



(10) **DE 10 2005 028 268 B4** 2013.12.12

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2005 028 268.7**
(22) Anmeldetag: **14.06.2005**
(43) Offenlegungstag: **28.12.2006**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.12.2013**

(51) Int Cl.: **G01N 21/65 (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. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Forschungsverbund Berlin e.V., 12489, Berlin, DE;
Technische Universität Berlin, 10623, Berlin, DE

(74) Vertreter:
Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider, 10179,
Berlin, DE

(72) Erfinder:
Klehr, Andreas, Dr., 13156, Berlin, DE; Sumpf,
Bernd, Dr., 12527, Berlin, DE; Maiwald, Martin, Dr.,
12045, Berlin, DE; Schmidt, Heinar, Dr., 14129,
Berlin, DE

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

DE	692 31 614	T2
WO	02/ 021 087	A1
WO	2004/ 008 121	A2

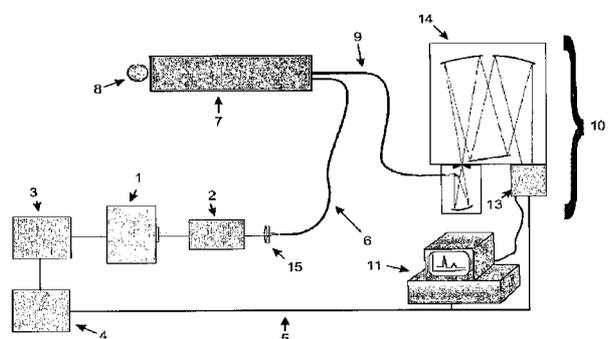
(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums (20) eines zu untersuchenden Mediums (8) mit folgenden Verfahrensschritten:

- Erzeugung elektromagnetischer Anregungsstrahlung mittels einer Laserdiode (1),
- Einkoppeln der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium (8),
- Einkoppeln der vom zu untersuchenden Medium (8) gestreuten elektromagnetischen Strahlung in ein spektral-optisches System (10) zur spektralen Analyse der gestreuten Strahlung,

wobei die eine Laserdiode (1) zur Erzeugung von Anregungsstrahlung mindestens zweier unterschiedlicher Wellenlängen (λ_1, λ_2) mit mindestens zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen angesteuert wird und aus der gestreuten Strahlung für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen (λ_1, λ_2) jeweils mindestens ein Raman-Spektrum (16, 17) detektiert wird und aus den mindestens zwei detektierten Raman-Spektren (16, 17) das Raman-Spektrum (20) des zu untersuchenden Mediums (8) ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, dass

die zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen für die Laserdiode (1) durch den an die Laserdiode (1) angelegten elektrischen Strom eingestellt werden und die Laserdiode (1) mit einem internen frequenzselektiven Element verwendet wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung mit den in den Oberbegriffen der Ansprüche 1 (Verfahren) und 19 (Vorrichtung) genannten Merkmalen.

[0002] Die Raman-Spektroskopie hat sich in der letzten Zeit, nicht zuletzt auf Grund der Entwicklung von kostengünstigeren Halbleiterlasern, zu einer etablierten Methode in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik, der Pharmazie, der Umwelttechnik, der Analytik und in der Prozessüberwachung entwickelt. In vielen Anwendungsfällen kommen dabei Sonden zum Einsatz, die in der Regel mit einem Spektrometer gekoppelt werden.

[0003] Die Anwendung der Raman-Spektroskopie in den oben genannten Gebieten wird regelmäßig dadurch eingeschränkt, dass neben den gewünschten Raman-Signalen häufig auch ein Fluoreszenzhintergrund oder eine breitbandige Untergrundstreuung angeregt wird. Insbesondere bei der Anregung des Raman-Effekts im sichtbaren Spektralbereich neigen vor allem biologische Proben zur Fluoreszenz, wodurch die Raman-Spektren völlig verdeckt werden können. Zwar tritt bei einer Anregung des Raman-Effekts mit Strahlung im nahen Infrarotbereich praktisch keine Fluoreszenzanregung mehr auf, jedoch verringert sich die Intensität der Raman-Streustrahlung mit der vierten Potenz der absoluten Wellenzahl, so dass das spektral-optische System eine deutlich größere Empfindlichkeit aufweisen muss, was mit einem hohen apparativen Aufwand einhergeht. Ein weiteres Problem besteht darin, dass bei der Verwendung von CCD-Detektoren vordergründig eine charakteristische Struktur der Baseline, das so genannte Fixed Pattern auftritt. Das Fixed Pattern ist eine feststehende Störstruktur, welche die Bilder von CCD-Kameras oder CCD-Abtastern überlagert. Durch das Fixed Pattern werden die schwachen Raman-Signale (bei Verwendung von CCD-basierten Empfängern) maskiert und die erreichbare Empfindlichkeit begrenzt. Herkömmliche Verfahren korrigieren dies mit Dunkel- oder Leerspektren. Durch eine solche Korrektur kann das Fixed Pattern jedoch oft nicht ausreichend eliminiert werden, da in einem anderen Intensitätsbereich gemessen und dadurch die physikalische Natur des Fixed Pattern nicht ausreichend berücksichtigt wird.

[0004] Sowohl die Fluoreszenzunterdrückung als auch die Untergrundkorrektur sind in der Raman-Spektroskopie auf vielfältige Weise untersucht worden. Beispielsweise kann die Fluoreszenz durch schnelles Gating im Spektrum eliminiert werden, wobei ausgenutzt wird, dass die Fluoreszenz langsam im Vergleich zum Raman-Effekt ist. Dies erfordert jedoch aufwendige Versuchsanordnungen mit gepulsten Lasern, wie beispielsweise aus P. Matousek et al. „Fluorescence suppression in resonance Raman

spectroscopy using a high-performance picosecond Kerr gate“, J. Raman Spectroscopy 2001, 32, 983–988 bekannt ist.

