



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 28 653 B4 2006.04.27**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 28 653.4**
 (22) Anmeldetag: **09.06.2000**
 (43) Offenlegungstag: **20.12.2001**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **27.04.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01J 3/02 (2006.01)**
G01N 21/35 (2006.01)
G01J 3/42 (2006.01)
G02B 6/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie
 und angewandten Spektroskopie e.V., 44139
 Dortmund, DE**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Meinke, Dabringhaus
 und Partner GbR, 44141 Dortmund**

(72) Erfinder:

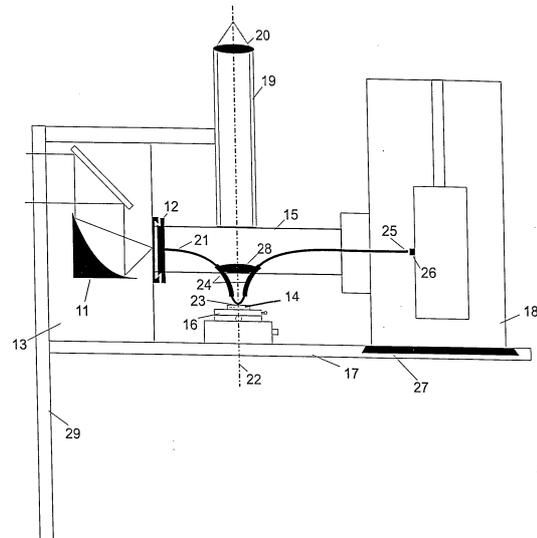
**Heise, Herbert Michael, Dr., 58313 Herdecke, DE;
 Küpper, Lukas, Dr., 52066 Aachen, DE**

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

DE 44 18 180 C2
DE 198 41 217 A1
DE 44 14 552 A1
DE 40 38 354 A1
US 59 45 674 A
US 57 54 722 A
US 55 81 085 A
US 55 69 921 A
US 52 39 176 A
US 54 36 454
EP 8 19 932 A1
EP 5 07 752 A2

(54) Bezeichnung: **Messsonde für Infrarot-Spektroskopie**

(57) Hauptanspruch: Messsonde für die Infrarotspektroskopie mit einem Sondenkörper (21a, 30), der an einem Ende einen Strahleneingangsabschnitt und an seinem anderen Ende einen Strahlenausgangsabschnitt zum Ein- und Auskoppeln eines Infrarotstrahles aufweist, wobei der Infrarotstrahl vom Strahleneingangsabschnitt zum Sondenkörper (21a, 30) zur spektroskopischen Messung einer Probe, insbesondere eines Feststoffes, mittels abgeschwächter Totalreflexion und zurück zum Strahlenausgangsabschnitt geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahleneingangsabschnitt, der Strahlenausgangsabschnitt und der Sondenkörper (21a, 30) aus einer gemeinsamen Silberhalogenid-Lichtleitfaser (21) bestehen, die fest mit einem Detektorelement (26) verbunden ist, wobei die Silberhalogenid-Lichtleitfaser (21) in einem Sondergehäuse (15) angeordnet ist und in ihrer zylindrischen Mantelfläche einen Kontaktbereich (31) zur Anlage an der Probe (14) aufweist, der sehr viel kleiner als der Radius der Silberhalogenid-Lichtleitfaser (21) ist und wobei der Kontaktbereich (31) im Bereich der optischen Achse eines am Sondergehäuse (15) angeordneten Mikroskopes (19, 20) angeordnet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Messsonde für die Infrarotspektroskopie mit einem Sondenkörper, der an einem Ende einen Strahleneingangsabschnitt und an seinem anderen Ende einen Strahlenausgangsabschnitt zum Ein- und Auskoppeln eines Infrarotstrahles aufweist, wobei der Infrarotstrahl vom Strahleneingangsabschnitt zum Sondenkörper zur spektroskopischen Messung einer Probe, insbesondere eines Feststoffes, mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und zurück zum Strahlenausgangsabschnitt geleitet wird.

Stand der Technik

[0002] In US-A-5,436,454 ist eine lichtleiterbasierende ATR-Sonde aus Chalkogenid-IR-Lichtleitern vorgestellt. Das ATR-Sensorelement besteht aus einer gebogenen Faserschleife am Ende eines flexiblen IR-Lichtleiters. Es wird darauf hingewiesen, dass durch die Biegung der Faser zur Schleife die Empfindlichkeit des spektroskopischen Messverfahrens erhöht wird und flüssige und nachgebende feste Proben, die in einem ausreichenden Kontakt mit der ATR-Sonde stehen, untersucht werden können. Feste, nicht nachgebende Proben können wegen der hohen Strahlungsverluste der Sonde und der unzureichenden Empfindlichkeit der Sondenschleife nur untersucht werden, wenn die Sondenschleife gegen die Probe gepresst wird. Hierbei wird entweder die Messstelle auf der Probe verformt oder der Kontaktbereich deutlich größer als ein Zehntel des Faserdurchmessers. Eine visuelle Beobachtung des Probenbereiches ist nicht möglich.

[0003] In US-A-5,754,722 ist eine IR-Fasersonde mit austauschbarem Sonderelement beschrieben. An ein Faserbündel kann sowohl ein Reflexions- als auch ein ATR-Sonderelement mit hohem Strahlungsdurchsatz und guter Empfindlichkeit angeschlossen werden. Aufgrund des großen Querschnittes des Faserbündels und der Geometrie des Sensorelementes beträgt der Messbereich einige Quadratmillimeter.

[0004] In DE 198 41 217 A1 ist eine ATR-Fasersonde beschrieben, die eine zur Schleife gebogene, nicht ummantelte Silberhalogenidfaser aufweist. Diese an einen flexiblen Silberhalogenid-Lichtleiter gekoppelte Sonde ist nur für den Betrieb in abgeschwächter Totalreflexion an sehr weichen Proben, insbesondere biologischen Proben, vorgesehen. Eine visuelle Probenbetrachtung ist nicht möglich. Es ist außerdem keine direkte Ankopplung an ein Detektorelement vorgesehen. Das Signal- zu Rauschverhältnis ist daher für die Untersuchung fester, nicht nachgebender Proben und einen Kontaktbereich von weniger als ein Zehntel des Faserdurchmessers nicht geeignet.

