



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117528
(43) 공개일자 2024년08월01일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G01N 21/25</i> (2006.01) <i>G01N 21/01</i> (2006.01)
 <i>G01N 21/27</i> (2006.01) <i>G01N 21/3504</i> (2014.01)
 <i>G01N 21/359</i> (2014.01) <i>G01N 21/39</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>G01N 21/255</i> (2013.01)
 <i>G01N 21/01</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7013596
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년04월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044356
 (87) 국제공개번호 WO 2023/106196
 국제공개일자 2023년06월15일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2021-200845 2021년12월10일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 가부시키키가이샤 호리바 세이사쿠쇼
 일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시마치 2 반치</p> <p>(72) 발명자
 츠카타니 고스케
 일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시쇼 2반치 가부시키키가이샤 호리바 세이사쿠쇼 내
 홋타 고헤이
 일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시쇼 2반치 가부시키키가이샤 호리바 세이사쿠쇼 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인태평양</p> |
|--|---|

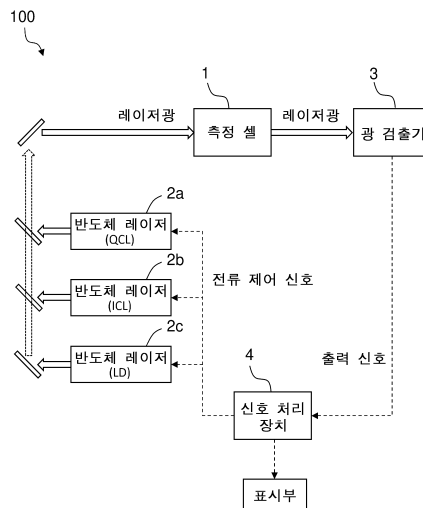
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 분석 장치 및 분석 방법

(57) 요약

샘플이 도입된 측정 셀에 광을 조사하고, 해당 측정 셀을 통과한 광을 검출하여, 상기 샘플 중에 포함되는 측정 대상 성분을 분석하는 분석 장치로서, 양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원, 그리고 양자 캐스케이드 레이저 및 인터밴드 캐스케이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원으로부터 선택되는 2종 이상의 레이저 광원과, 상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 검출하는 광 검출기와, 상기 각 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키는 광원 제어부를 구비하는 분석 장치.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/27 (2013.01)

G01N 21/3504 (2013.01)

G01N 21/359 (2013.01)

G01N 21/39 (2013.01)

(72) 발명자

야마모토 도모미

일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시
쵸 2반치 가부시키키가이샤 호리바 세이샤쿠쇼 내

이도 다쿠야

일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시
쵸 2반치 가부시키키가이샤 호리바 세이샤쿠쇼 내

시부야 교지

일본 교토후 교토시 미나미쿠 기쇼인 미야노히가시
쵸 2반치 가부시키키가이샤 호리바 세이샤쿠쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

샘플이 도입된 측정 셀에 광을 조사하고, 해당 측정 셀을 통과한 광을 검출하여, 상기 샘플 중에 포함되는 측정 대상 성분을 분석하는 분석 장치로서,

양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원, 그리고 양자 캐스케이드 레이저 및 인터밴드 캐스케이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원으로부터 선택되는 2종 이상의 레이저 광원과,

상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 검출하는 광 검출기와,

상기 각 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키는 광원 제어부를 구비하는 분석 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 광원 제어부가 상기 각 레이저 광원을 서로 동일한 발진 주기로 펄스 발진시키는 분석 장치.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을, 상기 레이저 광원보다도 적은 수의 상기 광 검출기로 검출하도록 구성된 분석 장치.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 단일의 상기 광 검출기로 검출하도록 구성된, 분석 장치.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 각 레이저 광원은, 각각 상이한 측정 대상 성분에 대응한 발진 파장의 레이저광을 출사하는 분석 장치.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광 검출기가 상기 각 레이저 광원의 발진 파장에 감도를 가지는 것인 분석 장치.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 광 검출기가 양자형 광전 소자를 이용한 것인 분석 장치.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 레이저 광원과, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원을 구비하고,

상기 광원 제어부가

상기 제1 레이저 광원의 변조용의 베이스 전류 또는 베이스 전압을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제1 레이저 광원의 발진 파장을 변조하고,

상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 펄스 발진용의 펄스 전류 또는 펄스 전압의 피크값을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 발진 파장을 변조시키는 분석 장치.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 측정 대상 성분이 HCl 및/또는 HF를 적어도 포함하고,

상기 광원 제어부가

상기 각 레이저 광원 중 어느 것의 발진 파장을 HCl의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시키고,

상기 각 레이저 광원 중 어느 것의 발진 파장을 HF의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시키는 분석 장치.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 광 검출기의 출력 신호에 기초하여, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하고,

상기 농도 산출부는

HCl의 농도를 측정하는 경우에는, 3.30 μm 이상 3.64 μm 이하의 HCl의 흡수에 기초하여 농도를 산출하고,

HF의 농도를 측정하는 경우에는, 2.39 μm 이상 2.65 μm 이하의 HF의 흡수에 기초하여 농도를 산출하는 분석 장치.

청구항 11

샘플이 도입된 측정 셀에 광을 조사하고, 해당 측정 셀을 통과한 광을 검출하여, 상기 샘플 중에 포함되는 측정 대상 성분을 분석하는 분석 방법으로서,

양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원, 그리고 양자 캐스케이드 레이저 및 인터밴드 캐스케이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원으로부터 선택되는 2종 이상의 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키고,

상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 광 검출기로 검출하는 분석 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 예를 들면 가스의 성분 분석 등에 이용되는 분석 장치 및 분석 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 레이저 등의 광원을 이용한 분석 장치로서는, 샘플에 포함되는 복수의 성분을 측정하기 위해서, 샘플이 수용되는 측정 셀과, 해당 측정 셀에 레이저광을 조사하는 광원인 복수의 레이저 광원과, 측정 셀을 투과한 광을 검출하는 광 검출기를 구비하는 것이 알려져 있다. 이러한 분석 장치로서, 예를 들면 특허 문헌 1에는, 레이저 광원인 복수의 양자 캐스케이드 레이저의 구동 전압을 제어하여, 각 양자 캐스케이드 레이저의 발진 파장을 각각 상이한 측정 대상 성분에 대응시키도록 함과 아울러, 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키도록 함으로써, 복수의 측정 대상 성분의 분석을 1개의 분석 장치에 의해 단시간에 행하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특개 2019-066477호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그렇지만, 상기한 분석 장치는 복수의 레이저 광원으로서 모두 양자 캐스캐이드 레이저를 이용하기 때문에, 해당 분석 장치에 있어서 분석 가능한 성분은, 양자 캐스캐이드 레이저의 발진 파장역에 흡수 스펙트럼의 피크가 포함되는 것으로 한정된다.

[0005] 본 발명은 상술한 것 같은 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 레이저 광원을 이용한 분석 장치에 있어서, 많은 종류의 성분을 단시간에 분석할 수 있도록 하는 것을 주된 과제로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 즉 본 발명에 따른 분석 장치는, 샘플이 도입된 측정 셀에 광을 조사하고, 해당 측정 셀을 통과한 광을 검출하여, 상기 샘플 중에 포함되는 측정 대상 성분을 분석하는 분석 장치로서, 양자 캐스캐이드 레이저인 제1 레이저 광원, 인터밴드 캐스캐이드 레이저인 제2 레이저 광원, 그리고 양자 캐스캐이드 레이저 및 인터밴드 캐스캐이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원으로부터 선택되는 2종 이상의 레이저 광원과, 상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 검출하는 광 검출기와, 상기 각 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키는 광원 제어부를 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0007] 본 발명에 의하면, 레이저 광원으로서 상이한 복수 종류의 반도체 레이저를 이용하므로, 동일한 타입의 복수의 반도체 레이저를 레이저 광원으로서 이용하는 것에 비해, 레이저광의 발진 파장의 선택의 폭을 늘릴 수 있어, 보다 많은 종류의 성분을 분석할 수 있다. 또한, 각 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키므로, 어느 레이저 광원의 펄스가 오프로 되어 있는 동안에 다른 레이저 광원에 의한 계측이 가능해져, 단일의 광 검출기로, 복수 성분을 동시에 분석할 수 있다. 이것에 의해, 분석 시간의 단축을 도모함과 아울러, 각 레이저 광원을 연속파(CW) 발진시키는 경우에 비해, 소비 전력을 저감시킬 수 있다. 특히 양자 캐스캐이드 레이저는, 그 특성상, 소비 전력이 높고, CW 발진시키면 발열량이 크기 때문에, 배기열 기구가 대규모가 되어, 장치 사이즈나 코스트의 증대로 연결된다.

[0008] 또한 본 명세서에 있어서, 양자 캐스캐이드 레이저는 다단 양자 우물 구조에 의한 서브 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 주로 4 ~ 20 μm의 중적외광을 발진시킬 수 있는 것이다. 인터밴드 캐스캐이드 레이저는 양자 우물 구조에 의한 다단 PN 접합의 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 주로 3 ~ 5 μm의 중적외광을 발진시킬 수 있는 것이다. 양자 캐스캐이드 레이저 및 인터밴드 캐스캐이드 레이저 이외의 반도체 레이저는, 양자 우물 구조에 의한 단일 PN 접합의 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 주로 0.3 ~ 3 μm의 자외광, 가시광 또는 근적외광을 발진시킬 수 있는 것이다.

