das fluide Medium 10, z.B. eine Flüssigkeit oder ein Gas mit Raman-aktiven Inhaltsstoffen, z.B. im Form von Wasser aus einer Probenentnahme einer Kläranlage, fließt durch die sich längs erstreckende Küvette 14 hindurch und tritt an einem Mediumsausgang 16 wieder aus dem System aus, so dass das Medium 10 im Durchflussbetrieb durch die Küvette 14 untersucht werden kann. Die Küvette 14 hat in diesem
20 Beispiel einen (kreis-)runden Querschnitt und erstreckt sich längs entlang einer Strahlachse 18. Die Küvette 14 weist an einem ersten stirnseitigen Ende 22 ein Lichteintrittsfenster 32 auf, durch welches ein Primärlichtstrahl 42 in die Küvette 14 und damit in das Medium 10 in der Küvette 14 eingestrahlt wird. In diesem Beispiel wird der Primärlichtstrahl 42 von einem Laser als Lichtquelle 44 erzeugt und der Laserstrahl 42 wird nicht fokussiert, sondern wird als Parallelstrahl entlang
25 der Strahlachse 18 durch die Küvette 14 hindurchgestrahlt. Der parallele Primärlichtstrahl bzw. parallele Laserstrahl 42 erzeugt somit auf seinem Pfad entlang der Längsachse 18 auf einer ausgedehnten Messstrecke 46 in dem Medium 10 in der Küvette 14 gestreutes Sekundärlicht, z.B. durch Ramanstreuung. Das Raman-gestreute Sekundärlicht wird demnach entlang der ausgedehnten Messstrecke 46 entlang der Strahlachse 18 an jedem Punkt der Messstrecke 46 in
30 alle Raumrichtungen emittiert.

Durch ein Austrittsfenster 34 an einem dem ersten Ende 22 gegenüberliegenden zweiten Ende 24 der Küvette 14 tritt der Primärlichtstrahl 42 wieder aus der Küvette 14 aus und kann in

einer Lichtfalle 36, welche in diesem Beispiel koaxial zu dem Primärlichtstrahl 42 angeordnet ist, absorbiert werden. Der Primärlichtstrahl 42 durchstrahlt also die Küvette 14 vom Eintrittsfenster 22 bis zum Austrittsfenster 24 und erzeugt entlang der längs ausgedehnten Messstrecke 46 Sekundärlicht, z.B. durch Ramanstreuung, welches an jedem Punkt der Messstrecke 46 entlang der Strahlachse 18 innerhalb der Küvette mit einer bestimmten Winkelcharakteristik in alle Raumwinkel emittiert wird. An die Küvette 14, welche im vorliegenden Beispiel durch ein transparentes Rohr gebildet wird, ist lateral eine Sondenanordnung 50 in Form einer Multilichtleiter-Lateralsonde angesetzt. Die Multilichtleiter-Lateralsonde 50 umfasst eine Vielzahl von Lichtleitern 52, in diesem Beispiel 51 Lichtleiter 52, welche in einer Reihe entlang der Küvette 14 bzw. entlang der Strahlachse 18 angeordnet sind. Die einzelnen Lichtleiter 52 erstrecken sich dabei im Bereich des Sondenkopfs 51 quer, im vorliegendem Beispiel senkrecht, zur Strahlachse 18, und bilden nebeneinander angeordnet eine längliche Batterie bzw. Reihenanordnung 56, wobei sich die Reihe oder Reihenanordnung 56 als Ganzes wiederum längs entlang der Küvette 14 bzw. entlang der Strahlachse 18 erstreckt. Mit anderen Worten umfasst der Sondenkopf 51 eine Anordnung 56 aus nebeneinander aneinandergereihten, insbesondere großflächigen, Lichtleitern 52, z.B. optischen Fasern.

Jeder Lichtleiter 52 umfasst am Sensorkopf oder Sondenkopf 51 eine Lichteintrittsspitze 54, welche in Kontakt mit der transparenten Seitenwand 15 in Form einer Ringwandung der Küvette 14 steht oder in unmittelbarer Nähe zu dieser angeordnet ist, um denjenigen Anteil des Sekundärlichts aus der Küvette 14 zu empfangen, welcher quer zu der Strahlachse 18 aus dem Medium 10 emittiert wird. Aufgrund der Vielzahl der entlang der Messstrecke 46 angeordneten Lichtleiter 52 in der Reihenanordnung 56 kann eine relativ große Menge an Sekundärlicht mit der Multilichtleiter-Lateralsonde 50 empfangen werden. Im vorliegenden Beispiel sind die Lichtleiter 52 als handelsübliche optische Fasern, z.B. Kunststofffasern mit einem Durchmesser von etwa 1 mm ausgebildet.

Mit anderen Worten wird im Rahmen der hier vorgestellten Erfindung eine spezielle Multilichtleiter-Anordnung aus parallel nebeneinander angeordneten Lichtleitern 52, nämlich in Form einer Reihenanordnung 56 zum Empfangen und Sammeln des Sekundärlichtes verwendet, um eine höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber der Verwendung von nur einer oder einiger weniger optischer Fasern zu erzielen, die lediglich ein kleines im Wesentlichen punktförmiges Probenvolumen erfassen. Dabei wird das fluide Medium 10 als Probe oder ein anderer Anteil eines Produkts durch die Küvette 14 gepumpt oder geleitet, wobei die Küvette 14 ein längliches

Probengefäß darstellt. Das mittels der erfindungsgemäßen Sondenordnung bzw. Sonde 50 erfassbare Probenvolumen erstreckt sich demnach über die längs ausgedehnte Messstrecke 46 längs entlang der Strahlachse 18.

5 In dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel hat die Küvette 14 transparente Wände, es ist jedoch auch denkbar, die Küvette seitlich aufzuschlitzen und die Reihenanzordnung 56 aus Lichtleitern 52 in die Seitenwand bzw. Ringwandung 15 der Küvette zu integrieren und abzudichten, so dass die Lichteintrittsspitzen 54 sich unmittelbar in dem Medium 10 in der Küvette 14 befinden (vgl. auch Fig. 10-14).

Verwendet man, wie vorstehend beispielhaft vorgeschlagen wird, einen Laserstrahl als
10 Primärlichtstrahl 42, der durch das Medium 10 geleitet wird, so kann dieser gemäß den üblichen Eigenschaften von Laserstrahlen parallel, also mit einem geringen Aperturwinkel, in das Medium 10 eingestrahlt werden. Selbst einfache Laserpointer lassen sich dergestalt auf relativ weite Strecken nahezu parallel abbilden und können als Primärlichtquelle für den parallelen, insbesondere unfokussierten Primärlichtstrahl 42 geeignet sein. Wie bereits ausgeführt, entsteht
15 längs entlang des Laserstrahls 42 durch die mit dem Medium 10 gefüllte bzw. im vorliegenden Beispiel durchflossene Volumeneinheit in der Küvette 14 oder in dem Behältnis auf dem gesamten Lichtweg Raman-Strahlung. Bisher bekannte Messsonden detektieren typischerweise lediglich ein bestimmtes kleines Volumenelement direkt vor einer Sondenspitze. Bei dem Ausführungsbeispiel gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun die Reihenanzordnung 56 aus
20 einer Vielzahl von Lichtleitern 52 seitlich, z.B. unter 90° , oder einem anderen geeigneten Winkel positioniert, so dass die Vielzahl der Lichtleiter 52 in ihrer Gesamtheit eine großflächige Sondenanzordnung in Form einer Multilichtleiter-Lateralsonde 50 bilden, dergestalt, dass der Primärlichtstrahl an der sich längs entlang der Strahlachse 18 über die Messstrecke 46 erstreckenden Lichteintrittsfläche der Multilichtleiter-Lateralsonde 50 vorbeileuchtet. So dringt das gestreute Sekundärlicht, z.B. Ramanlicht, welches entlang der längs ausgedehnten Messstrecke
25 46 in alle Raumwinkel gestreut wird, in alle Lichtleiter 52 ein.