[0005] Weiterhin ist es aus A. P. Shreve et al., Appl. Spectroscopy 1992, 46, 707 bekannt, dass durch die Verwendung zweier Laserwellenlängen, die gegeneinander verschoben sind, eine Untergrundkorrektur zur Beseitigung der Fluoreszenz möglich realisiert werden kann. Als Lichtquelle wird bei Shreve et al. ein Ti:Saphir Laser verwendet, der mit Hilfe eines diffraktiven Elements auf zwei Wellenlängen in der Frequenz verschoben wird. Ein Nachteil dieser Anordnung ist vor allem im komplexen Aufbau zu sehen.

[0006] DE 692 31 614 T2, WO 2004/008121 A2 und WO 02/21087 A1 offenbaren ein Verfahren zur Detektion eines Raman-Spektrums, bei dem ein breitbandiges Fluoreszenzspektrum durch Subtraktion zwei Spektren leicht unterschiedlicher Anregungswellenlängen eliminiert wird. Der wesentliche Nachteil nach dem Stand der Technik besteht darin, dass die vorgenannten Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung und Detektion von Raman-Spektren zur Erzielung einer ausreichenden Empfindlichkeit einen hohen apparativen Aufwand voraussetzen.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums eines zu untersuchenden Mediums anzugeben, mit welchen das Raman-Spektrum eines zu untersuchenden Mediums mit einer hohen Empfindlichkeit bei vergleichsweise geringem apparativen Aufwand ermittelt werden kann. Insbesondere soll die Verwendung mehrerer Anregungslichtquellen vermieden werden können.

[0008] Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale der Ansprüche 1 (Verfahren) und 19 (Vorrichtung). Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen enthalten.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums eines zu untersuchenden Mediums weist folgende Verfahrensschritte auf:

- Erzeugung elektromagnetischer Anregungsstrahlung mittels einer Laserdiode,
- Einkoppeln der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium,
- Einkoppeln der vom zu untersuchenden Medium gestreuten elektromagnetischen Strahlung in ein spektral-optisches System zur spektralen Analyse der gestreuten Strahlung,

wobei die eine Laserdiode zur Erzeugung von Anregungsstrahlung mindestens zweier unterschiedlicher Wellenlängen mit mindestens zwei unterschied-

lichen Anregungsbedingungen angesteuert wird und aus der gestreuten Strahlung für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen mindestens zwei frequenzverschobene Raman-Spektren detektiert werden und aus den mindestens zwei detektierten Raman-Spektren das Raman-Spektrum des zu untersuchenden Mediums berechnet wird, wobei die zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen für die Laserdiode durch den an die Laserdiode angelegten elektrischen Strom eingestellt werden und die Laserdiode mit einem internen frequenzselektiven Element verwendet wird.

[0010] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass lediglich eine Laserdiode verwendet wird, wobei es durch die (bevorzugt alternierende) Ansteuerung der Laserdiode mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen (d. h. Ansteuerung der Laserdiode mit unterschiedlichen Stromstärken, unterschiedlichen optischen Pumpintensitäten und/oder unterschiedlichen Temperaturen des Resonators) möglich ist, dass die Laserdiode auf zwei unterschiedlichen Wellenlängen (bevorzugt alternierend) emittiert, so dass für diese zwei unterschiedlichen (Anregungs-)Wellenlängen jeweils ein Raman-Spektrum detektiert werden kann und aus den mindestens zwei erhaltenen Raman-Spektren ein Raman-Spektrum für das zu untersuchende Medium berechnet werden kann, wobei der Fluoreszenzanteil durch die Detektion von mindestens zwei frequenzverschobenen Raman-Spektren herausgerechnet werden kann. Weiterhin ist es möglich, bei Verwendung von CCD-Elementen im spektral-optischen System das Fixed Pattern und einen gerätespezifischen spektralen Untergrund (Filtercharakteristik) zu eliminieren. Hierdurch wird eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei vergleichsweise geringem apparativen Aufwand erhalten, insbesondere ist lediglich eine Laserdiode als Anregungslichtquelle erforderlich. Dazu wird erfindungsgemäß eine Laserdiode mit internem frequenz-selektivem Element (vorzugsweise Gitter, Etalon oder Mach-Zehnder-Interferometer) verwendet.

[0011] Zur Eliminierung des Fixed Pattern ist es erforderlich, dass die zwei zur Anregung verwendeten Wellenlängen einen ausreichenden Wellenlängenabstand aufweisen. Grundsätzlich wäre zu erwarten, dass der notwendige Wellenlängenabstand bei Verwendung einer Laserdiode ohne externe Kavität nicht realisierbar ist. Darüber hinaus sind Laserdioden mit externer Kavität weniger kompakt. Es wurde jedoch gefunden, dass insbesondere bei Verwendung einer Laserdiode mit internem frequenz-selektivem Element ein zur Eliminierung des Fixed Pattern ausreichender Wellenlängenabstand (beispielsweise durch Ansteuerung der Laserdiode mit unterschiedlichen Stromstärken) erzielt werden kann.

[0012] Die Linienbreite (FWHM) der Laserdiode beträgt vorzugsweise kleiner 30 GHz, besonders bevorzugt kleiner 3 GHz, besonders bevorzugt kleiner 100 MHz, besonders bevorzugt kleiner 10 MHz.

[0013] Durch die Verwendung einer schmalbandigen Laserdiode mit einem internen frequenz-selektiven Element wird es weiterhin möglich, auf eine regelmäßige Kalibrierung (d. h. vor oder während jeder Messung) der durch die von der (mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen) angesteuerten Laserdiode emittierten Strahlung zu verzichten. Es ist lediglich notwendig, in großen Zeitabständen eine Wellenlängenkontrolle vorzunehmen. Dies reduziert den apparativen und zeitlichen Aufwand erheblich, wodurch ein Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens auch mit konventionellen, preiswerten Geräten möglich wird. Eine Lichtquelle, die eine solche Echtzeit-Untergrundunterdrückung für die Raman-Spektroskopie ermöglicht, erforderte nach dem bisherigen Stand der Technik einen deutlich höheren apparativen Aufwand.