[0009] 상기 분석 장치는, 상기 광원 제어부가 상기 각 레이저 광원을 서로 동일한 발진 주기로 펄스 발진시키도록 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0010] 이와 같이 하면, 각 레이저 광원에 대응하는 광 강도 신호가 각 발진 주기에 있어서, 동일한 시간차로 광 검출기로부터 차례로 출력되므로 신호 처리가 용이하게 되어, 각 성분을 보다 단시간에 분석할 수 있다.

[0011] 상기 분석 장치는 상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을, 상기 레이저 광원보다도 적은 수의 상기 광 검출기로 검출하도록 구성되어 있는 것이 바람직하고, 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 단일의 상기 광 검출기로 검출하도록 구성되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0012] 이와 같이 하면, 광 검출기를 복수의 레이저 광원의 사이에서 공통화할 수 있으므로, 장치 구성을 간단하게 하고, 분석 장치를 소형화할 수 있다.

[0013] 상기 분석 장치의 구체적 양태로서는, 상기 각 레이저 광원은 각각 상이한 측정 대상 성분에 대응한 발진 파장의 레이저광을 출사하도록 구성된 것을 들 수 있다.

[0014] 또한 복수의 레이저 광원으로부터의 광을 단일의 광 검출기로 검출할 수 있도록 하려면, 상기 각 레이저 광원의 발진 파장에 감도를 가지는 것이 바람직하고, 예를 들면 2 ~ 10 μm 이상의 넓은 파장 범위에 걸쳐서 감도를 가

지는 것이 바람직하다. 이 경우, 광 검출기의 응답 속도를 높게 하여, 적은 수의 광 검출기에 의해 단시간에 다성분을 분석할 수 있도록 하려면, 상기 광 검출기가 양자형 광전 소자를 이용한 것이 바람직하고, InAsSb나 HgCdTe를 검출 소자로 하고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0015] 그런데 이런 종류의 분석 장치에서는, 분석 정밀도를 높이기 위해, 레이저 광원의 구동 전류나 구동 전압을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 레이저 광원으로부터 출력되는 레이저광의 발진 파장을 측정 대상 성분의 피크를 중심으로 변조시키는(파장 스위프(sweep)) 경우가 많다. 특히 문헌 1에는, 레이저 광원인 양자 캐스케이드 레이저의 펄스 발진용의 일정한 펄스 전류 또는 펄스 전압과는 다른 변조용의 베이스 전류 또는 전압(펄스 발진을 위한 임계값 이하의 값)을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 레이저 광원의 발진 파장을 변조시키는 것이 기재되어 있다.

[0016] 상기 분석 장치는 상기 제1 레이저 광원과, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원을 구비하고, 상기 광원 제어부가 상기 제1 레이저 광원의 변조용의 베이스 전류 또는 베이스 전압을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제1 레이저 광원의 발진 파장을 변조하고, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 변조용의 베이스 전류 또는 베이스 전압을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 발진 파장을 변조시키도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0017] 이와 같이, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원 또는 이들 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원을, 양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원과 동일한 구동 방법으로 구동시킴으로써, 각 레이저 광원의 소자의 온도 변화를 발생시켜, 발진 파장을 충분히 변조시킬 수 있다.

[0018] 한편으로, 본 발명자 등이 열심히 검토한 결과, 펄스 발진용의 일정한 펄스 전류 등과 함께 변조용의 베이스 전류 등을 소정의 주파수로 변화시킨다고 하는 양자 캐스케이드 레이저의 구동 방법을, 인터밴드 캐스케이드 레이저나 이들 이외의 반도체 레이저에 적용하는 경우, 측정 대상 성분의 광 흡수 스펙트럼의 흡수선폭에 대해서 충분한 변조를 행할 수 없는 경우가 드물게 있는 것이 판명되었다.

[0019] 본 발명자 등이 더 열심히 검토한 결과, 이러한 경우가 드물게 있는 원인은, 각종 레이저 광원의 동작 원리상의 차이에 따라, 양자 캐스케이드 레이저는 구동 전력이 비교적 높기 때문에, 베이스 전류 등의 변화에 의한 소자의 온도 변화가 파장 변조에 주는 효과가 큰데 반하여, 인터밴드 캐스케이드 레이저나 이들 이외의 반도체 레이저의 파장 변조는 구동 전력이 비교적 낮기 때문에, 베이스 전류 등의 변화에 의한 소자의 온도 변화가 파장 변화의 파장 변조에 주는 효과가 작아지기 때문임을 알아냈다. 또한 본 발명자 등은, 인터밴드 캐스케이드 레이저나 이들 이외의 반도체 레이저에서는, 레이저 발진을 위한 구동 전류 등의 변화에 의한 소자의 캐리어 밀도의 변화가 파장 변조에 주는 효과가 상대적으로 커지므로, 이 효과를 이용하는 것에 의해서도 파장 변조의 범위를 넓힐 수 있음을 알아냈다.

[0020] 여기서 조건에 따라서는, 상기한 분석 장치는 상기 제1 레이저 광원과, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원을 구비하고, 상기 광원 제어부가, 상기 제1 레이저 광원의 변조용의 베이스 전류 또는 베이스 전압을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제1 레이저 광원의 발진 파장을 변조하고, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 펄스 발진용의 펄스 전류 또는 펄스 전압의 피크값을 소정의 주파수로 변화시킴으로써, 상기 제2 레이저 광원 또는 상기 제3 레이저 광원의 발진 파장을 변조시키도록 구성되어도 된다.

[0021] 이와 같이 해도, 양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원의 발진 파장과, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원 또는 이들 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원의 발진 파장을 변조할 수 있다. 즉, 그 특성상, 소자의 온도 변화에 의한 파장 변조의 효과가 지배적인 제1 레이저 광원에 대해서는, 구동 전류 등의 베이스값을 변화시킴으로써 발진 파장의 변조를 행할 수 있다. 한편으로, 그 특성상, 소자의 캐리어 밀도 변화에 의한 파장 변조의 효과가 지배적인 제2 레이저 광원 또는 제3 레이저 광원은, 구동 전류 등의 피크값, 즉 펄스 전류 등을 변화시킴으로써, 발진 파장의 변조를 행할 수 있다.

[0022] 상기 분석 장치의 구체적 양태로서는, 상기 측정 대상 성분이 HCl 및/또는 HF를 적어도 포함하고, 상기 광원 제어부가 상기 각 레이저 광원 중 어느 것의 발진 파장을 HCl의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시켜, 상기 각 레이저 광원 중 어느 것의 발진 파장을 HF의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시키는 것이 바람직하다.

[0023] 이와 같이 하면, 레이저 광원으로서 양자 캐스케이드 레이저만을 이용하는 경우에는 정밀도 좋게 분석할 수 없었던 HCl 및/또는 HF를 정밀도 좋게 분석할 수 있게 된다.

[0024] 상기 광 검출기의 출력 신호에 기초하여, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하고, 상기 농도 산출부는 HCl의 농도를 측정하는 경우에는, 3.30 μm 이상 3.64 μm 이하의 HCl의 흡수에 기초하여 농도

를 산출하고, HF의 농도를 측정하는 경우에는, 2.39 μm 이상 2.65 μm 이하의 HF의 흡수에 기초하여 농도를 산출하는 것이 바람직하다. 여기서 제2 레이저 광원은 3.30 μm 이상 3.64 μm 이하의 파장을 포함하는 발진 파장의 레이저광을 사출한다. 한편으로 제3 레이저 광원은 2.39 μm 이상 2.65 μm 이하의 파장을 포함하는 발진 파장의 레이저광을 사출한다.

[0025] 또한 본 발명의 분석 방법은, 샘플이 도입된 측정 셀에 광을 조사하고, 해당 측정 셀을 통과한 광을 검출하여, 상기 샘플 중에 포함되는 측정 대상 성분을 분석하는 분석 방법으로서, 양자 캐스케이드 레이저인 제1 레이저 광원, 인터밴드 캐스케이드 레이저인 제2 레이저 광원, 그리고 양자 캐스케이드 레이저 및 인터밴드 캐스케이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원으로부터 선택되는 2종 이상의 레이저 광원을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시켜, 상기 각 레이저 광원으로부터 사출되어 상기 측정 셀을 통과한 광을 광 검출기로 검출하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 이러한 분석 방법이면, 상기한 본 발명의 분석 장치와 마찬가지로 작용 효과를 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 이상에 기술한 본 발명에 의하면, 레이저 광원을 이용한 분석 장치에 있어서, 많은 종류의 성분을 단시간에 분석할 수 있도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 분석 장치의 전체 모식도이다.

도 2는 동 실시 형태에 있어서의 신호 처리 장치의 기능 블록도이다.

도 3은 동 실시 형태에 있어서의 제1 레이저 광원의 구동 전류(전압) 및 변조 신호를 나타내는 도면이다.

도 4는 동 실시 형태에 있어서의 제2 레이저 광원의 구동 전류(전압) 및 변조 신호를 나타내는 도면이다.

도 5는 동 실시 형태에 있어서의 제3 레이저 광원의 구동 전류(전압) 및 변조 신호를 나타내는 도면이다.

도 6은 동 실시 형태에 있어서의 레이저 발진 파장의 변조 방법을 나타내는 모식도이다.