[0005] In DE 40 38 354 A1 ist eine ähnliche ATR-Silberhalogenid-Fasersonde zur spektroskopischen Untersuchung insbesondere von Flüssigkeiten und feinkörnigen Pulvern beschrieben, deren Sensorelement aus einer bzw. mehreren Schlaufen besteht und die keine Koppelstellen zwischen Beleuchtungslichtleiter und Sensorwellenabschnitt sowie Detektionslichtleiter und Sensorwellenleiterabschnitt aufweist. Diese Sonde ist nur für homogene Produkte geeignet, die das Sensorelement flächig kontaktieren, und bietet keine Möglichkeit, inhomogene Proben, z.B. Festkörperoberflächen in einem Messbereich, die vorher visuell ausgewählt wurden, mit zwei unterschiedlichen Messmethoden zu charakterisieren.

[0006] In US-A-5,581,085 ist ein Spiegelmikroskop für spektroskopische Untersuchungen offenbart, mit dem ein Messbereich visuell über ein Videosystem ausgewählt und in ATR- und Reflexions-Messanordnung mikrospektroskopisch untersucht werden kann. Dieses Gerät enthält ein abbildendes Spiegelobjektiv, mit dem der aus dem Spektrometer austretende kollimierte IR-Strahl in die Probenebene focussiert und der reflektierte Strahl zunächst kollimiert und dann von einem Sammelspiegel auf ein Mikrodetektorelement focussiert wird. Das ATR-Element besteht aus einer probenseitig konusförmig polierten und objektivseitig stark gekrümmten Ge-, Si- oder ZnSe-Linse, die am Spiegelobjektiv befestigt ist. Der Kontaktbereich mit der Probe ist zusätzlich leicht gewölbt.

[0007] Zur Zeit verwenden alle kommerziellen IR-Mikroskope abbildende Spiegelobjektive, die die Probenebene in die Zwischenbild- oder Detektorebene abbilden, wo eine Blende bzw. die Abmessungen des Detektorelementes selbst den gewünschten Messbereich begrenzen. Verluste durch die Abschattung des konvexen Spiegels des Spiegelobjektives durch Abbildungsfehler und durch Beugungsverluste am Spiegelobjektiv sowie an den Blenden schränken die photometrische Genauigkeit dieses Messaufbaus ein. Hinzu kommen Reflexionsverluste an den zahlreichen Spiegeloberflächen sowie Verluste durch Dejustierung. Außerdem sind abbildende Spiegelobjektive teure optische Elemente mit einem langen optischen Strahlweg, der die Größe des Spiegelmikroskops bestimmt.

[0008] Der Strahlengang eines Spiegelmikroskops muss mit trockener Luft bzw. Stickstoff gespült werden, um reproduzierbare Messungen zu ermöglichen. Insbesondere die Spülung des Strahlenganges im Bereich der Probenebene ist nur durch eine zusätzliche Kapselung dieses Geräteteiles möglich. Dies erschwert den Zugang zur Probenebene und verlängert die Messzeit erheblich. Ein weiterer Nachteil von Spiegelmikroskopen nach dem Stand der Technik besteht darin, dass sie nur eine interne Reflexion und eine maximale Messfleckgröße von 100 µm erlauben. Von weiterem Nachteil bei bekannten

Spiegelmikroskopen ist, dass sie an den Standort des Spektrometers gebunden sind. Ferner können solche Spiegelmikroskope vom Benutzer selbst in der Regel nicht gewartet werden, so dass von Zeit zu Zeit eine kostspielige Service-Leistung in Anspruch genommen werden muss.

[0009] Die im Stand der Technik beschriebenen lichtleiterbasierenden ATR-Sonden sind aufgrund ihres geringen Signal-zu-Rauschverhältnisses nicht für Untersuchungen mit einer Ortsauflösung von weniger als 1 mm geeignet. Außerdem bieten sie keine Möglichkeit, den gewünschten Messfleck visuell auszuwählen und mit der ATR-Sonde in definierten Kontakt zu bringen. Ein definierter und reproduzierbarer Anpressdruck ist jedoch Voraussetzung für reproduzierbare Messungen.

Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, eine kleine kostengünstige und für ein breites Probenspektrum einsetzbare IR-spektroskopische Messsonde zu schaffen, die an einem visuell ausgewählten Messbereich die Aufnahme von ATR-Spektren an kleinen Proben bzw. Probenbereichen ohne abbildende Spiegeloptiken ermöglicht.

[0011] Diese Aufgabe wird mit einer Messsonde der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Strahleneingangsabschnitt, der Strahlenausgangsabschnitt und der Sondenkörper aus einer gemeinsamen Silberhalogenid-Lichtleitfaser bestehen, die fest mit einem Detektorelement verbunden ist, wobei die Silberhalogenid-Lichtleitfaser in einem Sondengehäuse angeordnet ist und in ihrer zylindrischen Mantelfläche einen Kontaktbereich zur Anlage an der Probe aufweist, der sehr viel kleiner als der Radius der Silberhalogenid-Lichtleitfaser ist und wobei der Kontaktbereich im Bereich der optischen Achse eines am Sondengehäuse angeordneten Mikroskops angeordnet ist.

[0012] Mit der Erfindung wird eine Messsonde kleinster Abmessungen, also eine Mikrosonde für IR-mikrospektroskopische Messungen zur Verfügung gestellt, die es in Kombination mit einem IR-Spektrometer gestattet, einen Messbereich visuell auszuwählen und Mikro-ATR-Messungen an diesem Messbereich durchzuführen.