Somit kann mit der vorgestellten großflächigen bzw. großvolumigen Fasersonde 50 aus der Reihenanzordnung 56 aus einer Vielzahl von Lichtleitern 52 die Lichtmenge des gesammelten zu detektierenden Sekundärlichts, z.B. Raman-Lichts, mittels der verwendeten Vielzahl von
30 Lichtleitern 52 multipliziert werden.

Oben rechts in Fig. 1 befindet sich eine schematische Darstellung eines Querschnittswandlers 60. Der Querschnittswandler 60 besteht aus den Lichtleitern 52, welche an

ihren sondenseitigen Lichteintrittsspitzen 54 die längliche Reihenanzordnung 56 des Sondenkopfes 51 bilden. Im Verlauf des Querschnittwandlers 60 werden die Lichtleiter 52 von der länglichen Reihenanzordnung 56 zu einer kompakten, im vorliegenden Beispiel im Wesentlichen kreisförmigen, Bündel-Anordnung 62 durch Umordnung der Lichtleiter 52
5 ungeformt. Der Querschnittswandler 60 besteht demnach aus einer Faser-Anordnung der Lichtleiter 52. Es ist anzumerken, dass die Darstellung des Querschnittwandlers 60 schematisch zu verstehen ist und bei Weitem nicht so viele Lichtleiter 52 wie tatsächlich vorhanden sind, in der Darstellung rechts oben in Fig. 1 auch dargestellt sind. Mit dem Querschnittswandler 60 kann nun die in ihrer Gesamtheit relativ großflächige Querschnittsfläche aller Lichtleiter 52 von der
10 länglichen Reihenanzordnung 56 auf eine kompaktere, z.B. kreisförmige, Bündel-Anordnung 62 umgeformt werden, um der Detektoreinrichtung zugeführt werden zu können. Mit anderen Worten wird der Querschnittswandler 60 von dem Bündel von Lichtleitern 52 gebildet, wobei das Bündel von einer sondenseitigen Reihenanzordnung 56 zu einer detektorseitig kompakteren Bündel-Anordnung 62 umgeformt wird.

15 Bezugnehmend auf Fig. 2 wird das mit der Sonde bzw. Sondenanzordnung 50 gesammelte Sekundärlicht an detektorseitigen Lichtaustrittsenden 64 aus den Lichtleitern 52 ausgekoppelt und auf ein großflächiges durchstimmbares Filter 68, in diesem Beispiel ein akustooptisch durchstimmbares Filter (AOTF) 68, gerichtet. Zwischen dem Querschnittswandler 60 und dem AOTF 68 können noch ein oder mehrere strahlformende Elemente, z.B. eine Linse 66 zur
20 Fokussierung, angeordnet sein. Das durchstimmbare Filter 68 dispersiert nun das Sekundärlicht, so dass mittels Durchstimmung des Filters 68 das Sekundärlichtspektrum mit einem Detektor 72 einer Detektoreinrichtung 70 aufgenommen werden kann. Bei dem Detektor 72 handelt es sich im vorliegenden Beispiel um einen sogenannten customized Photomultiplier (CPM), welcher einen Strahl erster Ordnung 82 aus dem AOTF 68 detektiert. Der Strahl nullter Ordnung 84 kann von
25 einem Detektor 74 und der andere Strahl erster Ordnung 86 von einem Detektor 76 nachgewiesen werden, was jedoch optional ist. Ferner können weitere optische Elemente, wie z.B. refraktive Elemente oder Blocking Filter eingebaut werden, falls dies z.B. zur Primärlichtunterdrückung sinnvoll oder erwünscht ist.

30 In vorteilhafter Weise kann also ein großflächiger Nachweisdetektor 72 verwendet werden, welcher nicht durch die kleinen Eintrittsöffnungen von Spektrometern beschränkt ist. Im vorliegenden Beispiel sind die in der Reihenanzordnung 56 positionierten Lichtleiter 52 bzw. optischen Fasern 52 der Sonde 50 entlang der ausgedehnten Messstrecke 46 angeordnet und

werden am detektorseitigen Ende 64 in einer kompakten Bündel-Anordnung 62, z.B. kreisförmig oder oval, auf das durchstimmbare Filter 68, z.B. ein AOTF oder ein anderweitig durchstimmbares Filter geleitet, um dann auf der großen Nachweisfläche des customized Photomultipliers 72 nachgewiesen zu werden, wodurch eine Steigerung der

5 Nachweisempfindlichkeit erzielt werden kann. Vorliegend ist es möglich, Kunststofffasern als Lichtleiter 52 einzusetzen, z.B. mit einem Durchmesser in der Größenordnung von bis zu 1 mm oder mehr. Solche handelsüblichen Kunststofffasern können in der beschriebenen Reihenanordnung 56 positioniert werden, z.B. wie vorliegend dargestellt, 51 Stück oder mehr oder weniger. Damit wird ein Sondenkopf 51 mit einer Sondereintrittsfläche mit einer Länge von

10 etwa 51 mm und einer Breite von etwa 1 mm geschaffen, wobei die Zwischenräume zwischen den kreisrunden Fasern in dieser Betrachtung der Einfachheit halber vernachlässigt sind. Diese Reihenanordnung 56 aus z.B. 51 Fasern werden dann zu einem Bündel 62, z.B. einem kreisrunden oder ovalen Bündel umgeformt und das aus der detektorseitigen Licht-Austrittsfläche des Querschnittswandlers 60 austretende Licht wird über die Linse 66 parallelisiert und

15 durchdringt nachfolgend das AOTF 68.

Das AOTF 68 wird also vorzugsweise, aufgrund der Kantensteilheit der Filterung, parallel durchleuchtet und erhält damit eine hohe Güte der Selektivität. Das AOTF 68 selektiert die einzelnen Raman-Wellenlängen aus dem gesammelten Sekundärlicht. Nachfolgend ist der customized Photomultiplier 72 positioniert, welcher als Einzelphotonendetektor mit extrem hoher

20 Nachweisempfindlichkeit das spektralaufgelöste Sekundärlicht detektiert.

Durch diese Anordnung kann eine Querschnittsfläche der Sonde 50 bzw. der Summe der Lichtleiter 52 im genannten Beispiel von etwa 40 mm² erreicht werden. Es sind jedoch durch Anpassung der Anzahl von Lichtleitern 52 bzw. des Durchmessers auch kleinere oder größere Querschnittsflächen, z.B. bis zu 70 mm², 100 mm² oder sogar mehr erreichbar.

25 Zusammenfassend weist die Detektoreinrichtung 70 demnach das Sekundärlicht mit hoher Nachweisempfindlichkeit nach. Da praktisch jeder einzelne Lichtleiter 52 bzw. jede Faser 52 wie ein eigenes Nachweissystem funktioniert, wird durch die Verwendung einer großen Anzahl von n_L Lichtleitern 52 (in diesem Fall $n_L = 51$), die Lichtmenge n_L -facht. In einigen Fällen kann sich daraus also eine n_L -fach höhere Nachweisempfindlichkeit ergeben oder eine eben noch

30 höhere Nachweisempfindlichkeit bei Verwendung einer noch größeren Zahl n_L von Lichtleitern oder noch größeren Durchmessern von Lichtleitern 52. In anderen Fällen, so z.B., wenn Fluoreszenz mit auftritt, kann über Fehlerfortpflanzung berechnet werden, welche tatsächlichen

Erhöhungen der Nachweisgrenzen sich ergeben. Der Effekt basiert auf der geringen Absorption des Lichtstrahls, vor allem in klaren Medien, im Bereich der Ramanspektroskopie. Dadurch werden, wie hier, sehr lange Lichtwege und damit eine sehr lange Messstrecke 46 möglich. Dieser Vorteil kommt besonders zum Tragen, wenn wie hier ein großflächiges durchstimmbares Filter 68, z.B. ein AOTF, eingesetzt wird und ein großflächiger, sehr empfindlicher Detektor zur Verfügung steht, wie im vorliegenden Beispiel ein customized Photomultiplier 72. Die Verwendung eines großflächigen AOTF 68 und eines customized Photomultiplier 72 ist zwar im Rahmen des vorliegenden Ausführungsbeispiels besonders vorteilhaft, im Rahmen der Erfindung in ihrer Allgemeinheit aber optional. Als Photomultiplier kommen z.B. MPPC-Module der C13366-Serie, der Photonenzählkopf H12775 oder Photonenzählköpfe der H7421-Serie von Hamamatsu (vgl. www.hamamatsu.com) oder Customized-Photon-Multiplier-Modul-Köpfe der Serien PV-HM 9XZ / 13XZ / 19XZ in Betracht.