도 7은 의사 연속 발진에 의한 측정 원리를 나타내는 모식도이다.

도 8은 동 실시 형태에 있어서의 복수의 레이저 광원의 펄스 발진 타이밍 및 광 강도 신호의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 9는 동 실시 형태의 신호 분리부의 구성을 나타내는 모식도이다.

도 10은 동 실시 형태의 샘플 홀드 회로의 일례를 나타내는 도면이다.

도 11은 동 실시 형태에 있어서의 발진 파장, 광 강도 $I(t)$, 로그 강도 $L(t)$, 특징 신호 $F_i(t)$, 상관값 S_i 의 일례를 나타내는 시계열 그래프이다.

도 12는 동 실시 형태의 단독 상관값 및 샘플 상관값을 이용한 농도 산출의 개념도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 분석 장치(100)에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0030] 이 분석 장치(100)는 배기 가스 등의 샘플 가스 중에 포함되는 1 또는 복수 종류의 측정 대상 성분(여기에서는, 예를 들면 CO, CO₂, N₂O, NO, NO₂, H₂O, SO₂, CH₄, NH₃, HF, HCl, H₂S, HBr, HCN 등)의 농도를 측정하는 농도 측정 장치이며, 도 1에 나타내는 바와 같이, 샘플 가스가 도입되는 측정 셀(1)과, 해당 측정 셀(1)에 레이저광을 조사하는 복수의 레이저 광원(2)과, 측정 셀(1)을 투과한 레이저광의 광로 상에 마련되어 그 레이저광을 수광하는 광 검출기(3)와, 해당 광 검출기(3)의 출력 신호인 광 강도 신호를 수신하고, 그 값에 기초하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 신호 처리 장치(4)를 구비하고 있다.

[0031] 셀(1)은 상기 측정 대상 성분의 흡수 파장 대역에 있어서 광의 흡수가 거의 없는 석영, 플루오르화 칼슘, 플루오르화 바륨 등의 투명 재질로 광의 입사·출사구가 형성된 것이다. 이 셀(1)에는, 도시하지 않지만, 가스를 내부에 도입하기 위한 인렛 포트와, 내부의 가스를 배출하기 위한 아울렛 포트가 마련되어 있고, 상기 샘플 가스

는 이 인렛 포트로부터 해당 셀(1) 내에 도입된다.

- [0032] 레이저 광원(2)은 주어진 전류(또는 전압)에 의해서, 발진 파장을 변조하는(바꾸는) 것이 가능한 것이다. 본 실시 형태의 분석 장치(100)는 복수의 레이저 광원(2)으로서, 발진 파장역이 서로 상이한 복수 타입의 반도체 레이저를 구비하고 있고, 구체적으로는, 양자 캐스케이드 레이저(QCL:Quantum Cascade Laser)인 제1 레이저 광원(2a)과, 인터밴드 캐스케이드 레이저(ICL:Interband Cascade Laser)인 제2 레이저 광원(2b)과, 양자 캐스케이드 레이저 및 인터밴드 캐스케이드 레이저 이외의 반도체 레이저인 제3 레이저 광원(2c)을 구비하고 있다.
- [0033] 제1 레이저 광원(2a)인 양자 캐스케이드 레이저는, 다단 양자 우물 구조에 의한 서브 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 약 4 μm ~ 약 20 μm 의 파장 범위에 있어서 특정 파장의 레이저광을 발진시키는 것이고, 제2 레이저 광원(2b)인 인터밴드 캐스케이드 레이저는, 양자 우물 구조에 의한 다단 PN 접합의 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 약 3 μm ~ 약 5 μm 의 파장 범위에 있어서 특정 파장의 레이저광을 발진시키는 것이다. 제3 레이저 광원(2c)은 양자 우물 구조에 의한 단일 PN 접합의 밴드간 천이를 이용한 반도체 레이저이며, 주로 0.3 ~ 3 μm 의 자외광, 가시광, 근적외광을 발진시킬 수 있는 반도체 레이저이다. 본 실시 형태의 제3 레이저 광원(2c)은 약 1 μm ~ 약 3 μm 의 파장 범위에 있어서 특정 파장의 레이저광을 발진시키는 근적외 레이저 다이오드이다.
- [0034] 광 검출기(3)는 응답성이 좋은 양자형 광전 소자를 이용한 것이고, 본 실시 형태에서는 InAsSb를 검출 소자로 한 것이다. 또한 검출 소자로서는 이것에 한정하지 않고, 예를 들면 HgCdTe, InGaAs, PbSe 등을 이용해도 된다. 본 실시 형태에서는, 넓은 파장 범위에서 감도를 가지는 InAsSb를 검출 소자로 한 것으로, 복수의 레이저 광원(2a~2c)으로부터 사출되어 측정 셀(1)을 통과한 광을, 단일의(공통의) 광 검출기(3)에서 검출하도록 구성되어 있다. 또한, 측정 셀(1)을 통과한 레이저광의 강도가 높고, 광 검출기(3)의 직선성이 계측에 영향을 주는 경우는, 광 감쇠기 등의 광 강도 조절 기구를 레이저광의 광로 상에 마련해도 된다.
- [0035] 신호 처리 장치(4)는 버퍼, 증폭기 등으로 이루어지는 아날로그 전기 회로와, CPU, 메모리 등으로 이루어지는 디지털 전기 회로와, 이들 아날로그/디지털 전기 회로간을 중개하는 AD 컨버터, DA 컨버터 등을 구비한 것이다. 그리고, 신호 처리 장치(4)는 상기 메모리의 소정 영역에 격납한 소정의 프로그램에 따라서 CPU나 그 주변 기기가 협동함으로써, 도 2에 나타내는 바와 같이, 각 레이저 광원(2)의 출력을 제어하는 광원 제어부(5), 광 검출기(3)에 의해 얻어진 광 강도 신호로부터 레이저 광원(2)마다의 신호를 분리하는 신호 분리부(7), 및 신호 분리부(7)에 의해 분리된 레이저 광원(2)마다의 신호를 수신하고, 그 값을 연산 처리하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 신호 처리부(6)로서의 기능을 발휘한다.
- [0036] 이하에 각부를 상술한다.
- [0037] 광원 제어부(5)는 복수의 레이저 광원(2a~2c) 각각을 펄스 발진시킴과 아울러, 레이저광의 발진 파장을 소정의 주파수로 변조시키는 것이다. 또한, 광원 제어부(5)는, 복수의 레이저 광원(2a~2c)이 각각 상이한 측정 대상 성분에 대응한 발진 파장이 되도록 제어하는 것이고, 서로 동일한 발진 주기이고 또한 그러한 발진 타이밍이 서로 상이하도록 펄스 발진한다.
- [0038] 구체적으로 광원 제어부(5)는, 전류(또는 전압) 제어 신호를 출력함으로써 각 레이저 광원(2a~2c)의 전류원(또는 전압원)을 제어하여, 전류원(또는 전압원)의 구동 전류(구동 전압)를 펄스 발진시키기 위한 소정의 임계값 이상으로 한다. 이 광원 제어부(5)는 각 레이저 광원(2a~2c)을, 소정의 주기(예를 들면 0.5 ~ 5MHz)로 반복되는 소정의 펄스 폭(예를 들면 10 ~ 100ns, Duty비 5%)의 펄스 발진으로 의사 연속 발진(의사 CW)시킨다.
- [0039] 여기서 본 실시 형태의 광원 제어부(5)는, 각 레이저 광원(2a~2c)의 발진 파장을 상이한 제어 방법에 의해 변조시키도록 구성되어 있다.
- [0040] 구체적으로 광원 제어부(5)는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 제1 레이저 광원(2a)의 전류원(또는 전압원)을 제어하여, 파장 변조용의 발진 임계값 미만인 베이스 전류(베이스 전압)를 소정 주파수로 변화시킴으로써, 소자의 온도 변화를 발생시켜, 제1 레이저 광원(2a)의 발진 파장의 스위칭을 행하도록 구성되어 있다. 여기서 광원 제어부(5)는, 제1 레이저 광원(2a)의 전류원(또는 전압원)의 펄스 발진용의 펄스 전류(펄스 전압)의 피크값을 변화시키는 일 없이 일정값이 되도록 하고 있다.
- [0041] 또한 광원 제어부(5)는 도 4 및 도 5에 나타내는 바와 같이, 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c) 각각의 전류원(또는 전압원)을 제어하여, 펄스 발진용의 발진 임계값 이상인 펄스 전류(펄스 전압)의 피크값을 소정 주파수로 변화시킴으로써, 소자의 캐리어 밀도 변화를 발생시켜, 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c)의 발진 파장의 스위칭을 행하도록 구성되어 있다. 여기서 광원 제어부(5)는, 도 4에 나타내는 바와 같이, 제2 레

이러 광원(2b)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류(베이스 전압)를 소정 주파수로 변화시키도록 하고 있다. 또한 광원 제어부(5)는, 도 5에 나타내는 바와 같이, 제3 레이저 광원(2c)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류를 변화시키는 일 없이 일정값 또는 0이 되도록 하고 있다.