[0014] Die verwendete Laserdiode ist vorzugsweise monolithisch und für einen vorgegebenen Wellenlängenbereich durchstimmbare schmalbandig ausgebildet.

[0015] Vorzugsweise wird die Laserdiode mit einer Frequenz größer als 0,1 Hz zwischen den beiden Stromstärken (bzw. anderen Anregungsbedingungen) hin und her geschaltet. Alternativ ist auch eine nicht-periodische Anregung möglich. Voraussetzung ist lediglich, dass die Laserdiode innerhalb eines (vorzugsweise kleinen) Zeitintervalls mit mindestens zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen derart angesteuert wird, dass sie auf mindestens zwei Wellenlängen mit einem ausreichenden Wellenlängenabstand (vorzugsweise 0,5 nm) emittiert. Das Zeitintervall beträgt vorzugsweise 60 s, besonders bevorzugt 10 s, besonders bevorzugt 1 s, besonders bevorzugt 0,1 s und wird so gewählt. Als Detektor wird vorzugsweise eine CCD-Zeile verwendet. Als spektral-optisches System wird vorzugsweise ein Spektrograph mit CCD-Zeile verwendet. Weiterhin ist es vorgesehen, die Laserdiode mittels einer Anregungsquelle (bevorzugt Stromquelle) anzusteuern, wobei die Ausgangsleistung der Anregungsquelle moduliert wird. Zur Modulation der Anregungsquelle wird vorzugsweise ein Funktionsgenerator, besonders bevorzugt ein Rechteckgenerator verwendet. Es ist weiterhin vorgesehen, das spektral-optische System mit einem Datenverarbeitungsgerät zur Auswertung der vom spektral-optischen System erhaltenen Messdaten zu verbinden. Um für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen (welche vorzugsweise alternierend in das Medium eingekoppelt werden) auch die dazugehörigen Raman-Spektren zu detektieren, was zur Untergrundunterdrückung (Berechnung) notwendig ist, ist es erfindungsgemäß vorge-

sehen, nicht nur die Anregungsquelle zur Ansteuerung der Laserdiode, sondern auch das spektral-optische System bzw. das mit dem spektral-optischen System verbundene Datenverarbeitungsgerät zu tun. Hierzu sind neben der Anregungsquelle auch das spektral-optische System und das Datenverarbeitungsgerät mit dem Mittel zur Ansteuerung der Laserdiode (Modulator) verbunden.

[0016] Die Vorrichtung zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums weist erfindungsgemäß eine Anregungslichtquelle, ein spektral-optisches System und ein Datenverarbeitungsgerät auf, wobei das spektral-optische System mit dem Datenverarbeitungsgerät verbunden ist, wobei die Vorrichtung weiterhin Mittel zur Einkopplung der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium und Mittel zur Einkopplung der vom zu untersuchenden Medium gestreuten Strahlung in das spektral-optische System aufweist, wobei die Anregungslichtquelle eine Laserdiode mit einem internen frequenz-selektiven Element ist, wobei die Laserdiode zur Erzeugung unterschiedlicher Anregungswellenlängen über einen Modulator mit einer Stromquelle verbunden ist, wobei das spektral-optische System und/oder das Datenverarbeitungsgerät mit dem Modulator verbunden ist. Hierdurch kann die Laserdiode sehr schmalbandig auf zwei Wellenlängen (vorzugsweise alternierend, entsprechend der Ansteuerung) emittieren, ohne dass es einer vorherigen Kalibrierung der einzelnen Wellenlängen bzw. der Laserdiode bedarf. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung können Raman-Spektren mit hoher Empfindlichkeit (bei Eliminierung von Fixed Pattern und Fluoreszenzanteil) ermittelt werden, wobei die erfindungsgemäße Vorrichtung einen vergleichsweise einfachen Aufbau (lediglich eine Anregungslichtquelle, keine externe Kavität) aufweist.

[0017] Erfindungsgemäß weist das Mittel zur Ansteuerung der Laserdiode eine mit einem Modulator verbundene Stromquelle auf. Alternativ weist das Mittel zur Ansteuerung der Laserdiode ein Mittel zur Steuerung der Intensität der optischen Anregung des aktiven Mediums der Laserdiode oder ein Mittel zur Steuerung der Temperatur des Resonators der Laserdiode auf. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung zusätzlich optische Filter, beispielsweise zur Eliminierung der Rayleigh-Linie auf.

[0018] Erfindungsgemäß ist das spektral-optische System oder das Datenverarbeitungsgerät mit dem Mittel zur Ansteuerung der Laserdiode (Modulator) verbunden, da hierdurch die Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen und die Detektion des gestreuten Licht synchron erfolgen können. Hierdurch lassen sich beispielsweise schnell ändernde Prozesse zeitaufgelöst überwachen. Hierzu kann die Laserdiode bzgl. ihrer Anregungsbedingungen auch mit

deutlich höheren Frequenzen, beispielsweise größer 10 Hz angesteuert werden.

[0019] Der Modulator ist vorzugsweise ein Funktionsgenerator, besonders bevorzugt ein Rechteckgenerator. Das Mittel zur Einkopplung der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium und das Mittel zur Einkopplung der vom zu untersuchenden Medium rückgestreuten Strahlung in das spektral-optische System weist vorzugsweise eine optische Faser auf.

[0020] Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

[0021] Fig. 1 eine Vorrichtung zur Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums gemäß der vorliegenden Erfindung in schematischer Darstellung,

[0022] Fig. 2 das Raman-Spektrum von Phenanthren bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_1 und λ_2 ,

[0023] Fig. 3 das Differenzspektrum der beiden Raman-Spektren aus Fig. 2,

[0024] Fig. 4 eine Rekonstruktion des Differenzspektrums aus Fig. 3 und

[0025] Fig. 5 ein Referenzspektrum von Phenanthren.