[0013] Aufwendige Spiegeloptiken sind dabei nicht erforderlich, vielmehr gelangen bei der nicht abbildenden Anordnung nach der Erfindung alle Strahlen, die mit der Probe in Wechselwirkung getreten sind, zum Detektorelement. Abbildungsfehler treten nicht auf. Die Reflexionsverluste sind auf die Verluste bei der Ein- und Auskopplung in den Lichtleiter begrenzt. Verluste durch Dejustierung sind im Vergleich zu Spiegelmikroskopen sehr leicht zu erkennen und zu

beheben.

[0014] Der Kontaktbereich mit der Probe kann sehr klein ausgebildet sein, z. B. 100 µm in Faserrichtung und 40 µm quer zur Faserrichtung, also wesentlich kleiner als der Faserdurchmesser.

[0015] Die für die Messsonde verwendbaren Lichtleiter sind reproduzierbar und kostengünstig herstellbar. Die zur Aufnahme der Lichtleiter benötigte mechanische Anordnung ist wesentlich kleiner und einfacher als beim Stand der Technik, da lediglich für einen Einkoppelspiegel eine Justagemöglichkeit erforderlich ist. Im Vergleich zu einem kommerziellen Spiegelmikroskop ist der Aufbau der erfindungsgemäßen Mikrosonde weniger als halb so groß.

[0016] Da ATR-Elemente, sofern sie nicht aus Diamant bestehen, Verbrauchsartikel sind und von Zeit zu Zeit erneuert werden müssen, ist ein in großer Stückzahl reproduzierbar herstellbares ATR-Element, das bei der erfindungsgemäßen Messsonde Verwendung finden kann, für eine weitere Verbreitung dieser Messtechnik auf neue Anwendungsgebiete sehr vorteilhaft.

[0017] Bei der erfindungsgemäßen Messsonde ist, anders als beim Stand der Technik mit Spiegelmikroskopen, eine aufwendige Spülung des Strahlenganges nicht erforderlich, da in der ATR-Anordnung außerhalb des Spektrometers der Strahlengang komplett im Lichtleiter verläuft.

[0018] Während bei bekannten Spiegelmikroskopen nur eine interne Reflexion und eine maximale Messfleckgröße von 100 µm möglich ist, ist die erfindungsgemäße Mikrosonde wesentlich universeller einsetzbar. Mit ihr können z.B. auch Flüssigkeiten und weiche Proben, wie z.B. Bakterienkulturen, sehr empfindlich und in sehr geringer Menge gemessen werden, indem ein abgeschirmter Teil der Sensorschleife von weniger als 100 µm Durchmesser mit der Probe in Kontakt gebracht wird. Es ist sogar möglich, geringste Flüssigkeitsmengen in einem engen Gefäß (z.B. Becherglas) zu vermessen.

[0019] Vorteilhafte Ausgestaltungen des Anmeldegegenstandes sind den Unteransprüchen 2 bis 13 zu entnehmen.

[0020] Mit einem ATR-Sondenkörper, der aus einem plastisch verformbaren Lichtleiterabschnitt besteht, können auch rauhe und edle Oberflächen ohne Anpressen des gekrümmten Lichtleiterabschnittes mit ausreichender Empfindlichkeit vermessen werden, was mit herkömmlichen ATR-Messköpfen eines konventionellen Spiegelmikroskops nicht möglich ist.

[0021] Die erfindungsgemäße Mikrosonde kann durch Kopplung mit einem IR-Lichtleiter unabhängig

vom Standort des Spektrometers eingesetzt werden und eignet sich daher auch zur Analyse von sehr großen und ortsfesten Proben, die nicht oder nur mit sehr aufwendiger und eventuell verfälschender Präparation zum Spektrometer transportiert werden können (z. B. Zellkulturen in einem Brutofen).

[0022] Bei der erfindungsgemäßen Mikrosonde sind Wartungsarbeiten praktisch nicht notwendig. Die Mikrosonde hat bis auf die Justage der Ankoppeloptik keine weitere Möglichkeit zur Dejustage. Eine Signalabnahme ist somit fast immer auf eine Beschädigung des ATR-Elementes zurückzuführen, das, falls erforderlich, vom Nutzer selbst ausgetauscht werden kann.

Ausführungsbeispiel

[0023] Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielhaft näher erläutert. Diese zeigt in

[0024] [Fig. 1](#) eine Ausführungsform einer faseroptischen Mikrosonde für die IR-Spektroskopie im Messzustand,

[0025] [Fig. 2](#) die Mikrosonde nach [Fig. 1](#) im Messmodus der visuellen Probenbetrachtung,

[0026] [Fig. 3a](#) eine Draufsicht auf eine Messsonde nach [Fig. 1](#) bei visueller Probenbetrachtung,

[0027] [Fig. 3b](#) eine Draufsicht auf die Mikrosonde während einer Infrarotmessung,

[0028] [Fig. 4](#) eine vergrößerte Darstellung der Geometrie eines erfindungsgemäßen Sondenkörpers,

[0029] [Fig. 5](#) eine weitere Geometrie eines Sondenkörpers und in

[0030] [Fig. 6](#) Extinktionsspektren, aufgetragen über der Wellenzahl.

[0031] In [Fig. 1](#) ist eine erfindungsgemäße faseroptische Mikrosonde für die IR-Spektroskopie im Messzustand dargestellt. Zur Infrarot-Messung wird das IR-(Infrarot)-Licht eines nicht dargestellten FTIR-Spektrometers (z.B. FTIR-Spektrometer Vector **22** der Firma Bruker) über einen off-axis-Paraboloidspiegel **11** mit einem Öffnungswinkel von 80° in eine Mikro-ATR-Lichtleitersonde eingekoppelt, die aus einer Silberhalogenidfaser **21** besteht. Das Einkoppelende der Lichtleitersonde **21** ruht in einer Schwalbenschwanzführung **12**, die am Gehäuse **13** des Paraboloidspiegels **11** befestigt ist. An dieses Gehäuse **13** ist außerdem ein Mikroskop angeschlossen, das aus einem Mikroskoptubus **19** und einem Okular **20** besteht, das zur visuellen Probenbetrachtung eingesetzt wird. Das Gehäuse **13** wird mit einer Halteplatte **29** an das FTIR-Spektrometer angeschraubt. In die-

ser Halteplatte **29** befinden sich auch geeignete Langlöcher, die eine Anpassung der Anordnung an die Austrittsseite des Infrarotstrahles aus dem FTIR-Spektrometer ermöglichen.