[0042] 각 레이저 광원(2a~2c)에 있어서의 레이저광의 발진 파장은, 도 6에 나타내는 바와 같이, 측정 대상 성분의 광 흡수 스펙트럼의 피크를 중심으로 하여 변조된다. 구동 전류를 변화시키는 변조 신호로서는, 삼각파 모양, 톱니파 모양 또는 정현파 모양으로 변화함과 아울러, 그 주파수가 예를 들면 0.1 ~ 10kHz의 신호이다. 또한, 도 3 ~ 도 5에는, 변조 신호가 삼각파 모양으로 변화하는 예를 나타내고 있다.

[0043] 또한, 광원 제어부(5)는 복수의 레이저 광원(2a~2c)이 각각 상이한 측정 대상 성분에 대응한 발진 파장이 되도록 제어한다.

[0044] 여기에서는, 측정 대상 성분이 CO, CO₂, N₂O, NO, NO₂, H₂O, SO₂, CH₄ 또는 NH₃인 경우에는, 광원 제어부(5)는 제 1 레이저 광원(2a)의 발진 파장을 각 성분의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시킨다.

[0045] 또한 측정 대상 성분이 HCl(염화수소)인 경우에는, 광원 제어부(5)는 제 2 레이저 광원(2b)의 발진 파장을 HCl의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시킨다. 구체적으로 광원 제어부(5)는 제 2 레이저 광원(2b)의 레이저광의 파장 변조 범위가, 바람직하게는 3.30 μm 이상 3.64 μm 이하의 파장, 보다 바람직하게는 3.3355 μm, 3.3546 μm, 3.3746 μm, 3.5728 μm, 3.6026 μm 중 어느 파장을 포함하도록 변조시킨다. 이와 같이 변조시킴으로써, H₂O(물) 및/또는 CH₄(메탄)의 간섭 영향을 작게 할 수 있어, 저농도의 HCl의 농도의 측정 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0046] 또한 측정 대상 성분이 HF(플루오르화 수소)인 경우에는, 광원 제어부(5)는 제 3 레이저 광원(2c)의 발진 파장을 HF의 광 흡수 스펙트럼에 대응하도록 변조시킨다. 구체적으로 광원 제어부(5)는, 제 2 레이저 광원(2c)의 레이저광의 파장 변조 범위가, 바람직하게는 2.39 μm 이상 2.65 μm 이하의 파장, 보다 바람직하게는 2.3958 μm, 2.4138 μm, 2.4331 μm, 2.4538 μm, 2.6398 μm 중 어느 파장을 포함하도록 변조시킨다. 이와 같이 변조시킴으로써, CO₂(이산화탄소), CO(일산화탄소), H₂O(물) 및/또는 CH₄(메탄)의 간섭 영향을 작게 할 수 있어, 저농도의 HF의 농도의 측정 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0047] 이와 같이 1개의 레이저 광원(2)을 의사 연속 발진시켜 광 검출기(3)에 의해 얻어지는 광 강도 신호는, 도 7과 같이 된다. 이와 같이 펄스 열전체로 광 흡수 스펙트럼(흡수 신호)을 취득할 수 있다.

[0048] 또한, 광원 제어부(5)는 각 레이저 광원(2a~2c)을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시킨다. 구체적으로는, 도 8에 나타내는 바와 같이, 각 레이저 광원(2a~2c)이 차례로 펄스 발진하여, 1개의 레이저 광원(2)에 있어서의 펄스 발진의 1주기 내에 그 외의 레이저 광원(2) 각각의 1펄스가 포함된다. 즉, 1개의 레이저 광원(2)의 서로 이웃하는 펄스 내에 그 외의 레이저 광원(2) 각각의 1펄스가 포함된다. 이 때, 복수의 레이저 광원(2)의 펄스는, 서로 중복하지 않도록 발진된다.

[0049] 신호 분리부(7)는 광 검출기(3)에 의해 얻어진 광 강도 신호로부터, 복수의 레이저 광원(2a~2c) 각각의 신호를 분리하는 것이다. 본 실시 형태의 신호 분리부(7)는, 도 9에 나타내는 바와 같이, 복수의 레이저 광원(2a~2c) 각각에 대응해서 마련된 복수의 샘플 홀드 회로(71)와 해당 샘플 홀드 회로(71)에 의해 분리된 광 강도 신호를 디지털 변환하는 AD 변환기(72)를 가지고 있다. 또한, 샘플 홀드 회로(71) 및 AD 변환기(72)는, 복수의 레이저 광원(2a~2c)에 공통의 하나인 것으로 해도 된다.

[0050] 샘플 홀드 회로(71)는 대응하는 레이저 광원(2)의 전류(또는 전압) 제어 신호와 동기된 샘플링 신호에 의해, 레이저 광원(2)의 펄스 발진의 타이밍과 동기된 타이밍에서, 광 검출기(3)의 광 강도 신호로부터, 대응하는 레이저 광원(2)의 신호를 분리하여 유지한다. 샘플 홀드 회로(71)의 일례를 도 10에 나타내지만, 이것에 한정되지 않는다. 여기서, 샘플 홀드 회로(71)는, 레이저 광원(2)의 펄스 발진의 후반 부분에 대응하는 신호를 분리하여 유지하도록 구성되어 있다. 구체적으로는, 샘플 홀드 회로(71)의 스위치(SW)의 개폐 타이밍이, 레이저 광원(2)의 펄스 발진의 타이밍과 동기하여 펄스 발진의 후반 부분에 대응하는 신호를 유지한다. 또한, 샘플 홀드 회로(71)는, 도 8에 나타내는 바와 같이, 상기 후반 부분(예를 들면 80 ~ 90ns 시점)에 있어서의 소정의 샘플링 포인트에서 신호를 분리한다. 이 신호 분리부(7)에 의해 분리된 각 레이저 광원(2)의 복수의 신호를 모음으로써 1개의 광 흡수 스펙트럼이 되어, 1개의 레이저 광원(2)을 의사 연속 발진시켰을 경우에 얻어지는 광 흡수 스펙트럼보다도 파장 분해능이 좋은 스펙트럼을 얻을 수 있다. 각 레이저 광원(2)마다 얻어진 복수의 광 흡수 스펙트럼을 시간 평균하여 이용해도 된다. 여기서, 샘플 홀드 회로(71)에 의해 펄스 발진의 일부분에 대응하는 신호를 분리하고 있으므로, AD 변환기(72)는 처리 속도가 느린 것이어도 된다.

[0051] 이와 같이 신호 분리부(7)에 의해 분리된 각 레이저 광원(2)의 흡수 스펙트럼을 이용하여 신호 처리부(6)는, 각 레이저 광원(2)에 대응하는 측정 대상 성분의 농도를 산출한다.

[0052] 신호 처리부(6)는 로그 연산부(61), 상관값 산출부(62), 격납부(63), 및 농도 산출부(64) 등으로 이루어진다.

[0053] 로그 연산부(61)는 광 검출기(3)의 출력 신호인 광 강도 신호에 로그 연산을 실시하는 것이다. 광 검출기(3)에 의해 얻어지는 광 강도 신호의 시계열 변화를 나타내는 함수 $I(t)$ 는, 도 11의 「광 강도 $I(t)$ 」와 같이 되고, 로그 연산을 실시함으로써, 도 11의 「로그 강도 $L(t)$ 」와 같이 된다.

[0054] 상관값 산출부(62)는 샘플광의 강도에 관련된 강도 관련 신호와 복수의 소정의 특징 신호 각각의 상관값을 산출하는 것이다. 특징 신호란 강도 관련 신호와 상관을 취함으로써, 강도 관련 신호의 파형 특징을 추출하기 위한 신호이다. 특징 신호로서는, 예를 들면 정현파 신호나, 그 이외의 강도 관련 신호로부터 추출하고 싶은 파형 특징에 맞춘 다양한 신호를 이용할 수 있다.

[0055] 이하에서는, 특징 신호에 정현파 신호 이외의 것을 이용했을 경우의 예를 설명한다. 상관값 산출부(62)는 샘플광의 강도에 관련된 강도 관련 신호와, 해당 강도 관련 신호에 대해서 정현파 신호(정현 함수)와는 상이한 상관이 얻어지는 복수의 특징 신호 각각의 상관값을 산출한다. 여기에서는, 상관값 산출부(62)는 로그 연산된 광 강도 신호(로그 강도 $L(t)$)를 강도 관련 신호로서 이용한다.

[0056] 또한, 상관값 산출부(62)는 측정 대상 성분의 종류수 및 간섭 성분의 종류수를 합한 수 이상의 수의 특징 신호 $F_i(t)(i=1, 2, \dots, n)$ 를 이용하여, 하기 식 (수 1)에 의해, 복수의 샘플 상관값 $S_i(t)$ 를 산출하는 것이다. 또한, 수 1에 있어서의 T 는, 변조의 주기이다.

[0057] [수 1]

$$S_i = \int_0^T L(t) \cdot F_i(t) dt \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$R_i = \int_0^T L_0(t) \cdot F_i(t) dt \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$S_i' = S_i - R_i$$

[0058] .