[0026] Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Erzeugung und Detektion eines Raman-Spektrums mit einer hohen Empfindlichkeit bei einem vergleichsweise geringen apparativen Aufwand. Die Laserdiode **1** ist mit der Gleichstromquelle **3** verbunden, wobei die Gleichstromquelle **3** mit einem Rechteckgenerator **4** verbunden ist, der Rechteckpulse mit einer Frequenz von 0,1 Hz erzeugt. Mit diesen Rechteckpulsen des Rechteckgenerators **4** wird die Ausgangsleistung der Gleichstromquelle **3** moduliert. Dadurch wird die Laserdiode **1** alternierend mit zwei unterschiedlichen elektrischen Strömen (Stromstärken) angesteuert. Hierdurch emittiert die Laserdiode **1** schmalbandig auf zwei unterschiedlichen Wellenlängen, wodurch erfindungsgemäß der Einsatz mehrerer Anregungslichtquellen vermieden werden kann. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Laserdiode **1** mit Stromstärken von 150 mA und 250 mA alternierend mit einer Frequenz von 0,1 Hz angesteuert.

[0027] Hierdurch emittiert die Laserdiode **1** alternierend mit den Wellenlängen $\lambda_2 = 785,0$ nm und $\lambda_1 = 784,5$ nm. Diese Wellenlängen werden nun über den optischen Isolator **2** und das Linsensystem **15** in die optische Faser **6** eingekoppelt. Danach wird die Anregungsstrahlung über den Raman-Messkopf **7** in das zu untersuchende Medium **8** eingekoppelt. Das

zu untersuchende Medium **8** ist vorzugsweise derart angeordnet, dass kein die Messung beeinträchtigendes Störlicht in den Raman-Messkopf **7** gelangt. Die Anregungsstrahlung wird nun teilweise von dem zu untersuchenden Medium **8** gestreut und die gestreute Strahlung des zu untersuchenden Mediums **8** wird über den Raman-Messkopf **7** sowie die optische Faser **9** in das spektral-optische System **10**, bestehend aus dem Spektrograph **14** und der CCD-Zeile **13**, eingekoppelt. Im spektral-optischen System **10** wird nun alternierend das Spektrum **16** der rückgestreuten Strahlung bei der Anregungswellenlänge λ_1 sowie das Spektrum **17** der rückgestreuten Strahlung bei der Anregungswellenlänge λ_2 detektiert (siehe **Fig. 2**) und die Daten über diese Spektren **16**, **17** an das Datenverarbeitungsgerät **11** weitergeleitet. Die CCD-Zeile **13** des spektral-optischen Systems **10** und das Datenverarbeitungsgerät **11** sind (neben der Laserdiode **1**) ebenfalls (über die Leitung **5**) mit dem Rechteckgenerator **4** verbunden. (Alternativ reicht es jedoch aus, dass neben der Laserdiode **1** lediglich die CCD-Zeile **13** über die Leitung **5** mit dem Rechteckgenerator **4** verbunden ist.) Die Ansteuerung der Laserdiode **1** und die Detektion der Raman-Spektren **16**, **17** (bei den jeweiligen Anregungswellenlängen λ_1 und λ_2) kann somit synchron erfolgen. So kann das Datenverarbeitungsgerät **11** für die zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_1 und λ_2 Raman-Spektren **16**, **17** erhalten und dadurch in einfacher Weise ein Raman-Spektrum berechnen, in welchem der Untergrund (Fixed Pattern, Fluoreszenzuntergrund) rechnerisch eliminiert wird. Dazu wird aus den Raman-Spektren **16**, **17** zunächst das Differenzspektrum **18** ermittelt (siehe **Fig. 2**), aus dem bereits Fixed Pattern und Untergrundsignale entfernt sind. Aus dem Differenzspektrum **18** kann dann eine mathematische Rekonstruktion **20** des Differenzspektrums erfolgen (siehe **Fig. 4**). Ein Vergleich mit einem Referenzspektrum (siehe **Fig. 5**) zeigt gute Übereinstimmung der Raman-Signale des rückgerechneten Spektrums mit denen des Referenzspektrums.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums (**20**) eines zu untersuchenden Mediums (**8**) mit folgenden Verfahrensschritten:
 – Erzeugung elektromagnetischer Anregungsstrahlung mittels einer Laserdiode (**1**),
 – Einkoppeln der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium (**8**),
 – Einkoppeln der vom zu untersuchenden Medium (**8**) gestreuten elektromagnetischen Strahlung in ein spektral-optisches System (**10**) zur spektralen Analyse der gestreuten Strahlung, wobei die eine Laserdiode (**1**) zur Erzeugung von Anregungsstrahlung mindestens zweier unterschiedlicher Wellenlängen (λ_1 , λ_2) mit mindestens zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen angesteuert wird und aus der gestreuten Strahlung für die unter-

schiedlichen Anregungswellenlängen (λ_1 , λ_2) jeweils mindestens ein Raman-Spektrum (**16**, **17**) detektiert wird und aus den mindestens zwei detektierten Raman-Spektren (**16**, **17**) das Raman-Spektrum (**20**) des zu untersuchenden Mediums (**8**) ermittelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen für die Laserdiode (**1**) durch den an die Laserdiode (**1**) angelegten elektrischen Strom eingestellt werden und die Laserdiode (**1**) mit einem internen frequenzselektiven Element verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserdiode (**1**) alternierend mit mindestens zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen angesteuert wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserdiode (**1**) alternierend mit zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen angesteuert wird, wobei das Hin- und Herschalten zwischen den Anregungsbedingungen mit einer Frequenz größer als 0,1 Hz vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserdiode (**1**) innerhalb eines Zeitintervalls mit mindestens zwei unterschiedlichen Anregungsbedingungen derart angesteuert wird, dass sie auf mindestens zwei Wellenlängen mit einem Wellenlängenabstand von mindestens 0,5 nm emittiert