[0032] Die Silberhalogenidfaser **21** befindet sich in einem Sondengehäuse **15**, das das Mikroskopobjektiv **28** einfasst. Sie verläuft zunächst senkrecht zur Achse des Mikroskoptubus **19** und macht in der Höhe des Mikroskopobjektives **28**, wo sie über eine Goldhülse **24** geklemmt wird, eine Biegung. Sie schneidet im Bereich der Probe **14** die optische Achse **22** des Mikroskopes und verläuft mit ihrer gekrümmten äußeren Oberfläche in einer 180° -Biegung durch das Gesichtsfeld (Focus) **23**. Der Innendurchmesser dieser Biegung beträgt z.B. 4 mm. Hinter einer weiteren Biegung, in der die Mikro-ATR-Lichtleitersonde **21** wieder über eine Goldhülse **24** geklemmt wird, verläuft die Lichtleitersonde **21** in einer Vakuumdurchführung und endet in einer aufgeformten Mikrolinse **25** vor einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektorelement **26**. Die Goldhülsen **24** sind beidseitig am Objektiv **28** angeklebt und jeweils ca. 3 mm oberhalb der Biegung fest mit der Silberhalogenidfaser **21** verpresst.

[0033] Zur visuellen Auswahl des Messfleckes auf der Probe **14** wird ein zweites Objektiv **28a** mit gewünschter Vergrößerung (zwischen 5x und 50x) in den Mikroskoptubus **19** eingeführt und der gewünschte Messfleck über einen höhenverstellbaren xy-Tisch **16** in den Focus **23** des Mikroskops gebracht. Der höhenverstellbare xy-Tisch ist über eine Grundplatte **17** fest mit dem Gehäuse **13** des Paraboloid-Spiegels **11** verbunden. Das Detektorgehäuse **18** ist auf einem Halter **27** gegenüber der Grundplatte **17** in Richtung der Doppelpfeile ([Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#)) verfahrbar, um entweder die Probe **14** visuell zu betrachten ([Fig. 2](#) und [Fig. 3a](#)) oder durch Infrarotmessung ([Fig. 1](#) und [Fig. 3b](#)).

[0034] Nach einer präzisen Verschiebung der Mikro-ATR-Lichtleitersonde **21** ins Gesichtsfeld des Mikroskopobjektives **28** kann an der visuell ausgewählten Probe **14** im Focus **23** gemessen werden, indem die Probe **14** mit Hilfe des höhenverstellbaren Tisches **16** mit der Faserschleife **21** in Kontakt gebracht wird. Durch eine gleichzeitige visuelle Betrachtung über das Okular **20** und das Objektiv **28** kann der Kontakt zwischen Faserschleife **21** und Probe **14** präzise und reproduzierbar eingestellt werden.

[0035] Die Ortsauflösung ist abhängig vom Biegeradius des Lichtleiters im Bereich der Probe **14** vom Anpressdruck des Sondenkörpers **21a** auf die Probeneoberfläche und von den Probeneigenschaften, wie z.B. Rauigkeit und Härte. Entlang der Faserachse ist die Ortsauflösung je nach Biegeradius etwa 3 bis 6 mal größer als senkrecht zur Faserachse.

[0036] In [Fig. 4](#) ist eine Geometrie eines erfindungsgemäßen Sondenkörpers **21a** vergrößert dargestellt. Nur das evaneszente elektromagnetische Feld **32**, das bei der Totalreflexion im Kontaktbereich **31** des Sondenkörpers **21a** mit der Probe **14** auftritt, wird bei Kontakt mit der Probenoberfläche abgeschwächt.

[0037] Für eine Wellenlänge von 10 µm ist das evaneszente Feld in einer Entfernung von 5 µm bereits auf weniger als 10 % abgeklungen. Der Eingangsstrahllichtleiter und der Ausgangsstrahllichtleiter sind jeweils in einer Goldhülse **24** eingefasst und an der Übergangsstelle zum Sondenkörper **21a** dicht verpresst.

[0038] Eine weitere erfindungsgemäße Geometrie des Sondenkörpers ist in [Fig. 5](#) dargestellt. Der Sondenkörper **30** ist mit Gold bedampft und an seinem äußeren Krümmungsradius, der in Kontakt mit der Probe gebracht wird, in einem kleinen Bereich von ca. 100 µm entlang der Faserachse und 30 µm senkrecht zur Faserachse abgeflacht. Dieser abgeflachte Kontaktbereich **31** entspricht dem Messbereich.

[0039] Dieser Sondenkörper ist insbesondere zur Untersuchung von kleinen Proben in einer Flüssigkeit, z.B. von einzelnen Zellen in einem Nährmedium, geeignet. Eine derartige Probe kann mit konventionellem Zubehör nicht untersucht werden.

[0040] Sehr häufig ist es vorteilhaft, wenn der gesamte Sondenkörper **30** oder der empfindliche Kontaktbereich **31** des Sondenkörpers **30** mit einer harten Schutzschicht, z.B. Diamant, mit einer UVundurchlässigen, für die Messstrahlung jedoch durchlässigen Schutzschicht oder mit einer Resonanzschicht versehen ist. Die optimale Beschichtung ergibt sich aus der jeweiligen Aufgabenstellung.

[0041] Eine weitere vorteilhafte Anordnung ergibt sich, wenn anstatt des starren Eingangsstrahl- und Ausgangsstrahl-Lichtleiters ein längerer flexibler Lichtleiter eingesetzt wird. Mit dieser Anordnung können auch ortsaufgelöste Untersuchungen an ortsfesten und größeren Proben oder z.B. an einem Bioreaktor durchgeführt werden. Diese Möglichkeit besteht mit konventionellen ATR-Mikroskopen und konventionellen ATR-Fasersonden nicht.