Bezugnehmend auf Fig. 3 und 4 kann die Sonde 50 auch als Immersions- oder Tauchsonde ausgebildet sein. In diesem Fall befindet sich das Medium 10 in einem offenen Gefäß 114 und die Sonde 50 bzw. der Sondenkopf 51 wird mit den Lichteintrittsspitzen 54 in das Medium 10 eingetaucht. Der Primärlichtstrahl 42 wird in dem Beispiel aus dem Laser 44 in das Medium 10 eingestrahlt und mit einem Eintrittsspiegel 122 auf die Strahlachse 18 gespiegelt. Der Abschnitt des Primärlichtstrahls 42, welcher durch das Medium 10 hindurchgestrahlt wird, durchläuft also ebenfalls eine ausgedehnte Messstrecke 46 mit einer Länge von in diesem Beispiel mehreren Zentimetern. Auch diese Sonde 50, die in Form einer Tauchsonde ausgebildet ist, weist eine Reihenanzordnung 56 aus einer Vielzahl von Lichtleitern 52 auf, von denen hier schematisch 15 Stück dargestellt sind. Es ist dem Fachmann ersichtlich, dass es auch eine größere oder kleinere Anzahl von am Sondenkopf 51 nebeneinander angeordneten Lichtleitern 52 in der Reihenanzordnung 56 sein können. Der Primärlichtstrahl 42 wird über einen Austrittsspiegel 124 wieder nach oben gespiegelt, um in der Lichtfalle 36 absorbiert zu werden. Auch in diesem Beispiel detektiert die Multilichtleiter-Lateralsonde 50 mit der entlang der Strahlachse 18 angeordneten Batterie oder Reihenanzordnung 56 aus sich am Sondenkopf 51 quer zur Strahlachse 18 erstreckenden Lichtleitern 52 entlang der ausgedehnten Messstrecke 46 das quer zur Strahlachse 18 emittierte Sekundärlicht.

Bezugnehmend auf Fig. 4 ist eine Abwandlung der Tauchsonde aus Fig. 3 dargestellt, bei welcher intermittierend zwischen einer Mehrzahl von Lichtleitern 52 Signalkorrektur-Lichtleiter 53 angeordnet sind. Durch die intermittierende Anordnung der zusätzlichen Signalkorrektur-

Lichtleiter 53 in bestimmten Abständen entlang der Strahlachse 18 kann die Trübung des Mediums 10, bzw. die Absorption in dem Medium 10 bestimmt werden und damit eine Signalkorrektur der Raman-Messung durchgeführt werden. Dies ist insbesondere bei trüben Medien vorteilhaft, wenn entlang der längs ausgedehnten Messstrecke 46 mit einer signifikanten Absorption des Primärlichtstrahls gerechnet werden muss. Kommt es zu einer solchen signifikanten Absorption des Primärlichtstrahls 42, fällt auch das Raman-Signal entlang der Messstrecke 46 ab, so dass die Lichtleiter 52, die weiter vom Lichteintrittsfenster 32 bzw. vom Eintrittsspiegel 122 entfernt sind, auch ein schwächeres Ramansignal detektieren. Dieser Effekt kann mittels der Signalkorrektur-Lichtleiter 53 in Form einer Signalkorrektur korrigiert werden.

5
10 Bezugnehmend auf Fig. 5 ist eine schematische Darstellung der Vorrichtung von der Sonde 50 bis zur Detektoreinrichtung 70 dargestellt. Die Vorrichtung 1 kann eine Auswerteeinrichtung 130, z.B. in Form eines Computers, enthalten, welche die von der Detektoreinrichtung 70 detektierten Signale auswertet und ggf. daraus Raman-Spektren erzeugt und/oder ggf. Signalkorrekturen vornimmt oder sonstige Berechnungen oder weitere Verarbeitungsschritte durchführt.

15 Bezugnehmend auf die Fig. 6-14 sind schematisch weitere Ausführungsbeispiele dargestellt, mit denen die Nachweiseffizienz der Multilichtleiter-Lateralsonde 50 weiter vergrößert werden kann. Die Fig. 6-14 zeigen dabei schematische Querschnitte durch die Sonde 50 in Zusammenarbeit mit der Küvette 14 aus Fig. 1.

20 Fig. 6 zeigt eine einzelne Reihenanzahl 56 aus einer Vielzahl von Lichtleitern 52. Bezugnehmend auf die Fig. 7-9 können aber auch mehrere Reihenanzahlungen 56a-56d entlang dem Umfang der Küvette 14 um die Küvette 14 herum angeordnet werden. So zeigt die Fig. 7 zwei Reihenanzahlungen 56a, 56b, die Fig. 8 drei Reihenanzahlungen 56a-56c und die Fig. 9 vier Reihenanzahlungen 56a-56d, welche z.B. sternförmig um die Küvette 14 herum angeordnet sind. Dabei enthält jede Reihenanzahlung 56a, 56b, 56c und/oder 56d wiederum eine Vielzahl von längs entlang der Messstrecke 46 bzw. entlang der Strahlachse 18 nebeneinander angeordneten Lichtleitern 52, was in der schematischen Darstellung der Einfachheit halber nicht dargestellt ist. Die Fig. 9 repräsentiert demnach vier Reihenanzahlungen 56a-56d oder Batterien an Lichtleitern 52 mit jeweils z.B. 51 Lichtleitern in einer sternförmigen Anordnung um die Küvette 14 herum, so dass insgesamt 204 Lichtleiter in den mehreren Reihenanzahlungen 56a-56d vorhanden sind, was die Nachweiseffizienz gegenüber der Anordnung in Fig. 6 nochmals vervierfacht.

25
30

Die Fig. 10-14 zeigen schematische Darstellungen von weiteren Ausführungsbeispielen, mit welchen die Nachweiseffizienz weiter erhöht werden kann. Diese Beispiele umfassen jeweils eine Reihenanzahl 56 aus einer Vielzahl von Lichtleitern 52, wie z.B. in Fig. 1 und Fig. 6 dargestellt. Bei den Ausführungsformen der Fig. 10-14 hat die Küvette 14 an ihrer Seitenwand bzw. Ringwandung 15 eine sich längs entlang der Messstrecke 46 bzw. der Strahlachse 18 erstreckende Öffnung 132 in Form eines Schlitzes und die Lichtleiter 52 dringen durch den Schlitz durch die Seitenwand bzw. Ringwandung 15 ins Innere 134 der Küvette 14 und damit in das Medium 10 ein, so dass die Lichteintrittsspitzen 54 sich im Inneren 134 der Küvette 14 und damit unmittelbar in dem Medium 10 befinden.

10 Bezugnehmend auf Fig. 10 ist die Seitenwand bzw. Ringwandung 15 der Küvette 14 mit einer Verspiegelung 142 versehen, welche das in verschiedene Radialwinkel bzw. Azimutwinkel emittierte Sekundärlicht zumindest teilweise auf die Lichteintrittsspitzen 54 der Lichtleiter 52 zurückwirft. Damit kann die Nachweiseffizienz weiter erhöht werden.

15 Bezugnehmend auf Fig. 11 kann die Verspiegelung 142 auch nur einen Teil des Umfangs der Küvette 14 betreffen.

Bezugnehmend auf Fig. 12 kann die Küvette 14 auch von einem zylinderförmigen Hohlspiegel 144 umgeben sein, welcher wie die Verspiegelung 142 an den Stellen, an denen das Licht in die Lichtleiter 52 ausgekoppelt wird, ausgespart ist.

20 Bezugnehmend auf Fig. 13 kann die Küvette 14 auch mit einer Innenverspiegelung 146 versehen sein.

Bezugnehmend auf Fig. 14 kann der Spiegel 148 im Querschnitt eine elliptische Form aufweisen, wobei die Strahlachse des Primärlichtstrahls 42 einerseits und die Lichteintrittsspitzen 54 andererseits jeweils in den beiden Brennpunkten der Ellipse angeordnet sind. Dadurch kann das entlang der Strahlachse 18 emittierte Sekundärlicht besonderes effizient auf die Lichteintrittsspitzen 54 fokussiert werden, um eine hohe Nachweiseffizienz zu erzielen.