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeitintervall 60 s, bevorzugt 10 s beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeitintervall 1 s, bevorzugt 0,1 s beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserdiode (**1**) vor dem Einkoppeln der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium (**8**) kalibriert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als frequenzselektives Element ein Gitter, ein Etalon oder ein Mach-Zehnder-Interferometer verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als spektral-optisches System (**10**) ein Spektrograph (**14**) mit CCD-Zeile (**13**) verwendet wird und/oder dass die von der Laserdiode (**1**) erzeugte Anregungsstrahlung mittels eines Raman-Messkopfes (**7**) in das zu untersuchende Medium (**8**) eingekoppelt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Laserdiode (1) erzeugte Anregungsstrahlung vor dem Einkoppeln in das zu untersuchende Medium (8) verstärkt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vom zu untersuchenden Medium (8) gestreute Strahlung mittels einer optischen Faser (9) in das spektral-optische System (10) eingekoppelt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserdiode (1) mittels einer Stromquelle (3) angesteuert wird, wobei die Ausgangsleistung der Stromquelle (3) moduliert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Modulation ein Funktionsgenerator (4) verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion eines Raman-Spektrums (16, 17) jeweils innerhalb des Zeitintervalls erfolgt, in dem die Stromstärke des an die Laserdiode (1) angelegten Stroms konstant ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Raman-Spektren (16, 17) mittels eines Datenverarbeitungsgerätes (11) gespeichert werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Detektionen der Raman-Spektren (16, 17) mit der alternierenden Ansteuerung der Laserdiode (1) synchronisiert werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Synchronisation der Detektionen der Raman-Spektren (16, 17) und der Ansteuerung der Laserdiode (1) sowohl die Ausgangsleistung einer Anregungsquelle moduliert als auch ein Detektor des spektral-optischen Systems (10) synchronisiert werden.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aus den mindestens zwei frequenzverschobenen detektierten Raman-Spektren (16, 17) der Untergrund und das Fixed Pattern rechnerisch eliminiert wird.

19. Vorrichtung zur Erzeugung und zur Detektion eines Raman-Spektrums (20) eines zu untersuchenden Mediums (8) aufweisend:

- eine Anregungslichtquelle,
- ein spektral-optisches System (10) und ein Datenverarbeitungsgerät (11), wobei das spektral-optische System (10) mit dem Datenverarbeitungsgerät (11) verbunden ist,

– Mittel zur Einkopplung der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium (8),

– Mittel zur Einkopplung der vom zu untersuchenden Medium (8) gestreuten Strahlung in das spektral-optische System (10),

wobei die Anregungslichtquelle eine Laserdiode (1) mit einem internen frequenz-selektiven Element ist, dadurch gekennzeichnet, dass

die Laserdiode (1) zur Erzeugung unterschiedlicher Anregungswellenlängen über einen Modulator mit einer Stromquelle (3) verbunden ist, wobei das spektral-optische System (10) und/oder das Datenverarbeitungsgerät (11) mit dem Modulator verbunden ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Modulator ein Funktionsgenerator ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Modulator ein Rechteckgenerator (4) ist.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zum Einkoppeln der Anregungsstrahlung in das zu untersuchende Medium (8) und das Mittel zum Einkoppeln der vom zu untersuchenden Medium (8) gestreuten Strahlung in das spektral-optische System eine optische Faser (9) und einen Raman-Messkopf (7) aufweisen.

23. Vorrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Laserdiode (1) und zu untersuchendem Medium (8) ein optischer Verstärker angeordnet ist.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das interne frequenz-selektive Element ein Gitter, ein Etalon oder ein Mach-Zehnder-Interferometer ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