[0042] In [Fig. 6](#) sind fünf Extinktionsspektren dargestellt, die über den Querschnitt einer 200 Stunden unter UV-Bestrahlung gealterten, 1 mm dicken Polyethylenfolie aufgenommen wurden. Spektrum a) wurde in der Mitte der Folie, Spektrum b) in einer Entfernung von 150 µm zum Folienrand, Spektrum c) in einer Entfernung von 100 µm zum Folienrand, Spektrum d) in einer Entfernung von 50 µm zum Folienrand und Spektrum e) auf dem Rand der UV-geschädigten Folienoberfläche aufgenommen. Zum Vergleich ist im oberen Teil der [Fig. 6](#) ein Extinktions-

spektrum der lateralen Folienoberfläche dargestellt. Das spektralabhängige Signal-zu-Rauschverhältnis der ATR-Mikrosonde ist in [Abb. 5f](#)) angegeben. Das Anwachsen der Carbonylbande bei 1710 Wellenzahlen sowie das Bandendublett bei 900 Wellenzahlen zeigt an, wie tief die oberflächliche Oxidation unter UV-Einwirkung in die Folie vorgedrungen ist.

Patentansprüche

1. Messsonde für die Infrarotspektroskopie mit einem Sondenkörper (**21a**, **30**), der an einem Ende einen Strahleneingangsabschnitt und an seinem anderen Ende einen Strahlenausgangsabschnitt zum Ein- und Auskoppeln eines Infrarotstrahles aufweist, wobei der Infrarotstrahl vom Strahleneingangsabschnitt zum Sondenkörper (**21a**, **30**) zur spektroskopischen Messung einer Probe, insbesondere eines Feststoffes, mittels abgeschwächter Totalreflexion und zurück zum Strahlenausgangsabschnitt geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Strahleneingangsabschnitt, der Strahlenausgangsabschnitt und der Sondenkörper (**21a**, **30**) aus einer gemeinsamen Silberhalogenid-Lichtleitfaser (**21**) bestehen, die fest mit einem Detektorelement (**26**) verbunden ist, wobei die Silberhalogenid-Lichtleitfaser (**21**) in einem Sondergehäuse (**15**) angeordnet ist und in ihrer zylindrischen Mantelfläche einen Kontaktbereich (**31**) zur Anlage an der Probe (**14**) aufweist, der sehr viel kleiner als der Radius der Silberhalogenid-Lichtleitfaser (**21**) ist und wobei der Kontaktbereich (**31**) im Bereich der optischen Achse eines am Sondergehäuse (**15**) angeordneten Mikroskopes (**19**, **20**) angeordnet ist.

2. Messsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahleneingangs- und Strahlenausgangsabschnitt mit einer Schutzhülle (**24**) ummantelt sind, die die Messstrahlung nicht absorbiert und für sichtbares und UV-Licht undurchlässig ist.

3. Messsonde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahleneingangsabschnitt und/oder Strahlenausgangsabschnitt plastisch verformt ist.

4. Messsonde nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzhülle des Strahleneingangs- und des Strahlenausgangsabschnittes aus einem Edelmetallröhrchen (**24**) besteht, das den Sondenkörper (**21a**, **30**) in seiner Position hält.

5. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtleitfaser (**21**) einen Durchmesser zwischen 0,3 mm und 2 mm aufweist.

6. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Sondenkörper (**30**) mit einem Material beschich-

tet ist, das für die Messstrahlung transparent ist und für sichtbares und UV-Licht undurchlässig ist.

7. Messsonde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Sondenkörper **(30)** mit Diamant beschichtet ist.

8. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Sondenkörper **(21a, 30)** mit einer Resonanzbeschichtung versehen ist, die das Absorptionssignal der Probe **(14)** verstärkt.

9. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Sondenkörper **(21a, 30)** derart mit einer dünnen Edelmetallschicht versehen ist, dass ein Bereich von weniger als 100 µm Durchmesser freiliegt.

10. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktbereich der Messsonde nach oben geöffnet ist.

11. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Sondenkörper **(30)** im Kontaktbereich **(31)** abgeflacht ist.

12. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahleneingangs- und Strahlenausgangsabschnitt des Sondenkörpers **(21a, 30)** evakuiert oder mit einem Schutzgas gefüllt ist.

13. Messsonde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Krümmungsradius des Sondenkörpers **(21a, 30)** kleiner als 4 mm ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