25 Mit den schematisch dargestellten Verspiegelungen oder Spiegeln kann der Nachweiseffekt demnach noch weiter verstärkt werden, da Sekundärlicht, welches in andere Azimutwinkel gestreut wird zusätzlich, ggf. sogar größtenteils, auf die Lichteintrittsspitzen 54 der Lichtleiter 52 abgebildet wird.

30 Zusätzlich oder alternativ zu einer Absenkung der Nachweisgrenze kann auch die Primärlichtleistung verringert werden, d.h. es können z.B. schwache Laser verwendet werden. Bisher kamen bei Raman-Anwendungen typischerweise Laser mit einer Leistung von z.B.

300 mW zum Einsatz. Durch die erfindungsgemäße Steigerung der Nachweiseffizienz kann es möglich werden, einen Laser 44 oder eine andere Primärlichtquelle mit einer Leistung von z.B. einem Milliwatt einzusetzen. Dies führt zum Schutz des Nutzers und zum leichteren Einsatz der Vorrichtung, z.B. im medizinischen Bereich, oder allen Bereichen, bei denen Menschen in die
5 Nähe des Primärlichts bzw. der Sonde 50 kommen.

Eine interessante Anwendung der Erfindung liegt in der Überwachung von Teilströmen von Kläranlagen. Hier sind Reste von Nitrat, Ammonium, Phosphat und Sulfat zu sehen. Um die Umwelt, insbesondere Flüsse und Bäche vor Fehlsteuerungen und Betriebsstörungen der Kläranlage zu schützen kann es vorteilhaft sein, eine Vorrichtung gemäß der hier vorgestellten
10 Erfindung am Auslauf oder einer anderen Stelle einer Kläranlage zu installieren. Die Vorrichtung kann dabei sekundärlichtsspektrumsseitig auf das Ramanspektrum der vier genannten Salze vorkonfiguriert werden, so dass die vier genannten Salze mit ihrem eigenen Spektralbereich von der Vorrichtung unterschieden und damit gleichzeitig mittels des jeweiligen Ramanspektrums überwacht werden können. Es können demnach simultan die Stoffe Nitrat, Ammonium,
15 Phosphat, Sulfat und Organik online optisch gemessen und kontinuierliche Messwerte ausgegeben werden. Auch die simultane Detektion von bis 8 Analyten erscheint möglich. Entgegen der Erwartung, dass optische Messgeräte im harten Kläranlagenbetrieb anfällig sein könnten, ist ein kontinuierliches Monitoring mit z.B. nur zwei Wartungseingriffen pro Jahr denkbar.

20 Die Sonde 50 kann gemäß IP67 ausgeführt sein.

Vergleicht man die hier vorgeschlagene Vorrichtung mit einem handelsüblichen Raman-Spektrometer bzw. Raman-Photometer mit fokussierenden Sonden bzw. konventionellen Rückstreusonden, so sind diese stark anfällig für dämpfende Prozesse im Medium und verlieren schnell an Sensibilität und erfassen nur kleinste Proben voluminar. Eine konventionelle Sonde
25 hat eine Nachweisfläche von größenordnungsmäßig $0,2 \text{ mm}^2$. Verwendet man bei der vorliegenden Erfindung vier Reihenanordnungen (vgl. Fig. 9) mit jeweils 300 Lichtleitern 52 mit einem Durchmesser von jeweils $400 \text{ }\mu\text{m}$, ergibt sich eine Nachweisfläche von etwa 150 mm^2 . Damit ist theoretisch eine Steigerung der Nachweiseffizienz gegenüber der sogenannten „Blümchensonde“ um einen Faktor von etwa 800 möglich.

30 Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit gegenüber einem konventionellen Raman-Spektrometersystem ist abhängig von der Detektorfläche bzw. im konventionellen System von der Größe des Detektoreingangsspalt. Gegenüber einem typischen konventionellen

Spektrometer mit einem Eingangsspalt von z.B. 600 μm ist eine Steigerung der Nachweiseffizienz ebenfalls um einen Faktor von mehreren Hundert oder mehr möglich. Größere Detektorflächen und damit einhergehende, noch höhere Sensitivitätssteigerungen sind technisch realisierbar.

5 Gegebenenfalls kann die Vorrichtung sogar so empfindlich ausgestaltet sein, dass auch Anti-Stokes-Linien nachgewiesen werden können.

Zusammenfassend sind die Vorteile der vorliegenden Erfindung eine hohe Nachweisempfindlichkeit, ein einfacher Aufbau, geringe Kosten und/oder eine geringe Laserleistung und damit geringere Sicherheitsanforderungen. Durch die Verwendung einer großen Detektionsfläche kann das Messvolumen zu einem großen Teil auf den Detektor
10 abgebildet werden.

In vorteilhafter Weise kann ggf. sogar eine EX-Zulassung der Vorrichtung erreicht werden, insbesondere wenn der Primärlichtstrahl nicht zusätzlich fokussiert wird und in der Primärlichtfalle 36 absorbiert wird. Als Laser kommen z.B. Laser der Serien LBN-L50 oder LBD-
15 L50 von Tippkemper / Matrix elektronik AG in Betracht (vgl. www.tippkemper-matrix.com).

Ferner kann der Detektor 72 zur Signalerfassung für das Raman-gestreute Sekundärlicht durch weitere Detektoren, z.B. bei zusätzliche Transmissions- bzw. Absorptionsmessungen ergänzt werden.

Auch Spiegel oder der Einsatz von innenverspiegelten Hohlleitern als Küvette 14, wie
20 dies in Fig. 10-14 schematisch dargestellt ist, können weiter zur Effizienzsteigerung beitragen.

Gegebenenfalls kann durch den Einsatz eines hyperspektralen Filters zusätzlich die Ortsinformation und damit die Information eines Lichtleiters 52 auch einzeln detektiert werden. Hierbei kann auch ein Multiplexing-Betrieb vorgesehen sein.

Ferner können durchstimmbare Laser oder RGB-Laser zur Mehrwellenlängenanregung
25 verwendet werden. Auch der Einsatz mehrerer Laserdioden als Backup in einem Laser oder ein gegenüberliegender Laser, der als Backup oder als weitere Primärlichtanregung dient, sind grundsätzlich möglich.

Zusammenfassend wird im Rahmen der hier vorgestellten Ausführungsbeispiele ein quer zur Einstrahlrichtung länglich ausgedehnter Sensorkopf als Reihenanordnung der optischen
30 Fasern, mit anderen Worten eine Anordnung aus in Reihe positionierten Faser-Sensoren, insbesondere mit einem CPM verwendet. Damit ist eine höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber den bisher bekannten Raman-Messgeräten zu erwarten. Eine Probe des zu

messenden Fluids wird insbesondere durch ein geeignetes Probengefäß, z.B. eine Mess-Küvette 14 geleitet, welche z.B. über transparente Wände 15 verfügt. Der Sondenkopf 51 kann auch in die Küvetten-Wand 15 integriert oder als Immersionssonde ausgebildet sein.

5 Verwendet man einen Laserstrahl 42, der in das Medium 10 geleitet wird, so kann man diesen gemäß den üblichen Eigenschaften von Laser-Strahlen parallel, d.h. mit einem geringen Apertur-Winkel in die Probe einstrahlen. Selbst einfache Laser 44 lassen sich auf weite Strecken nahezu parallel abbilden. Schickt man den Laserstrahl längs durch das Medium 10 als ein Raman-aktives Probenvolumen, so entsteht auf dem gesamten Weg Raman-Strahlung, welche entlang einer gewissen Länge 46 entlang der Strahlachse 18 gesammelt und ausgewertet wird.