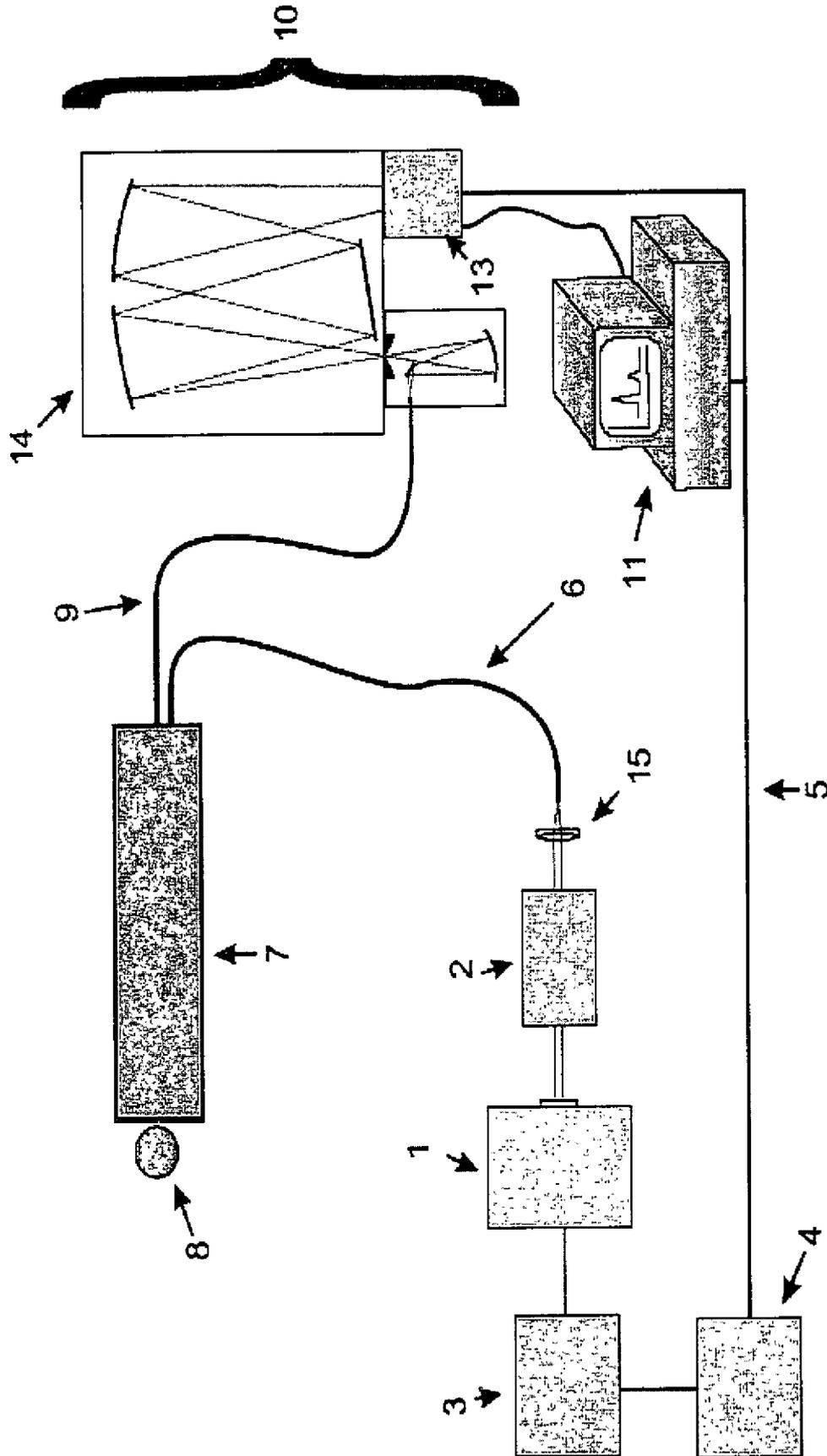


Fig. 1

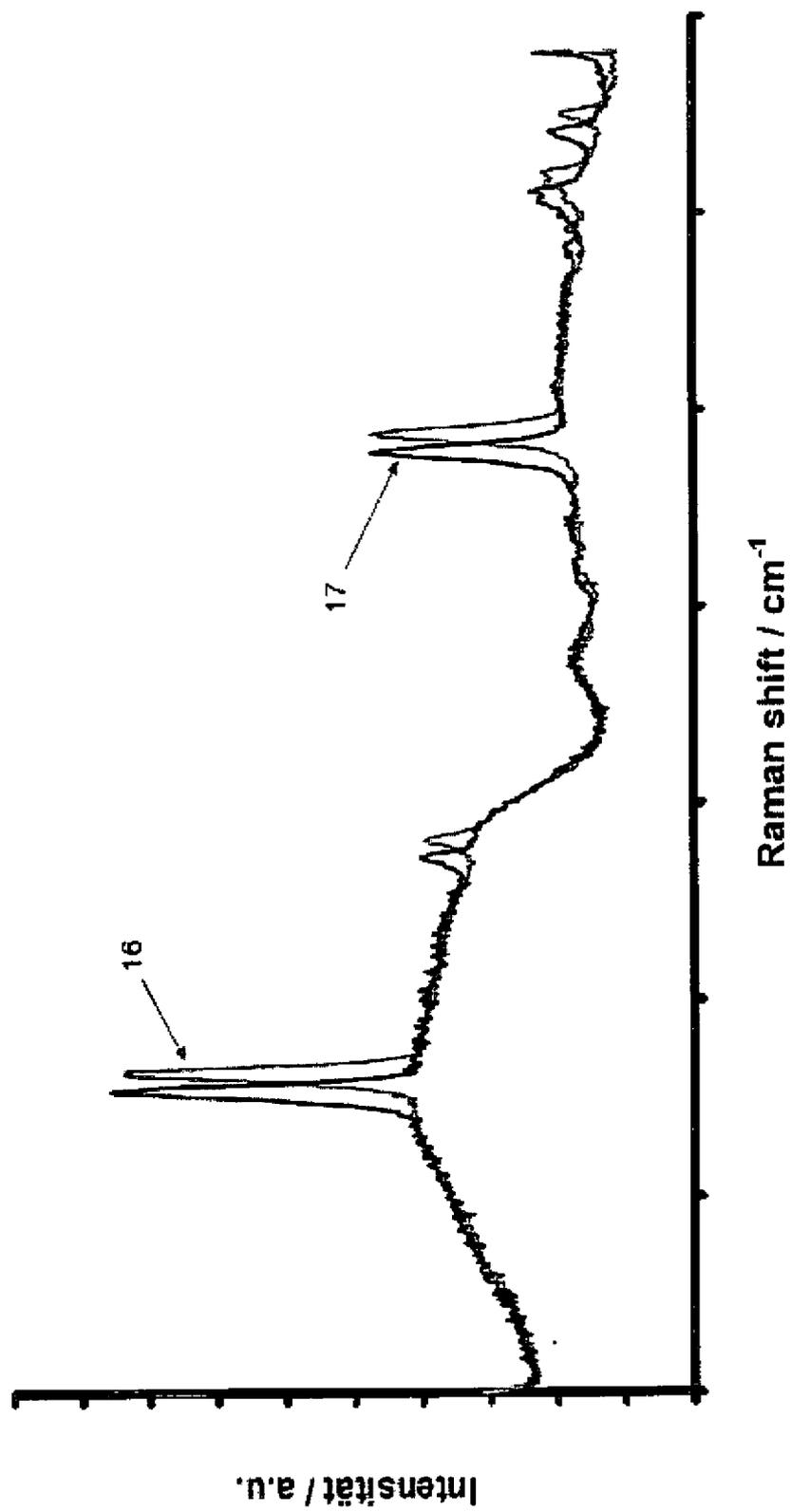