[0059] 상관값 산출부(62)는, 샘플 상관값을 산출할 때, 상기 식 (수 1)과 같이, 샘플광의 강도 관련 신호 $L(t)$ 과 복수의 특징 신호 $F_i(t)$ 의 상관값 S_i 를 구한다. 또한, 상관값 산출부(62)는, 상기 식 (수 1)과 같이, 레퍼런스광의 강도 관련 신호 $L_0(t)$ 와 복수의 특징 신호 $F_i(t)$ 의 상관값인 레퍼런스 상관값 R_i 를 구한다. 그리고, 상관값 산출부(62)는, 상기 식 (수 1)과 같이, 상관값 S_i 로부터 레퍼런스 상관값 R_i 을 뺀 샘플 상관값 S_i' 를 산출한다. 이것에 의해, 샘플 상관값에 포함되는 오프셋을 제거하여, 측정 대상 성분 및 간섭 성분의 농도에 비례한 상관값이 되어, 측정 오차를 저감시킬 수 있다. 또한, 레퍼런스 상관값을 빼지 않는 구성이어도 된다.

[0060] 여기서, 레퍼런스광의 취득 타이밍은, 샘플광과 동시, 측정의 전후 또는 임의의 타이밍이다. 레퍼런스광의 강도 관련 신호 또는 레퍼런스 상관값은, 미리 취득하여 격납부(63)에 기억시켜 두어도 된다. 또한, 레퍼런스광을 동시에 취득하는 방법은, 예를 들면, 광 검출기(3)를 2개 마련하고, 레이저 광원(2)으로부터의 변조광을 빔 스플리터 등에 의해 분기시키고, 한쪽을 샘플광 측정용으로 하고, 다른 쪽을 레퍼런스광 측정용으로 하는 것을 생각할 수 있다.

[0061] 본 실시 형태에서는, 상관값 산출부(62)는 복수의 특징 신호 $F_i(t)$ 로서, 정현 함수보다도 로그 강도 $L(t)$ 의 파형 특징을 파악하기 쉬운 함수를 이용하고 있다. 측정 대상 성분(예를 들면 SO_2) 및 1개의 간섭 성분(예를 들면 H_2O)을 포함하는 샘플 가스인 경우에는, 2개 이상의 특징 신호 $F_1(t)$, $F_2(t)$ 를 이용하는 것을 생각할 수 있고, 2개의 특징 신호 $F_1(t)$, $F_2(t)$ 로서는, 예를 들면, 흡수 스펙트럼의 형태에 가까운 로렌츠 함수에 기초한 함수와, 해당 로렌츠 함수에 기초한 함수의 미분 함수를 이용하는 것을 생각할 수 있다. 또한, 특징 신호로서는, 로렌츠 함수에 기초한 함수 대신에, 포크트 함수에 기초한 함수, 또는 가우스 함수에 기초한 함수 등을 이용할 수도 있다. 이러한 함수를 특징 신호에 이용함으로써, 정현 함수를 이용했을 때 보다도 보다 큰 상관값을 얻을 수 있어, 측정 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0062] 여기서, 특징 신호는 직류 성분을 제거, 즉 변조 주기로 적분했을 때 제로가 되도록 오프셋을 조정하는 것이 바

람직하다. 이렇게 함으로써, 광 강도의 변동에 의한 강도 관련 신호에 오프셋이 걸렸을 때의 영향을 제거할 수 있다. 또한, 특정 신호의 직류 성분을 제거하는 대신에, 강도 관련 신호의 직류 성분을 제거해도 되고, 특정 신호와 강도 관련 신호 모두 직류 성분을 제거해도 된다. 그 외, 특정 신호로서, 측정 대상 성분 및/또는 간섭 성분의 흡수 신호의 실측값, 또는 이것들을 본뜬 것을 각각 이용해도 된다.

[0063] 또한, 2개의 특정 신호 $F_1(t)$, $F_2(t)$ 를 서로 직교하는 직교 함수열 또는 직교 함수열에 가까운 함수열로 함으로써, 로그 강도 $L(t)$ 의 특징을 보다 효율적으로 추출할 수 있어, 후술하는 연립 방정식에 의해 얻어지는 농도를 정밀도 좋게 할 수 있다.

[0064] 격납부(63)는 측정 대상 성분 및 각 간섭 성분이 단독으로 존재하는 경우 각각의 강도 관련 신호와 복수의 특정 신호 $F_i(t)$ 로부터 구해진 측정 대상 성분 및 각 간섭 성분 각각의 단위 농도당 상관값인 단독 상관값을 격납하는 것이다. 이 단독 상관값을 구하는데 이용하는 복수의 특정 신호 $F_i(t)$ 는, 상관값 산출부(62)에서 이용하는 복수의 특정 신호 $F_i(t)$ 와 동일하다.

[0065] 여기서, 격납부(63)는 단독 상관값을 격납할 때, 측정 대상 성분 및 각 간섭 성분이 단독으로 존재하는 경우의 상관값으로부터 레퍼런스 상관값을 뺀 다음, 단위 농도당으로 환산하는 보정을 한 단독 상관값을 격납하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 단독 상관값에 포함되는 오프셋을 제거하여, 측정 대상 성분 및 간섭 성분의 농도에 비례한 상관값이 되어, 측정 오차를 저감시킬 수 있다. 또한, 레퍼런스 상관값을 빼지 않는 구성이어도 된다.

[0066] 농도 산출부(64)는 상관값 산출부(62)에 의해 얻어진 복수의 샘플 상관값을 이용하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이다.

[0067] 구체적으로 농도 산출부(64)는, 상관값 산출부(62)에 의해 얻어진 복수의 샘플 상관값과 격납부(63)에 격납된 복수의 단독 상관값에 기초하여, 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이다. 보다 상세하게는, 농도 산출부(64)는 상관값 산출부(62)에 의해 얻어진 복수의 샘플 상관값과, 격납부(63)에 격납된 복수의 단독 상관값과, 측정 대상 성분 및 각 간섭 성분 각각의 농도로 이루어지는 연립 방정식을 풀으로써, 샘플 가스에 포함되는 1 또는 복수 종류의 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이다.

[0068] 다음으로, 상기 각부의 상세 설명을 곁하여, 이 분석 장치(100)의 동작의 일례를 설명한다. 이하에서는, 샘플 가스 중에 1개의 측정 대상 성분(예를 들면 SO_2)과 1개의 간섭 성분(예를 들면 H_2O)이 포함되는 경우를 상정하고 있다.

[0069] <레퍼런스 측정>

[0070] 먼저, 광원 제어부(5)가 각 레이저 광원(2a~2c)을 제어하여, 변조 주파수로 또한 측정 대상 성분의 흡수 스펙트럼의 피크를 중심으로, 레이저광의 파장을 변조한다. 또한, 스캔 가스를 이용한 레퍼런스 측정 전에, 제로 가스를 이용한 레퍼런스 측정을 행하여, 레퍼런스 상관값의 측정을 행해도 된다.

[0071] 다음으로, 오퍼레이터에 의해 또는 자동적으로, 셀(1) 내에 스캔 가스(성분 농도를 미리 알고 있는 가스)가 도입되고, 레퍼런스 측정이 행해진다. 이 레퍼런스 측정은 측정 대상 성분이 단독으로 존재하는 스캔 가스와, 간섭 성분이 단독으로 존재하는 스캔 가스 각각에 있어서 행해진다.

[0072] 구체적으로는, 레퍼런스 측정에 있어서, 로그 연산부(61)가 광 검출기(3)의 출력 신호를 수신하여 로그 강도 $L(t)$ 을 산출한다. 그리고, 상관값 산출부(62)는 그 로그 강도 $L(t)$ 과 2개의 특정 신호 $F_1(t)$, $F_2(t)$ 의 상관값을 산출하고, 그 상관값으로부터 레퍼런스 상관값을 뺀 것을 스캔 가스의 농도로 나눔으로써, 단위 농도당 각 스캔 가스의 상관값인 단독 상관값을 산출한다. 또한, 단위 농도당의 단독 상관값을 산출하는 대신에, 스캔 가스 농도와 해당 스캔 가스의 단독 상관값의 관계를 기억시켜 두어도 된다.

[0073] 구체적으로는 이하와 같다.

[0074] 측정 대상 성분이 단독으로 존재하는 스캔 가스를 셀(1) 내에 도입함으로써, 상관값 산출부(62)에 의해 측정 대상 성분의 상관값 S_{1t} , S_{2t} 를 산출한다(도 12 참조). 여기서, S_{1t} 는 제1 특정 신호와의 상관값이고, S_{2t} 는 제2 특정 신호와의 상관값이다. 그리고, 상관값 산출부(62)는 이들 상관값 S_{1t} , S_{2t} 로부터 레퍼런스 상관값 R_t 을 뺀 것을 측정 대상 성분의 스캔 가스 농도 c_t 로 나눔으로써, 단독 상관값 s_{1t} , s_{2t} 를 산출한다. 또한, 측정 대상 성분의 스캔 가스 농도 c_t 는, 미리 유저 등에 의해 신호 처리부(6)에 입력된다.

[0075] 또한, 간섭 성분이 단독으로 존재하는 스펙 가스를 셀(1) 내에 도입함으로써, 상관값 산출부(62)에 의해 간섭 성분의 상관값 S_{1i} , S_{2i} 를 산출한다(도 12 참조). 여기서, S_{1i} 는 제1 특징 신호와의 상관값이고, S_{2i} 는 제2 특징 신호와의 상관값이다. 그리고, 상관값 산출부(62)는 이들 상관값 S_{1i} , S_{2i} 로부터 레퍼런스 상관값을 뺀 것을 간섭 성분의 스펙 가스 농도 c_i 로 나눔으로써, 단독 상관값 s_{1i} , s_{2i} 를 산출한다. 또한, 간섭 성분의 스펙 가스 농도 c_i 는 미리 유저 등에 의해 신호 처리부(6)에 입력된다.