10 Es ist für den Fachmann ersichtlich, dass die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen beispielhaft zu verstehen sind und die Erfindung nicht auf diese beschränkt ist, sondern in vielfältiger Weise variiert werden kann, ohne den Schutzbereich der Ansprüche zu verlassen. Ferner ist ersichtlich, dass die Merkmale unabhängig davon, ob sie in der Beschreibung, den Ansprüchen, den Figuren oder anderweitig offenbart sind, auch einzeln
15 wesentliche Bestandteile der Erfindung definieren, selbst wenn sie zusammen mit anderen Merkmalen gemeinsam beschrieben sind.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung (1) zur Messung von insbesondere in trüben oder klaren Medien (10) gestreutem Sekundärlicht, umfassend:
 - 5 eine Lichtquelle (44) zur Erzeugung eines Primärlichtstrahls (42) zum Einstrahlen in das zu untersuchende Medium (10) entlang einer Strahlachse (18) des Primärlichtstrahls (42), um mit dem Primärlichtstrahl (42) entlang der Strahlachse (18) Lichtstreuung in dem Medium (10), insbesondere Ramanstreuung, Fluoreszenz und/oder Phosphoreszenz, anzuregen, so dass das Medium (10) aufgrund der Lichtstreuung entlang der Strahlachse
10 (18) Sekundärlicht in einem Sekundärlicht-Spektrum emittiert,
 - eine Sondenordnung (50) zum Empfangen und Weiterleiten des entlang der Strahlachse (18) emittierten Sekundärlichtes,
 - wobei die Sondenordnung (50) eine Mehrzahl von Lichtleitern (52) umfasst,
15 welche an ihren Lichteintrittspitzen (54) quer zur Strahlachse (18) des Primärlichtstrahls (42) verlaufen und nebeneinander in Reihe (56) entlang der Strahlachse (18) angeordnet sind,
 - eine Detektoreinrichtung (70) zum Nachweis des von der Mehrzahl der Lichtleiter (52) gesammelten und der Detektoreinrichtung (70) zugeführten Sekundärlichts.
 - 20 2. Vorrichtung (1) nach Anspruch 1,
 - wobei die Lichtleiter (52) als Hohlleiter oder optische Fasern, insbesondere Kunststofffasern ausgebildet sind und/oder jeweils einen Lichtleiter-Durchmesser von mindestens 100 μm , vorzugsweise mindestens 200 μm , vorzugsweise mindestens
25 500 μm aufweisen.
 3. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 - wobei zumindest 5, vorzugsweise zumindest 10, vorzugsweise zumindest 25
Lichtleiter (52) nebeneinander in Reihe (56) entlang der Strahlachse (18) angeordnet sind.
 - 30 4. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 - wobei die Gesamtquerschnittsfläche aller Lichtleiter (52) zusammen mindestens

10 mm², vorzugsweise mindestens 20 mm², vorzugsweise mindestens 40 mm² beträgt.

5. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner umfassend
einen Querschnittswandler (60), welcher die sich linear entlang der Strahlachse
(18) erstreckende Gesamt-Lichteintrittsfläche der Lichteintrittsspitzen (54) in eine
zweidimensionale Gesamtfläche mit größerer Breite und geringerer Länge als die lineare
Gesamt-Lichteintrittsfläche umformt.
6. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu untersuchende
Medium (10) ein fluides Medium ist, ferner umfassend
eine Küvette (14) mit einem Fluideingang (12) und einem Fluidausgang (16), so
dass das zu untersuchende fluide Medium (10) durch die Küvette (14) leitbar ist und der
Primärlichtstrahl (42) durch die Küvette (14) strahlbar ist, so dass das durch die Küvette
(14) geleitete fluide Medium (10) im Durchfluss durch die Küvette (14) von dem
Primärlichtstrahl (42) durchstrahlt wird.
7. Vorrichtung (1) nach Anspruch 6,
wobei die Küvette (14) an einem ersten Ende (22) ein
Primärlichtstrahleintrittsfenster (32) und/oder an einem dem ersten Ende (22)
gegenüberliegenden zweiten Ende (24) ein Primärlichtstrahlaustrittsfenster (34) umfasst,
durch welche der Primärlichtstrahl (42) in die Küvette (14) eintreten und/oder aus der
Küvette (14) wieder austreten kann.
8. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu untersuchende
Medium (10) ein fluides Medium ist, ferner umfassend
eine Küvette (14) mit einem Fluideingang (12) und einem Fluidausgang (16), so
dass das zu untersuchende fluide Medium (10) durch die Küvette (14) leitbar ist und der
Primärlichtstrahl (42) durch die Küvette (14) strahlbar ist, so dass das durch die Küvette
(14) geleitete fluide Medium (10) im Durchfluss durch die Küvette (14) von dem
Primärlichtstrahl (42) durchstrahlt wird,
wobei die Küvette (14) eine Seitenwand (15) oder ein sich entlang der
Strahlachse (18) erstreckendes Fenster aus einem transparenten oder transluzenten

Material umfasst, so dass das Sekundärlicht durch die Seitenwand (15) bzw. das Fenster aus der Küvette (14) nach außen treten kann und wobei die Sondenanordnung (50) außerhalb an der Küvette (14) angeordnet ist, um das durch die Seitenwand (15) bzw. das Fenster austretende Sekundärlicht aufzufangen oder

5 wobei die Küvette (14) eine seitliche Öffnung (132) umfasst und die Lichtleiter (52) durch die seitliche Öffnung (132) ins Innere (134) der Küvette (14) ragen, so dass die Lichteintrittsspitzen (54) der Lichtleiter (52) sich unmittelbar in dem fluiden Medium (10) befinden, um das in dem fluiden Medium (10) erzeugte Sekundärlicht unmittelbar aufzufangen oder

10 ein Tauchgefäß (114), in welchem sich das fluide Medium (10) befindet und wobei die Sondenanordnung (50) als eine Tauchsonde ausgebildet ist, um die Lichteintrittsspitzen (54) innerhalb des Tauchgefäßes (114) in das fluide Medium (10) einzutauchen und das in dem fluiden Medium (10) erzeugte Sekundärlicht unmittelbar aufzufangen.

15

9. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 6-8,

wobei ein zylindrischer Hohlspiegel (144,148) umfasst ist, welcher entlang der Küvette (14) angeordnet ist, um das aus der Küvette (14) in verschiedene radiale Richtungen austretende Sekundärlicht auf die Lichteintrittsspitzen (54) der Lichtleiter (52) zu fokussieren oder wobei die Küvette (14) teilweise verspiegelt ist (142,146).

20

10. Vorrichtung (1) nach Anspruch 9,

wobei der zylindrische Hohlspiegel (148) oder die verspiegelte Küvette (14) quer zur Strahlachse einen elliptischen Querschnitt aufweisen und die Strahlachse (18) und/oder die Lichteintrittsspitzen (54) der Lichtleiter (52) in den Brennpunkten der Ellipse angeordnet sind.

25

11. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,

wobei die Lichtleiter (52) in mehreren Reihen (56a-56d) mit jeweils einer Mehrzahl von Lichtleitern (52) um die Strahlachse (18) herum angeordnet sind.

30

12. Vorrichtung (1) nach Anspruch 11,
wobei einige der entlang der Längsachse (18) in Reihe (56) angeordnete
Lichtleiter (53) intermittierend zur Absorptionsmessung oder Intensitätsmessung verwendet
werden.
- 5
13. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei ein wellenlängenselektives Element umfasst ist, welches das
Sekundärlichtspektrum örtlich dispergiert, so dass das Sekundärlicht mittels der
Detektoreinrichtung (70) wellenlängenselektiv nachgewiesen wird, um zumindest einen
10 Teil des Sekundärlichtspektrums abzubilden.
14. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei ein durchstimmbares Filter (68) als wellenlängenselektives Element
verwendet wird, um den zumindest einen Teil des Sekundärlichtspektrums mit der
15 Detektoreinrichtung (70) nachzuweisen.
15. Vorrichtung (1) nach Anspruch 14,
wobei das wellenlängenselektive Element ein akusto-optisch durchstimmbares
Filter (AOTF) umfasst.
- 20
16. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei die Detektoreinrichtung (70) zumindest einen Einzelphotonendetektor (72)
umfasst.
- 25
17. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei die Detektoreinrichtung (70) zumindest einen, vorzugsweise mehrere
Sekundärelektronenvervielfacher (72, 74, 76), insbesondere customized Photomultiplier
umfasst.
- 30
18. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei der Primärlichtstrahl (42) als Parallelstrahl durch das Medium (10)

gestrahlt wird.

19. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei die Lichtquelle (44) als Laser ausgebildet ist und der Laser EX-zugelassen
5 ist.
20. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei die Lichtquelle (44) als Laser ausgebildet ist und der Laser eine
Lichtleistung von maximal 1 Milliwatt aufweist.
10
21. Vorrichtung (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner umfassend
eine Auswerteeinrichtung (130), welche dazu ausgebildet ist, ein
Ramanspektrum, Fluoreszenzspektrum und/oder Phosphoreszenzspektrum des
Sekundärlichts zu erzeugen.
15
22. Verfahren zum Nachweisen von Raman-gestreutem, fluoreszentem und/oder
phosphoreszentem Sekundärlicht, insbesondere mit einer Vorrichtung (1) nach einem der
vorstehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
Bereitstellen eines Raman-aktiven, fluoreszenten und/oder phosphoreszenten
20 Mediums (10),
Einstrahlen eines Primärlichtstrahls (42) in das Raman-aktive, fluoreszente
und/oder phosphoreszente Medium (10) entlang einer Strahlachse (18),
Nachweisen von quer, insbesondere senkrecht, zu der Strahlachse (18)
emittiertem Sekundärlicht entlang einer ausgedehnten Messstrecke (46) entlang der
25 Strahlachse (18).
23. Verwendung der Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 1-21 und/oder des Verfahrens
nach Anspruch 22 zur Überwachung einer Strömung im Bereich einer Kläranlage oder
anderer Abwässer.
30

24. Verwendung nach Anspruch 23, wobei Nitrat, Ammonium, Phosphat, Sulfat und/oder organische Bestandteile im Auslauf oder an einer anderen Stelle der Kläranlage überwacht werden.