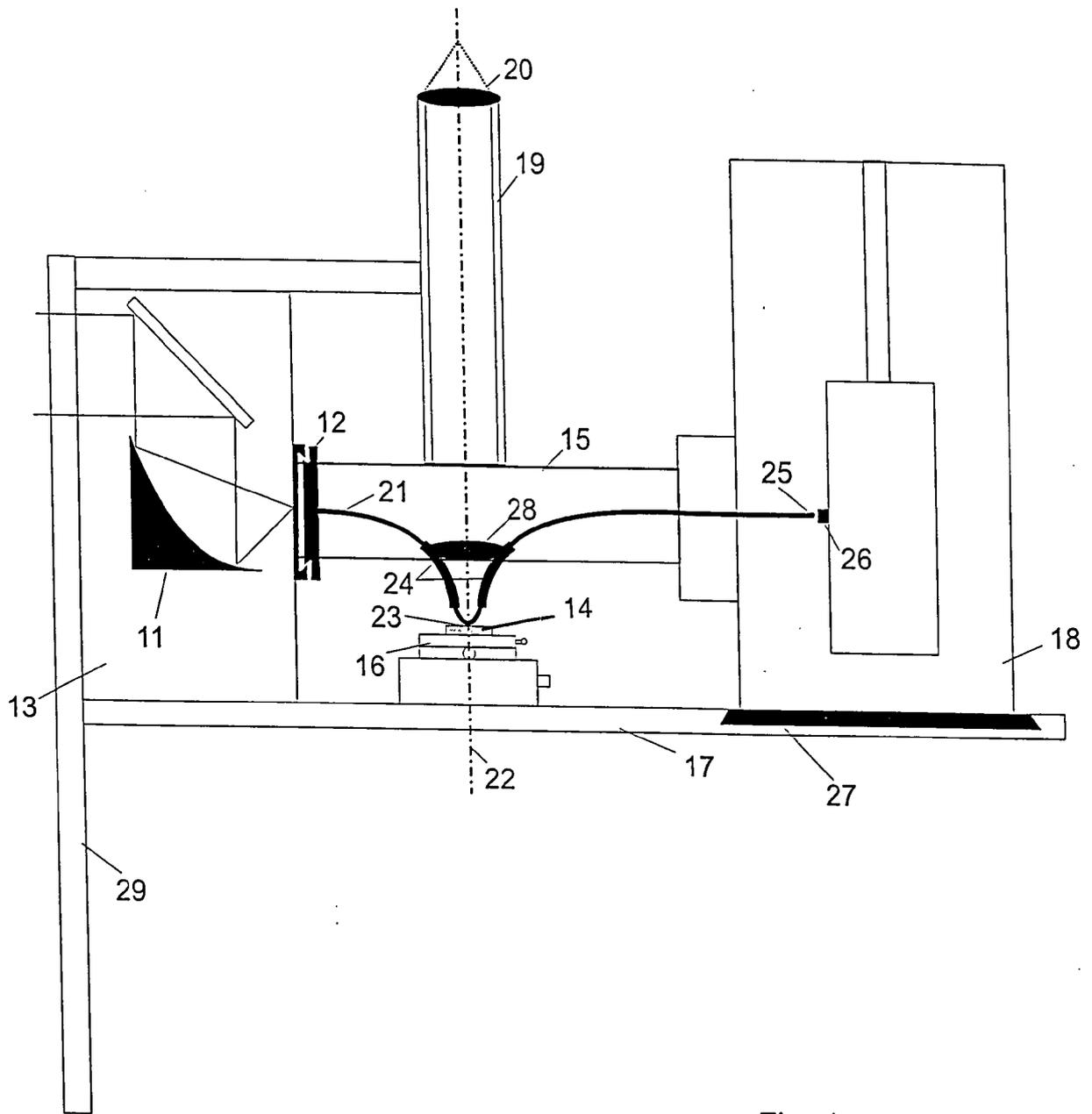


Fig. 1

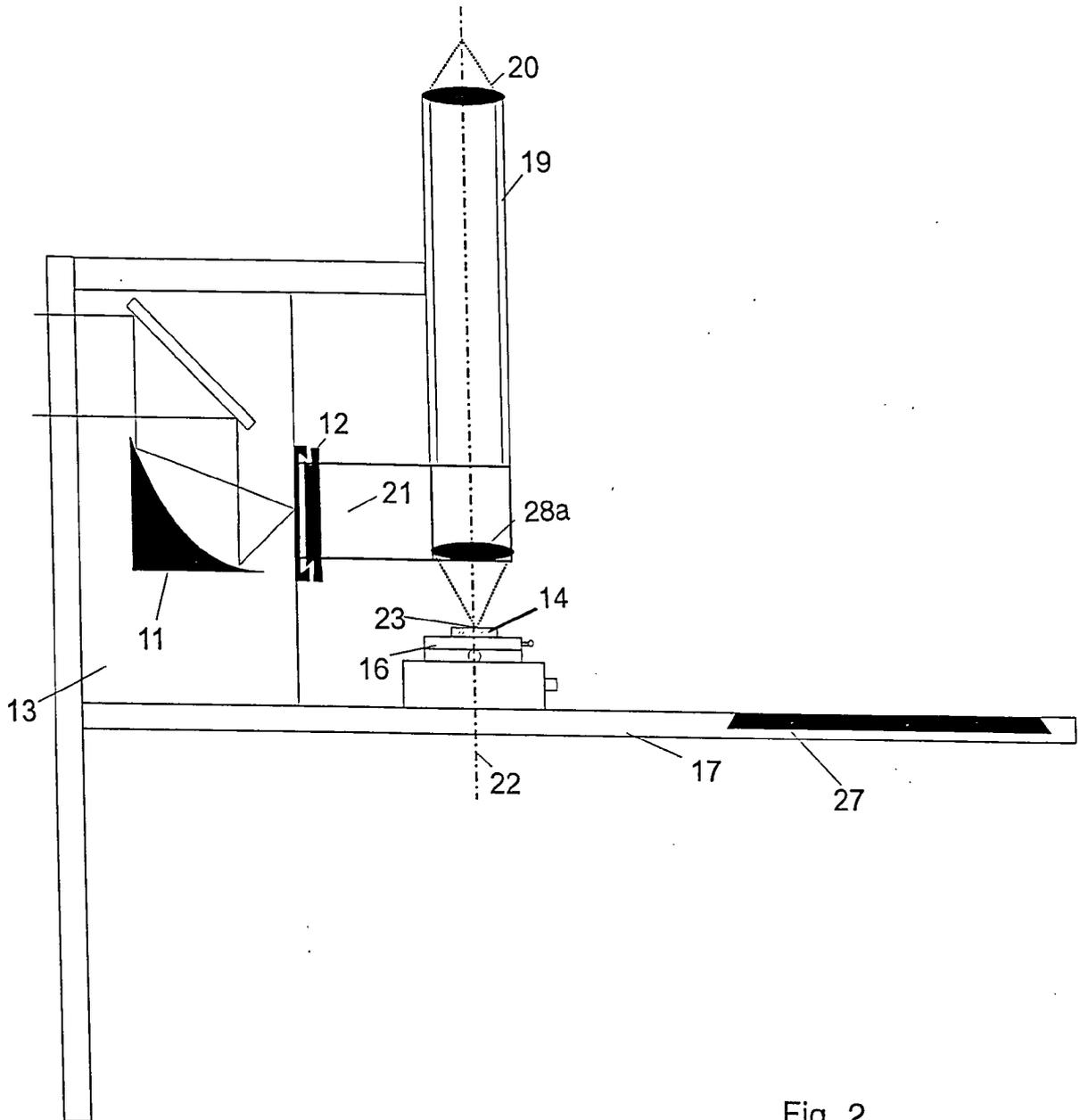


Fig. 2