Fig. 2

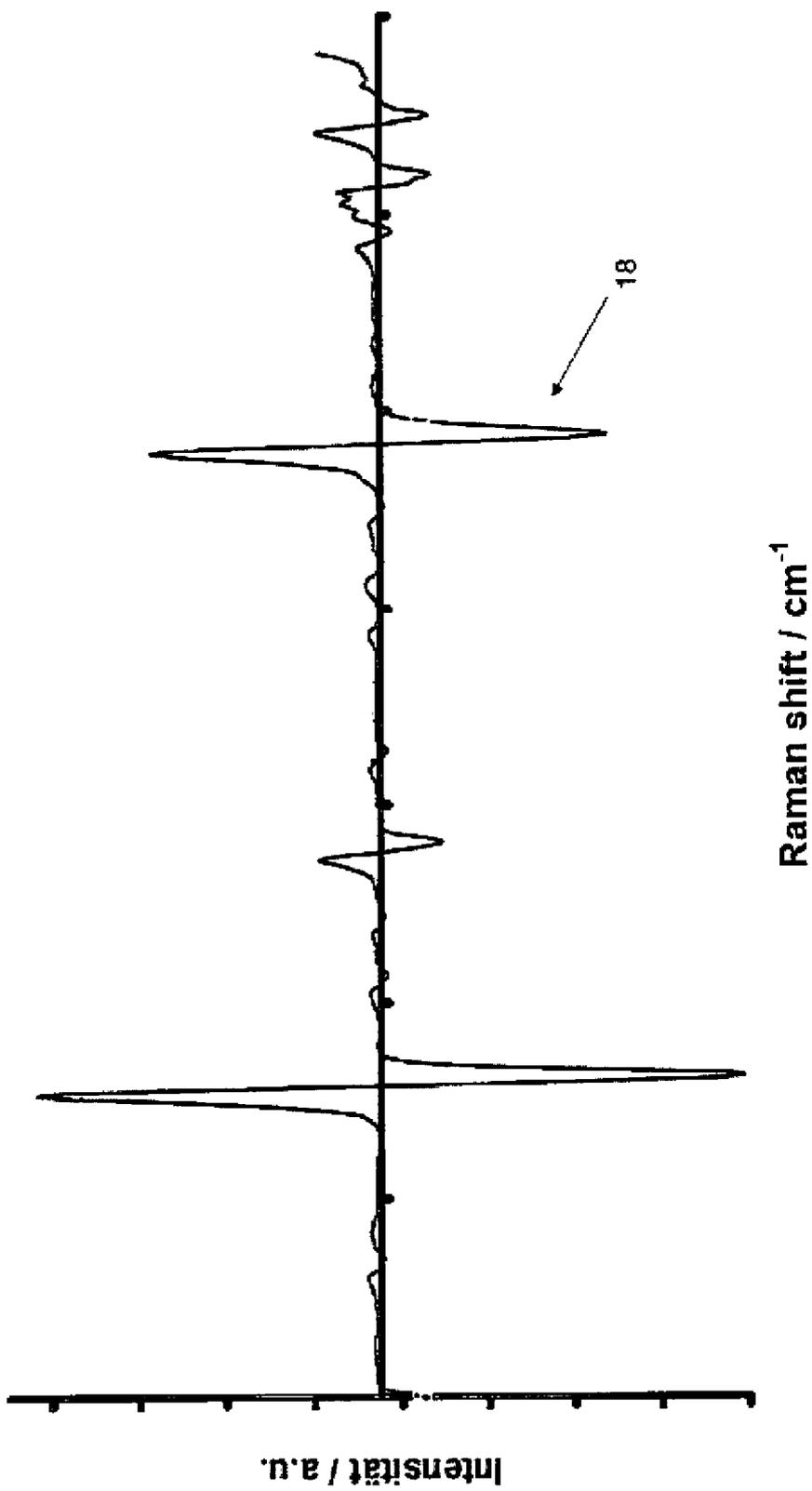


Fig. 3