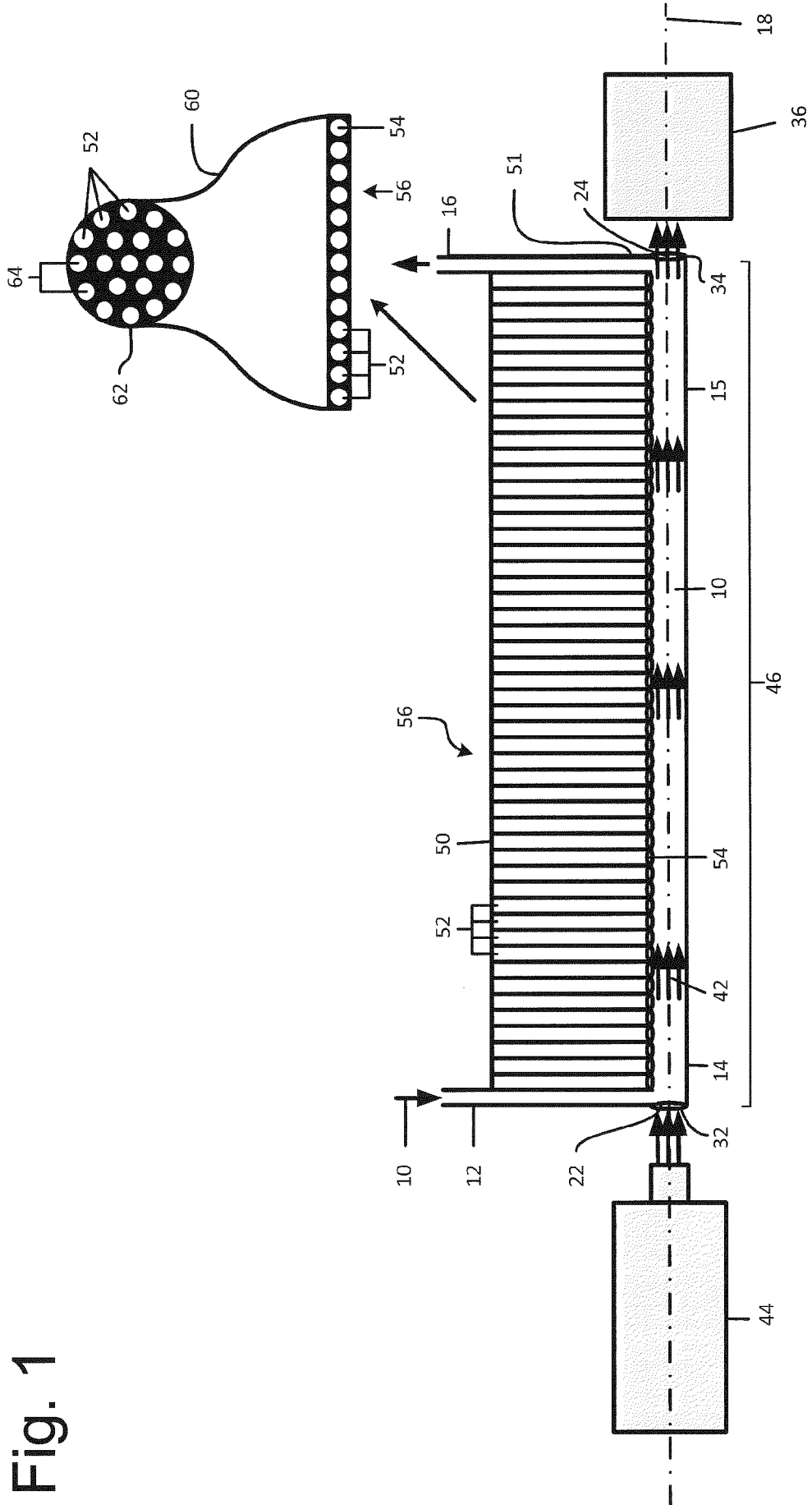


Fig. 1

Fig. 2

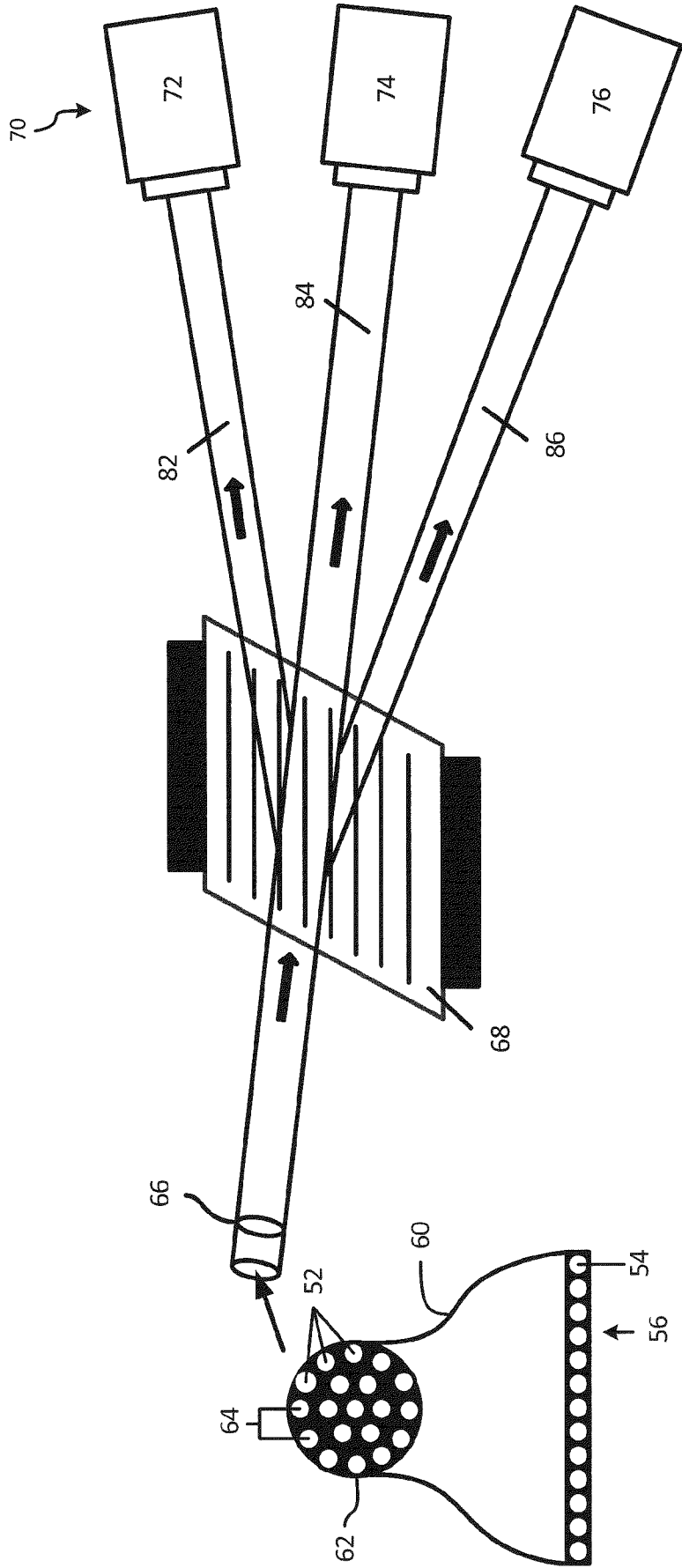


Fig. 3

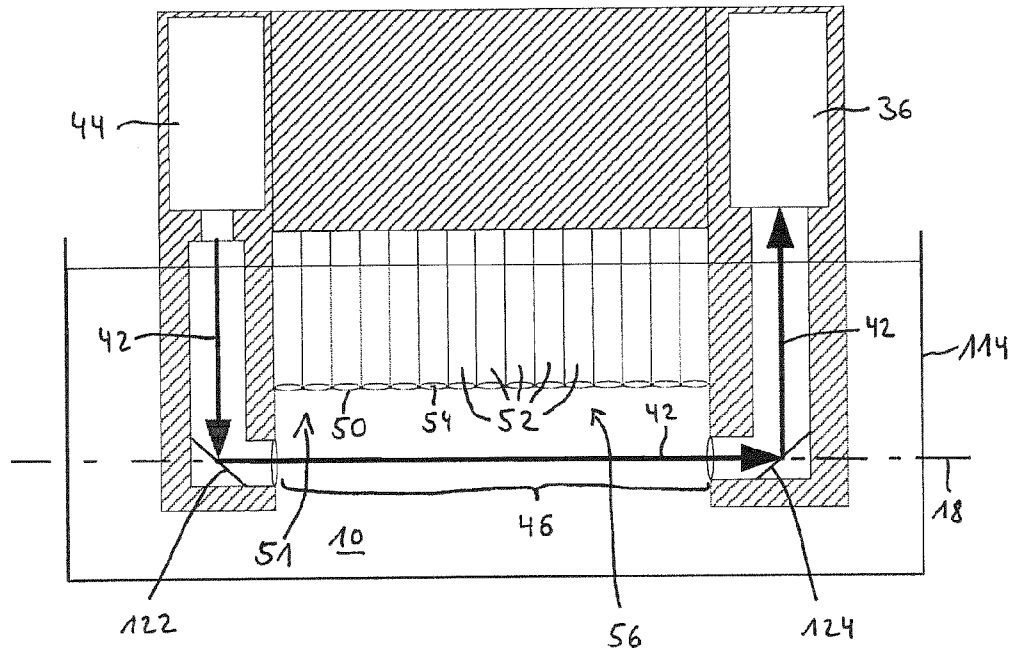
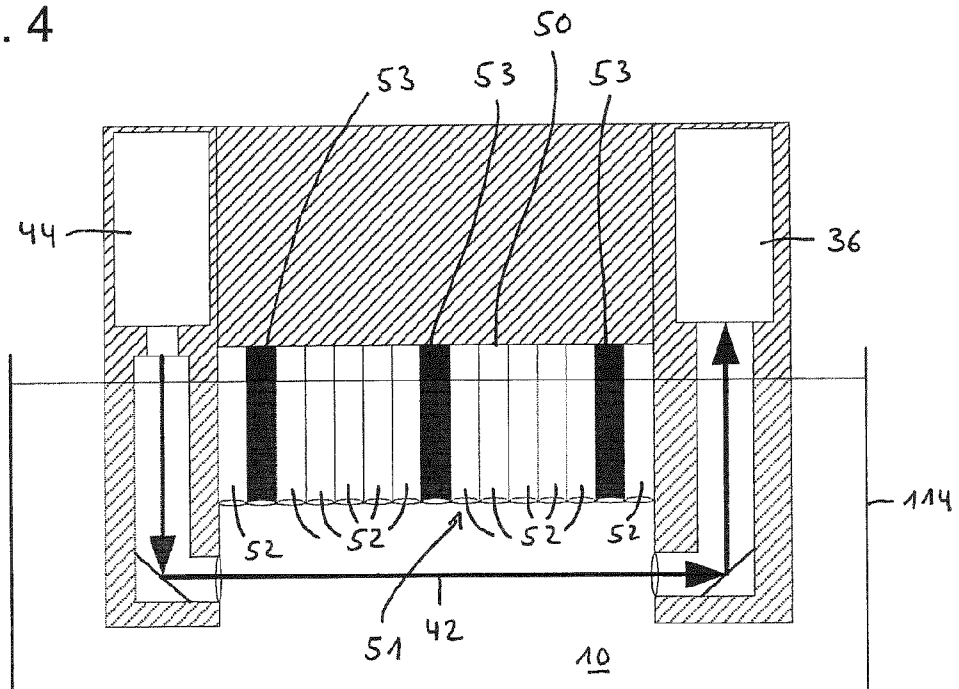