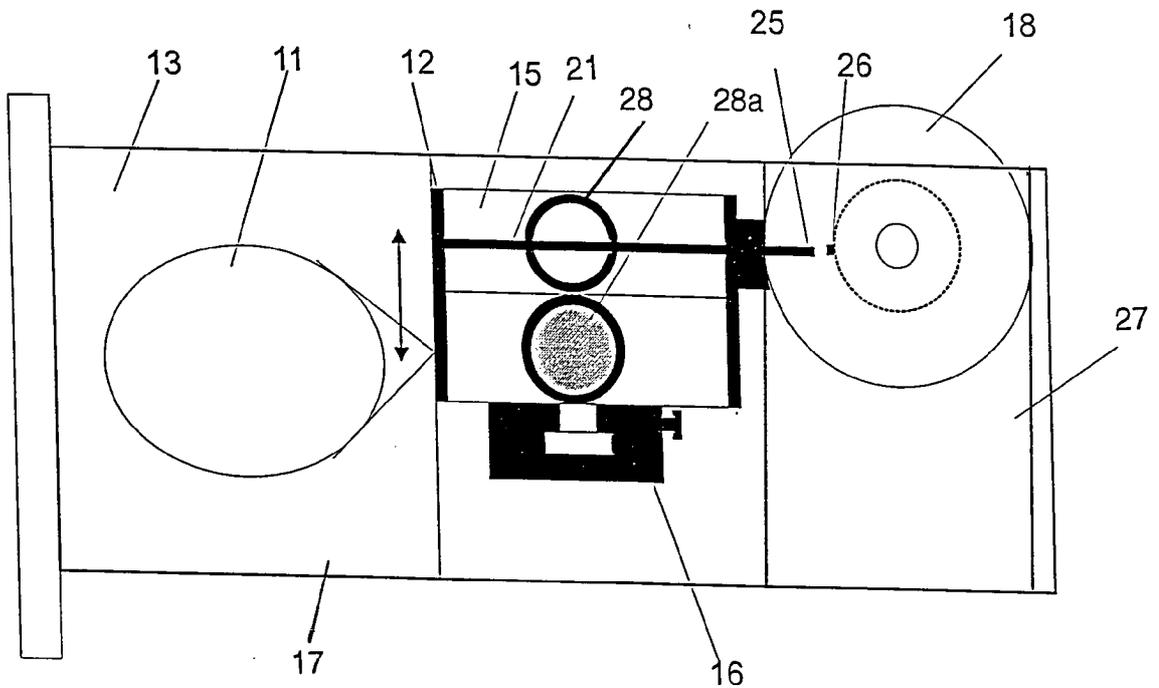


Fig. 3a

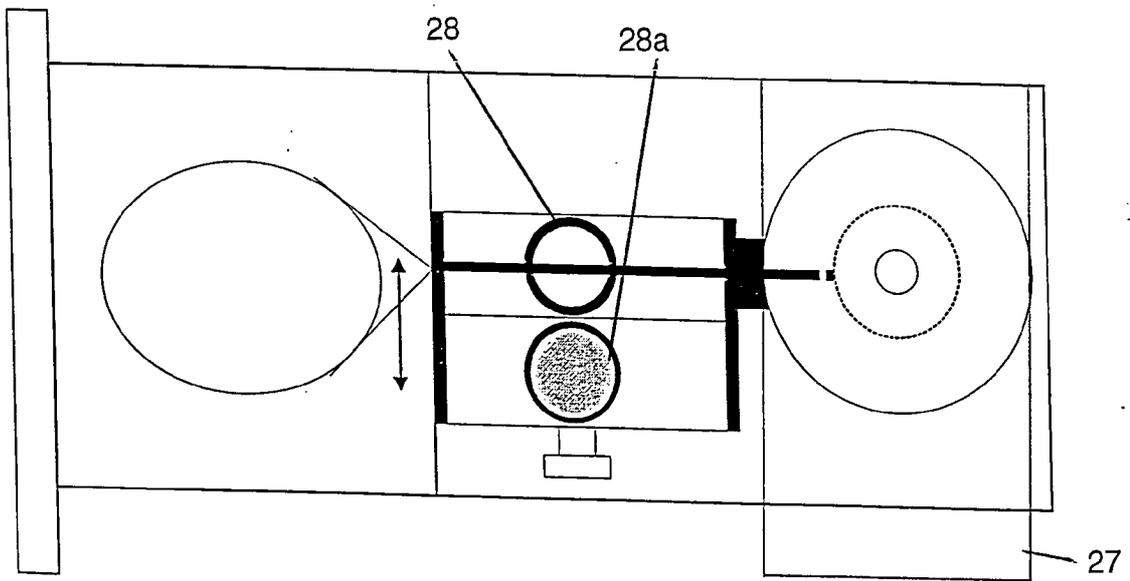


Fig. 3b

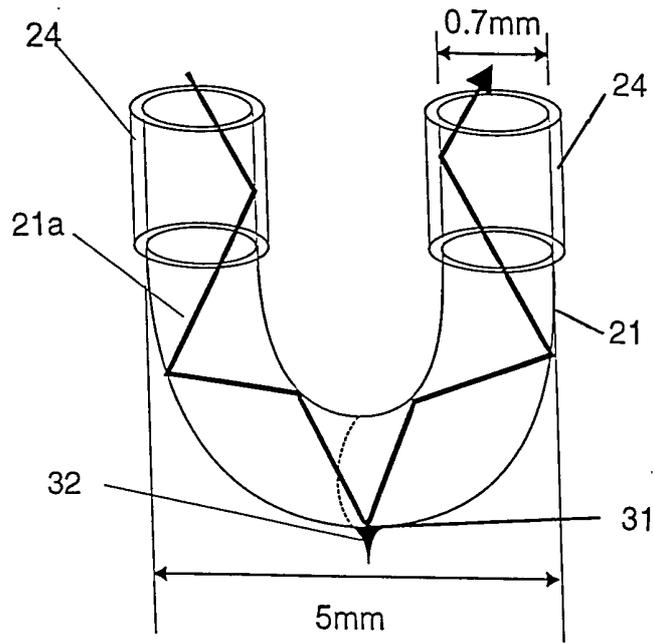