[0076] 상기에 의해 산출된 단독 상관값 s_{1t} , s_{2t} , s_{1i} , s_{2i} 는, 격납부(63)에 격납된다. 또한, 이 레퍼런스 측정은 제품 출하 전에 행하도록 해도 되고, 정기적으로 행하도록 해도 된다.

[0077] <샘플 측정>

[0078] 광원 제어부(5)가 각 레이저 광원(2a~2c)을 제어하여, 변조 주파수로 또한 측정 대상 성분의 흡수 스펙트럼의 피크를 중심으로, 레이저광의 파장을 변조한다.

[0079] 다음으로, 오퍼레이터에 의해 또는 자동적으로, 셀(1) 내에 샘플 가스가 도입되고, 샘플 측정이 행해진다.

[0080] 구체적으로는, 샘플 측정에 있어서, 로그 연산부(61)가 광 검출기(3)의 출력 신호를 수신하여 로그 강도 $L(t)$ 을 산출한다. 그리고, 상관값 산출부(62)는 그 로그 강도 $L(t)$ 과 복수의 특징 신호 $F_1(t)$, $F_2(t)$ 의 샘플 상관값을 산출하고, 그 상관값으로부터 레퍼런스 상관값 R_i 을 뺀 샘플 상관값 S_1' , S_2' 를 산출한다(도 12 참조).

[0081] 그리고, 농도 산출부(64)는, 상관값 산출부(62)가 산출한 샘플 상관값 S_1' , S_2' 와, 격납부(63)의 단독 상관값 s_{1t} , s_{2t} , s_{1i} , s_{2i} 와, 측정 대상 성분 및 각 간섭 성분 각각의 농도 C_{tar} , C_{int} 로 이루어지는 이하의 2원 연립 방정식을 푼다.

[0082] [수 2]

$$\begin{aligned} s_{1t}C_{tar} + s_{1i}C_{int} &= S_1' \\ s_{2t}C_{tar} + s_{2i}C_{int} &= S_2' \end{aligned}$$

[0083] .

[0084] 이것에 의해, 상기 식 (수 2)의 연립 방정식을 푸는 것과 같은 간단하고 또한 확실한 연산에 의해, 간섭 영향이 제거된 측정 대상 성분의 농도 C_{tar} 를 결정할 수 있다.

[0085] 또한, 간섭 성분이 2이상 존재한다고 상정할 수 있는 경우에도, 간섭 성분의 수만큼, 단독 상관값을 추가하여, 성분중의 수와 동일한 원수의 연립 방정식을 풀으로써, 마찬가지로 간섭 영향이 제거된 측정 대상 성분의 농도를 결정할 수 있다.

[0086] 즉, 일반적으로 측정 대상 성분과 간섭 성분을 합하여 n 종의 가스가 존재하는 경우, m 번째의 특징 신호에 있어서의 k 번째의 가스중의 단독 상관값을 s_{mk} , k 번째의 가스중의 농도를 C_k , m 번째의 특징 신호 $F_m(t)$ 에 있어서의 샘플 상관값을 S_m' 라고 하면, 이하의 식 (수 3)이 성립한다.

[0087] [수 3]

$$\begin{aligned} s_{11}C_1 + s_{12}C_2 + s_{13}C_3 + \dots + s_{1n}C_n &= S_1' \\ s_{21}C_1 + s_{22}C_2 + s_{23}C_3 + \dots + s_{2n}C_n &= S_2' \\ s_{31}C_1 + s_{32}C_2 + s_{33}C_3 + \dots + s_{3n}C_n &= S_3' \\ &\vdots \\ s_{n1}C_1 + s_{n2}C_2 + s_{n3}C_3 + \dots + s_{nn}C_n &= S_n' \end{aligned}$$

[0088] .

[0089] 이 식 (수 3)에서 나타내지는 n 원 연립 방정식을 풀으로써, 측정 대상 성분 및 간섭 성분의 각 가스의 농도를 결정할 수 있다.

- [0090] 이와 같이 구성된 본 실시 형태의 분석 장치(100)에 의하면, 레이저 광원(2a~2c)으로서 상이한 3종류의 반도체 레이저를 이용하므로, 동일한 타입의 복수의 반도체 레이저를 레이저 광원으로서 이용하는 것에 비해, 레이저광의 발진 파장의 선택의 폭을 늘릴 수 있어, 보다 많은 종류의 성분을 분석할 수 있다. 또한, 각 레이저 광원(2a~2c)을 서로 상이한 타이밍에 펄스 발진시키므로, 어느 레이저 광원의 펄스가 오프로 되어 있는 동안에 다른 레이저 광원에 의한 측정이 가능해져, 단일의 광 검출기로, 복수 성분을 동시에 분석할 수 있다. 그 때문에, 분석 시간의 단축을 도모함과 아울러, 각 레이저 광원을 연속파(CW) 발진시키는 경우에 비해, 소비 전력을 저감시킬 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 예를 들면, 상기 각 실시 형태의 로그 연산부(61)는 광 검출기(3)의 광 강도 신호를 로그 연산하는 것이었지만, 광 검출기(3)의 광 강도 신호를 이용하여, 샘플광의 강도와 참조광인 변조광의 강도의 비의 로그(이른바 흡광도)를 산출하는 것이어도 된다. 이 때, 로그 연산부(61)는 샘플광의 강도의 로그를 연산하고, 레퍼런스광의 강도의 로그를 연산한 후에 그들을 차감함으로써 흡광도를 산출해도 되고, 샘플광의 강도와 레퍼런스광의 강도의 비를 구한 후에 그 비의 로그를 취함으로써 흡광도를 산출해도 된다.
- [0093] 또한, 상기 각 실시 형태의 상관값 산출부(62)는, 강도 관련 신호와 특징 신호의 상관값을 산출하는 것이었지만, 강도 관련 신호와 특징 신호의 내적값을 산출하는 것이어도 된다.
- [0094] 또한, 상기 각 실시 형태에서는, 격납부(63)는 레퍼런스 상관값을 이용하여 보정한 단독 상관값을 격납하는 것이었지만, 격납부(63)에 보정 전의 단독 상관값을 격납해 두고, 농도 산출부(64)가 보정 전의 단독 상관값으로부터 레퍼런스 상관값을 뺀 다음, 단위 농도당으로 환산하는 보정을 한 단독 상관값을 구하는 구성으로 해도 된다.
- [0095] 복수의 특징 신호는 상기 실시 형태에 한정되지 않고, 서로 상이한 함수이면 된다. 또한, 특징 신호로서, 예를 들면 농도를 미리 알고 있는 스펙트럼 가스를 흘려 얻어진 광 강도나 로그 강도 또는 흡광도의 파형(샘플 스펙트럼)을 나타내는 함수를 이용해도 된다. 또한, 1개의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 경우에는, 특징 신호는 적어도 1개이면 된다.
- [0096] 또한, 측정 대상 성분과 간섭 성분을 합하여 n종의 가스가 존재하는 경우, n보다 큰 종류의 특징 신호를 이용하여, 가스종의 수보다 큰 개수의 단독 상관값 및 샘플 상관값을 구하고, 가스종의 수보다도 큰 원수의 연립 방정식을 만들어, 최소 이승법으로, 각 성분 농도를 결정해도 되고, 이렇게 함으로써, 보다 측정 노이즈에 대해서도 오차가 작은 농도 결정이 가능해진다.
- [0097] 상기 실시 형태의 신호 처리부는, 상기 샘플광의 강도에 관련된 강도 관련 신호와, 해당 강도 관련 신호에 대해서 소정의 상관이 얻어지는 특징 신호를 이용하여, 상기 측정 대상 성분의 농도에 의존하는 상관값을 산출하는 상관값 산출부, 및 상기 상관값 산출부에 의해 얻어진 상관값을 이용하여 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부의 기능을 발휘하는 것이었지만, 그 외의 연산 방법을 이용한 것이어도 된다.
- [0098] 또한, 상기 실시 형태에서는, 레이저 광원(2)의 발진 파장을 변조하는 것이었지만, 레이저 광원(2)의 발진 파장을 고정한 것이어도 된다.
- [0099] 또한, 상기 실시 형태에서는, 복수의 레이저 광원(2)은 서로 동일한 발진 주기로 펄스 발진되는 것이었지만, 이들의 레이저 광원(2)의 발진 주기가 서로 상이한 것이어도 된다.
- [0100] 또한 다른 실시 형태의 광원 제어부(5)는, 제2 레이저 광원(2b)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류(또는 베이스 전압)를, 도 5에 나타내는 바와 같이 변화시키는 일 없이 일정값 또는 0이 되도록 해도 되고, 제3 레이저 광원(2c)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류를 소정 주파수로 변화시키도록 해도 된다. 이와 같이 해도, 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c) 각각의 전류원(또는 전압원)의 펄스 전류(또는 펄스 전압)의 피크값을 소정 주파수로 변화시키도록 해 두면, 소자의 캐리어 밀도 변화를 발생시켜, 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c)의 발진 파장의 변조를 충분히 행할 수 있다.
- [0101] 또한 이것으로 한정하지 않고, 광원 제어부(5)는, 제1 레이저 광원(2a)의 제어와 마찬가지로, 제2 레이저 광원(2b)의 전류원(또는 전압원)의 펄스 발진용의 펄스 전류(또는 펄스 전압)의 피크값을 변화시키는 일 없이 일정값이 되도록 하면서, 제2 레이저 광원(2b)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류(또는 베이스 전압)를 소정 주파수로 변화시키도록 해도 된다. 이와 같이 해도, 제2 레이저 광원(2b)의 소자의 온도 변화를 발생시켜, 발진 파장을 변조할 수 있다.