Fig. 4



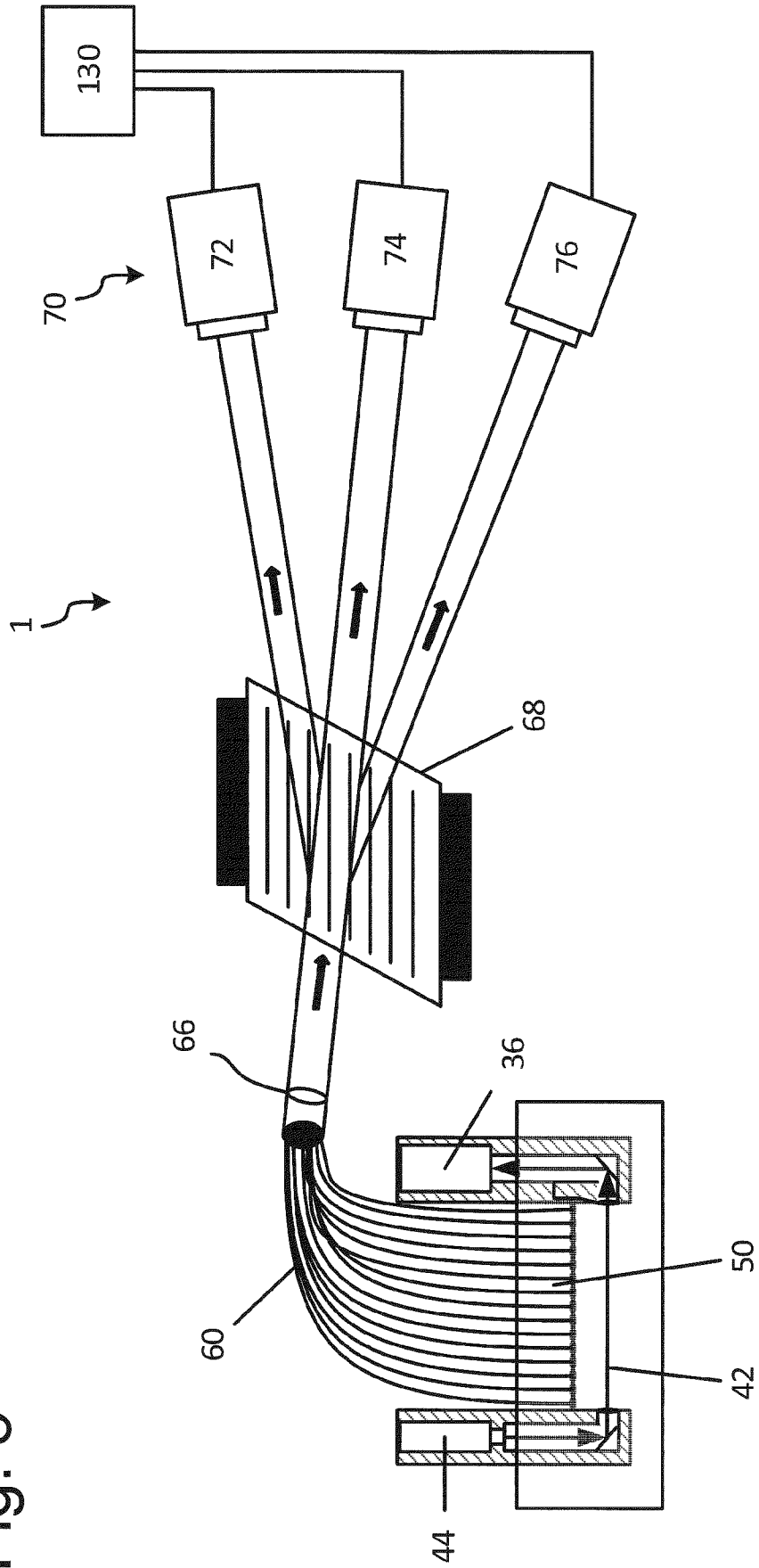


Fig. 5

Fig. 6

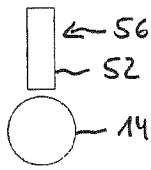


Fig. 7

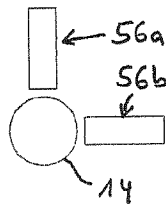


Fig. 8

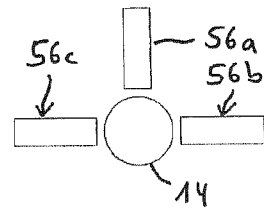


Fig. 9

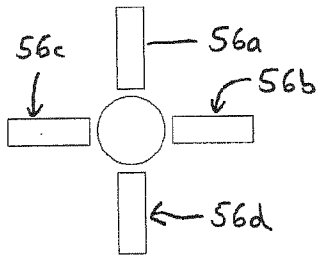


Fig. 10

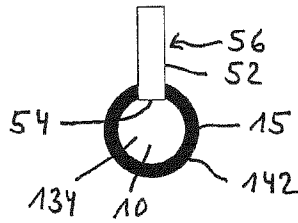


Fig. 11

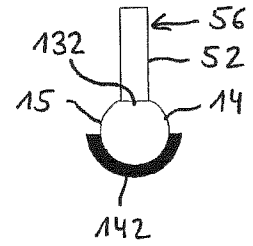


Fig. 12

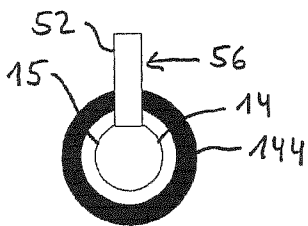


Fig. 13

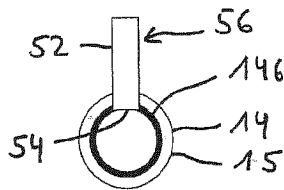
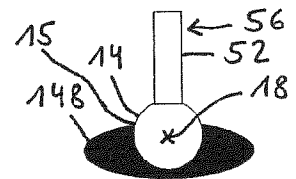


Fig. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/073582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G01N 21/65</i> (2006.01)i; <i>G01N 21/64</i> (2006.01)i; <i>G01J 3/44</i> (2006.01)i; <i>G01N 21/05</i> (2006.01)n		
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) G01N; G01J		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010111508 A1 (PILTCH MARTIN S [US]; GRAY PERRY CLAYTON [US] ET AL.) 30 September 2010 (2010-09-30)	1-5,11-13,16-22
Y	paragraphs [0016] - [0024] figures 1-3	8,14,15,23,24
X	EP 2602611 A2 (JASCO CORP [JP]) 12 June 2013 (2013-06-12) paragraphs [0072] - [0082], [0086] figures 8A, 9A, 9B, 10B, 11, 12A	1,3,6-10,22
Y	WO 2012019102 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; BARMAN ISHAN [US] ET AL.) 09 February 2012 (2012-02-09) page 25, line 32 - page 26, line 11 figure 6B	14,15
Y	US 2006176478 A1 (CLARKE RICHARD H [US] ET AL) 10 August 2006 (2006-08-10) paragraphs [0015], [0024] figure 1	8
Y	DE 202004007868 U1 (UFZ LEIPZIGHALLE GMBH [DE]) 15 July 2004 (2004-07-15) paragraphs [0001], [0021]	23,24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 14 November 2019		Date of mailing of the international search report 25 November 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Hoogen, Ricarda Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/073582

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 9513225 B2 (UNIV BAR ILAN [IL]) 06 December 2016 (2016-12-06) column 1, lines 14-28 column 3, line 38 - column 4, line 2	23,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/073582

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010111508	A1	30 September 2010	AU	2010229858	A1	22 September 2011
				CA	2756225	A1	30 September 2010
				CN	102362179	A	22 February 2012
				EP	2411800	A1	01 February 2012
				JP	2012522221	A	20 September 2012
				US	2012112069	A1	10 May 2012
				WO	2010111508	A1	30 September 2010
EP	2602611	A2	12 June 2013	EP	2602611	A2	12 June 2013
				JP	5939781	B2	22 June 2016
				JP	2013122397	A	20 June 2013
				US	2013161243	A1	27 June 2013
WO	2012019102	A2	09 February 2012	US	2012035442	A1	09 February 2012
				WO	2012019102	A2	09 February 2012
US	2006176478	A1	10 August 2006	NONE			
DE	202004007868	U1	15 July 2004	NONE			
US	9513225	B2	06 December 2016	US	2015233829	A1	20 August 2015
				WO	2013121420	A1	22 August 2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/073582

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N21/65 G01N21/64 G01J3/44
 ADD. G01N21/05

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N G01J

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/111508 A1 (PILTCH MARTIN S [US]; GRAY PERRY CLAYTON [US] ET AL.) 30. September 2010 (2010-09-30)	1-5, 11-13, 16-22
Y	Absätze [0016] - [0024] Abbildungen 1-3	8,14,15, 23,24

X	EP 2 602 611 A2 (JASCO CORP [JP]) 12. Juni 2013 (2013-06-12)	1,3, 6-10,22
	Absätze [0072] - [0082], [0086] Abbildungen 8A, 9A, 9B, 10B, 11, 12A	

Y	WO 2012/019102 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; BARMAN ISHAN [US] ET AL.) 9. Februar 2012 (2012-02-09)	14,15
	Seite 25, Zeile 32 - Seite 26, Zeile 11 Abbildung 6B	

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. November 2019	25/11/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hoogen, Ricarda

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2006/176478 A1 (CLARKE RICHARD H [US] ET AL) 10. August 2006 (2006-08-10) Absätze [0015], [0024] Abbildung 1 -----	8
Y	DE 20 2004 007868 U1 (UFZ LEIPZIGHALLE GMBH [DE]) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Absätze [0001], [0021] -----	23,24
Y	US 9 513 225 B2 (UNIV BAR ILAN [IL]) 6. Dezember 2016 (2016-12-06) Spalte 1, Zeilen 14-28 Spalte 3, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 2 -----	23,24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/073582

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010111508 A1	30-09-2010	AU 2010229858 A1	22-09-2011
		CA 2756225 A1	30-09-2010
		CN 102362179 A	22-02-2012
		EP 2411800 A1	01-02-2012
		JP 2012522221 A	20-09-2012
		US 2012112069 A1	10-05-2012
		WO 2010111508 A1	30-09-2010

EP 2602611 A2	12-06-2013	EP 2602611 A2	12-06-2013
		JP 5939781 B2	22-06-2016
		JP 2013122397 A	20-06-2013
		US 2013161243 A1	27-06-2013

WO 2012019102 A2	09-02-2012	US 2012035442 A1	09-02-2012
		WO 2012019102 A2	09-02-2012

US 2006176478 A1	10-08-2006	KEINE	

DE 202004007868 U1	15-07-2004	KEINE	

US 9513225 B2	06-12-2016	US 2015233829 A1	20-08-2015
		WO 2013121420 A1	22-08-2013