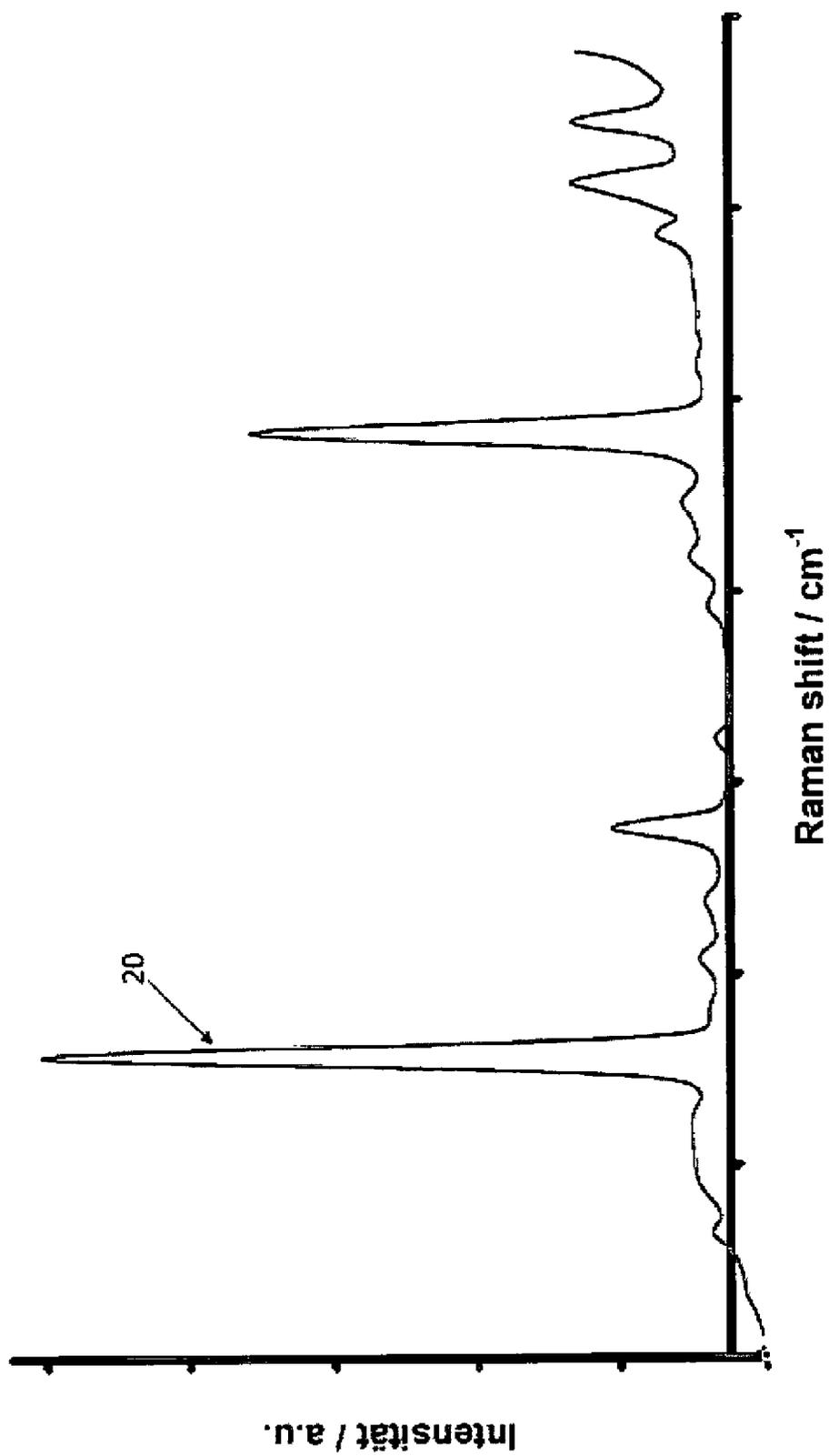


Fig. 4

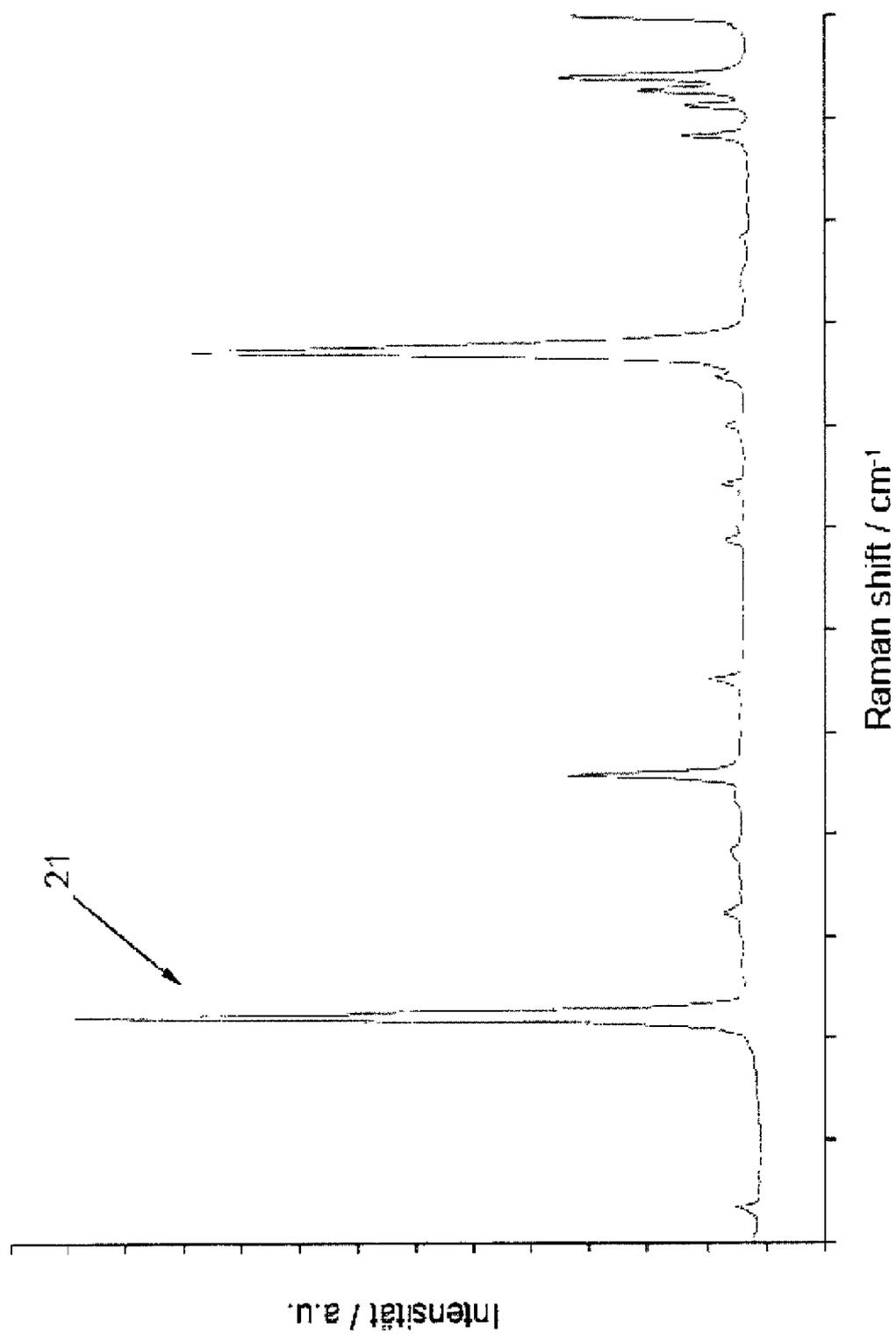


Fig. 5