- [0102] 나아가 광원 제어부(5)는 제1 레이저 광원(2a)의 제어와 마찬가지로, 제3 레이저 광원(2c)의 전류원(또는 전압원)의 펄스 발진용의 펄스 전류(또는 펄스 전압)의 피크값을 변화시키는 일 없이 일정값이 되도록 하면서, 제3 레이저 광원(2c)의 전류원(또는 전압원)의 베이스 전류(또는 베이스 전압)를 소정 주파수로 변화시키도록 해도 된다. 이와 같이 해도, 제3 레이저 광원(2c)의 소자의 온도 변화를 발생시켜, 발진 파장을 변조할 수 있다.
- [0103] 또한 다른 실시 형태에서는, 제1 레이저 광원(2a), 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c)의 일부 또는 전부를 복수 구비하고 있어도 된다. 또한 다른 실시 형태의 분석 장치(100)는 제1 레이저 광원(2a), 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c)의 전부를 구비하고 있지 않아도 되고, 제1 레이저 광원(2a), 제2 레이저 광원(2b) 및 제3 레이저 광원(2c)으로부터 선택되는 적어도 2종류를 구비하고 있으면 된다.
- [0104] 또한 상기 실시 형태의 제3 레이저 광원(2c)은, 근적외광을 발진시키는 레이저 다이오드였지만 이것에 한정되지 않는다. 다른 실시 형태에서는, 제3 레이저 광원(2c)은 가시광 또는 자외광을 발진시키는 레이저 다이오드여도 된다.
- [0105] 상기 실시 형태에서는, 복수의 레이저 광원(2)을 이용하여 샘플 가스에 포함되는 복수의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것이었지만, 측정 대상 성분의 농도에 더하여 그 외의 측정 항목을 측정하는 것이어도 된다.
- [0106] 또한, 샘플 가스는 배기 가스뿐만 아니라 대기, 연소 중인 가스 또는 화학 플랜트 등에서 발생하는 프로세스 가스 등이어도 되고, 액체나 고체여도 상관없다. 그 의미에서는, 측정 대상 성분도 가스뿐만 아니라 액체나 고체여도 본 발명을 적용 가능하다. 또한, 측정 대상을 관통 투과한 광의 흡광도뿐만 아니라, 반사에 의한 흡광도 산출에도 이용할 수 있다.
- [0107] 동일한 측정 대상 성분에 대해서 서로 발진 파장이 상이한 광원을 이용하여 분석하도록 해도 된다. 이것에 의해 정보량을 늘려 간섭 영향을 한층 더 저감시킬 수 있다.
- [0108] 또한 상기 실시 형태의 광 검출기(3)는, InAsSb를 검출 소자로 하는 것이었지만 이것에 한정되지 않는다. 사용하는 각 레이저 광원(2a~2c)의 발진 파장에 감도를 가지는 검출 소자이면, 복수의 레이저 광원(2a~2c)으로부터 사출되어 측정 셀(1)을 통과한 광을 단일의(공통의) 광 검출기(3)로 검출할 수 있다. 이러한 검출 소자로서, InAsSb 외에도 HgCdTe 등을 들 수 있다. 그렇지만, HgCdTe는 InAsSb에 비해 코스트가 높고, 또한 환경 부하 물질이 포함되어 있기 때문에, 검출 소자로서는 InAsSb를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 또한 상기 실시 형태에서는, 복수의 레이저 광원(2a~2c)으로부터 사출되어 측정 셀(1)을 통과한 광을, 단일의 광 검출기(3)로 검출하도록 구성되어 있었지만 이것에 한정되지 않는다. 다른 실시 형태에서는, 각 레이저 광원(2a~2c)에 대응하는 복수의 광 검출기(3)를 구비하도록 해도 된다. 이 경우, 광 검출기(3)는 응답성이 뛰어난 양자형 광전 소자를 이용하지 않아도 되고, 비교적 염가의 서모 파일 등의 열형의 것 등, 다른 타입의 것을 이용해도 된다. 또한, 측정 셀(1)을 투과한 레이저광의 광로 상에 밴드 패스 필터 등을 마련함으로써 레이저광의 파장을 나누고, 복수의 광 검출기(3)로 검출하도록 해도 된다.
- [0110] 또한, 상기 실시 형태에서는, 신호 분리부(7)를 아날로그 전기 회로(샘플 홀드 회로(71))를 이용하여 구성했지만, 디지털 전기 회로로 구성해도 된다. 이 경우, 광 검출기(3)로부터의 광 강도 신호를 AD 변환기로 디지털 신호로 한 후에, 해당 디지털 신호로부터 각 레이저 광원(2a~2c)의 펄스 발진에 동기된 샘플 신호에 의해 샘플링하여 분리하는 것을 생각할 수 있다.
- [0111] 또한, 신호 분리부(7)는, 상기 실시 형태에 더하여, 광 검출기(3)의 광 강도 신호로부터, 복수의 레이저 광원(2a~2c)의 펄스 오프시의 신호인 오프셋 신호를 분리하는 것이어도 된다. 그리고, 신호 처리부(6)는 이 오프셋 신호를 이용하여, 참조 측정 및 샘플 측정에 있어서 광 검출기(3)의 광 강도 신호를 보정한다. 이러한 것이면, 광 검출기(3)의 오프셋 신호도 펄스 발진과 거의 동시에 취득할 수 있으므로, 외란에 의한 오프셋 신호의 변화를 파악할 수 있어, 정밀도가 좋은 분석이 가능해진다. 또한, 오프셋 신호를 취득하기 위해서 레이저 광원(2)을 정지시키거나, 광 검출기(3)에 들어가는 광을 차단하기 위한 차광 구조를 마련하거나 할 필요도 없다.
- [0112] 또한 상기 분석 장치(100)는 복수 종류의 분석에 적용할 수 있고, 예를 들면 상이한 복수 종류의 성분을 분석하는데 적용되어도 되고, 동일한 성분을 예를 들면 저농도용 및 고농도용으로 나누어 분석하는데 적용되어도 된다.
- [0113] 또한 다른 실시 형태의 분석 장치(100)는 각 레이저 광원(2a~2c) 중, 양자 캐스케이드 레이저 이외의 하나 이상을 연속파(CW) 발진시키도록 구성되어 있어도 된다. 예를 들면 다른 실시 형태의 분석 장치(100)는, 제2 레이저 광원(2b)인 인터밴드 캐스케이드 레이저와, 제3 레이저 광원(2c)인 반도체 레이저를 연속파(CW) 발진시킴과 아

올려, 소비 전력이 높은 제1 레이저 광원(2a)인 양자 캐스케이드 레이저만을 펄스 발진시키도록 구성되어 있어도 된다. 이 경우에는, 각 레이저 광원(2a~2c)에 각각 대응하는 복수의 광 검출기(3)를 구비하도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 구성이어도, 레이저 광원으로서 상이한 복수 종류의 반도체 레이저를 이용하므로, 동일한 타입의 복수의 반도체 레이저를 레이저 광원으로서 이용하는 것에 비해, 레이저광의 발진 파장의 선택의 폭을 늘릴 수 있어, 보다 많은 종류의 성분을 분석할 수 있다. 또한, 각 레이저 광원(2a~2c)에 각각 대응하는 복수의 광 검출기(3)를 구비하도록 하면, 각 레이저 광원(2a~2c)에 의한 동시 계측이 가능해져, 복수 성분을 동시에 분석할 수 있다. 이것에 의해, 분석 시간의 단축을 도모함과 아울러, 소비 전력을 저감시킬 수 있다. 또한 각 레이저 광원(2a~2c) 중, 1개 이상을 연속파(CW) 발진시키도록 구성되어 있어도 된다.

[0114] 그 외, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한에 있어서 다양한 실시 형태의 변형이나 조합을 실시해도 상관없다.