Fig. 4

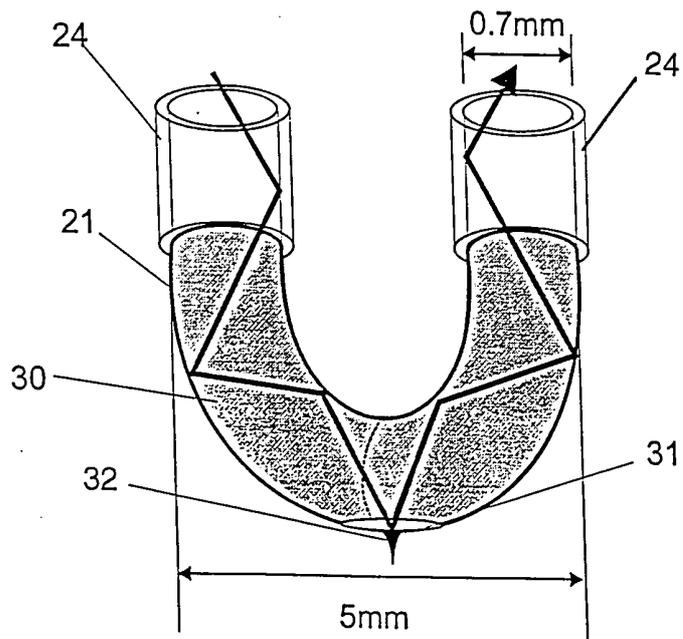


Fig. 5

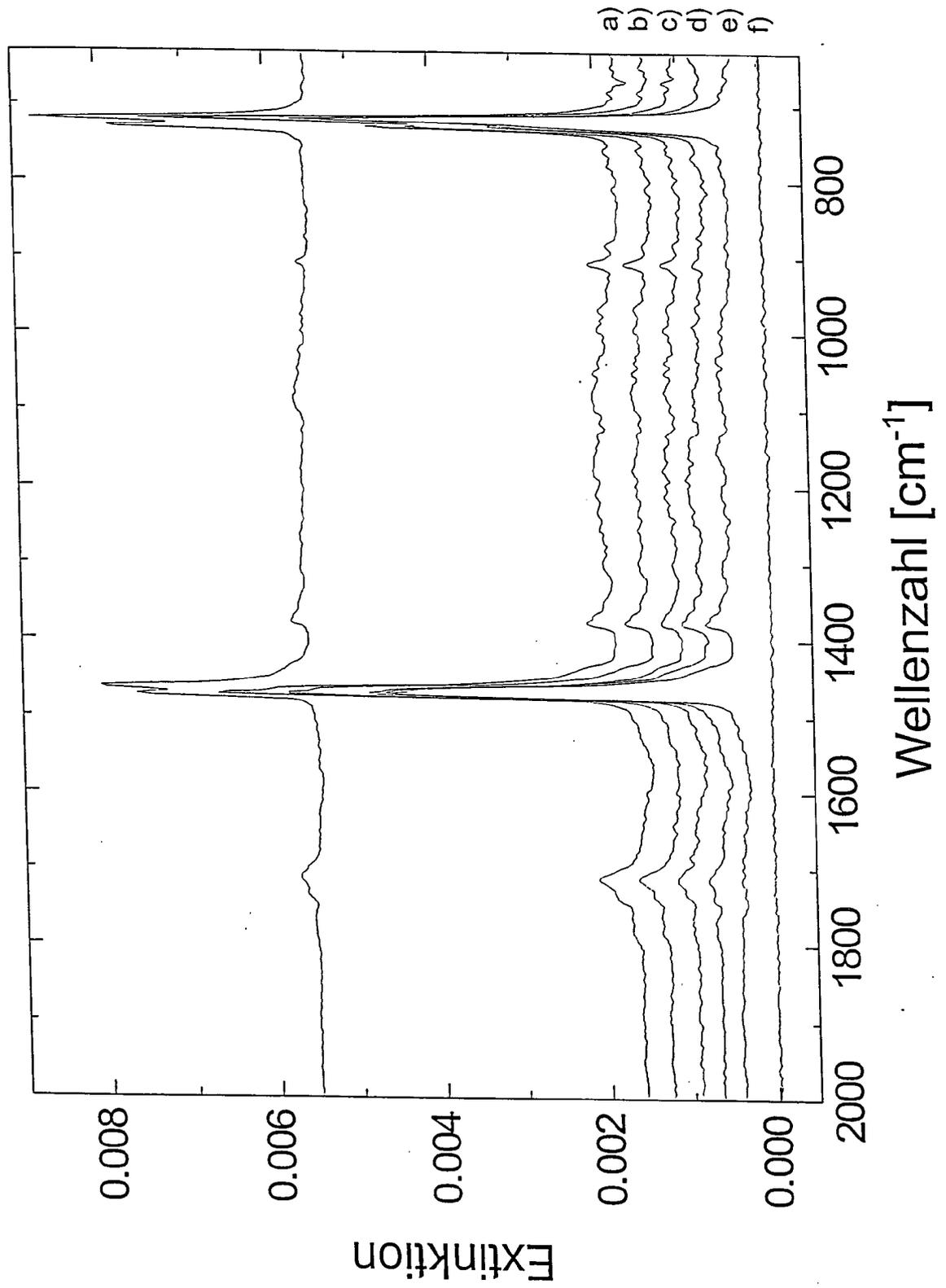


Fig. 6