[0115] **산업상의 이용 가능성**

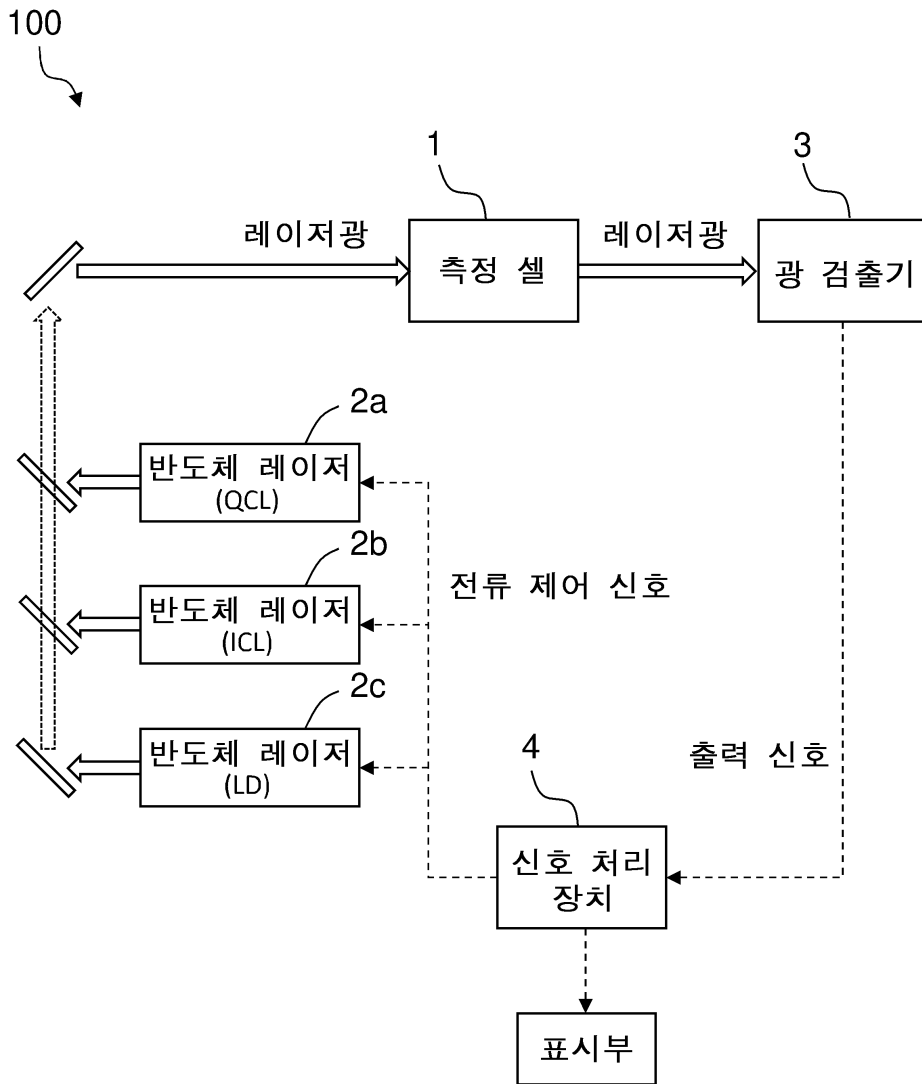
[0116] 레이저 광원을 이용한 분석 장치에 있어서, 많은 종류의 성분을 단시간에 분석할 수 있게 된다.

부호의 설명

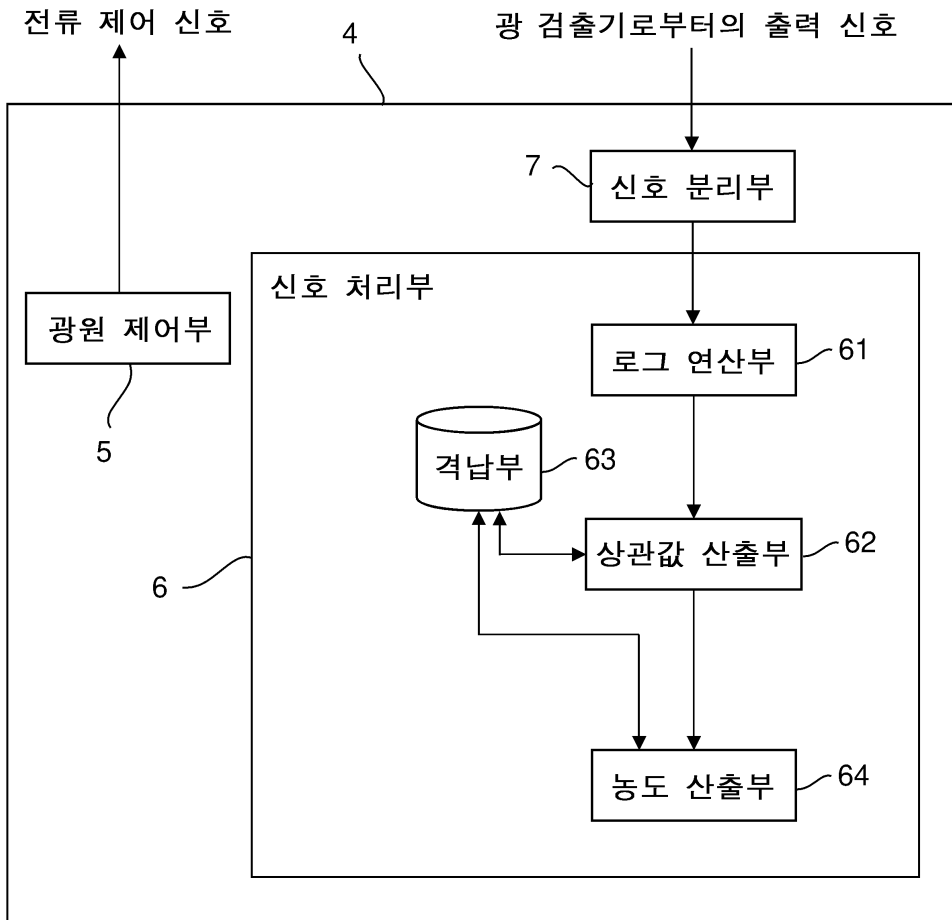
- [0117] 100 . . . 분석 장치
- 1 . . . 측정 셀
- 2a . . . 제1 레이저 광원(QCL)
- 2b . . . 제2 레이저 광원(ICL)
- 2c . . . 제3 레이저 광원(QCL 및 ICL 이외의 반도체 레이저)
- 3 . . . 광 검출기
- 5 . . . 광원 제어부

도면

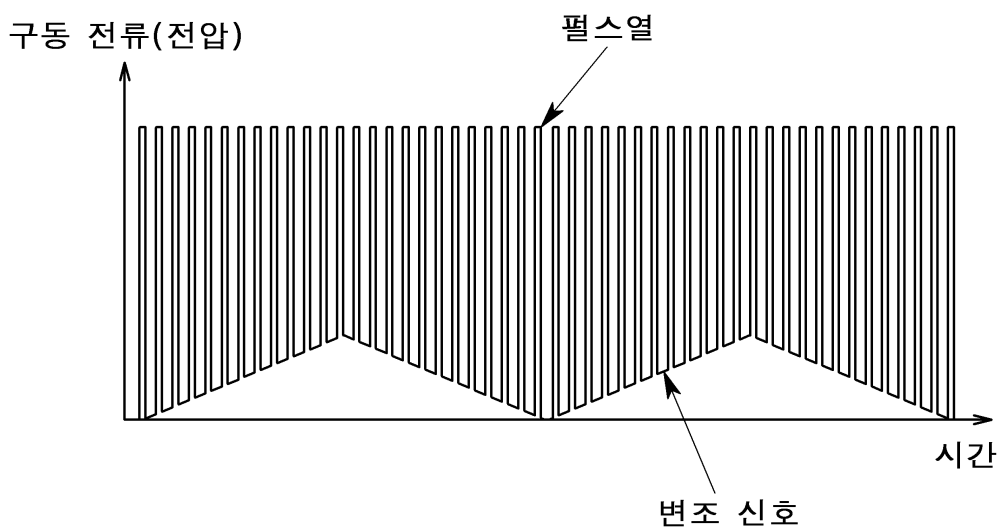
도면1



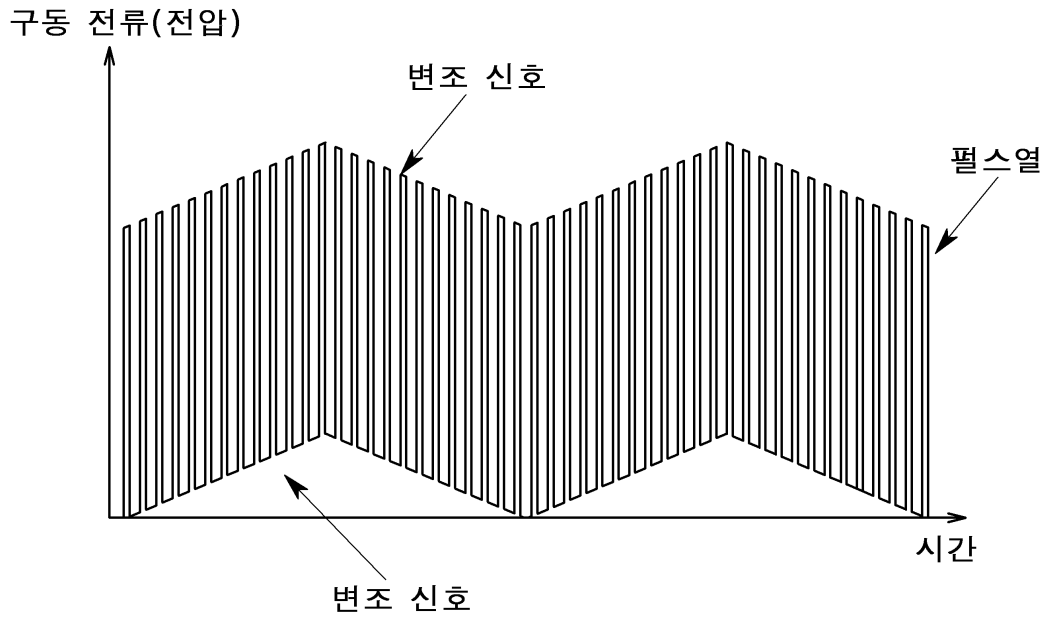
도면2



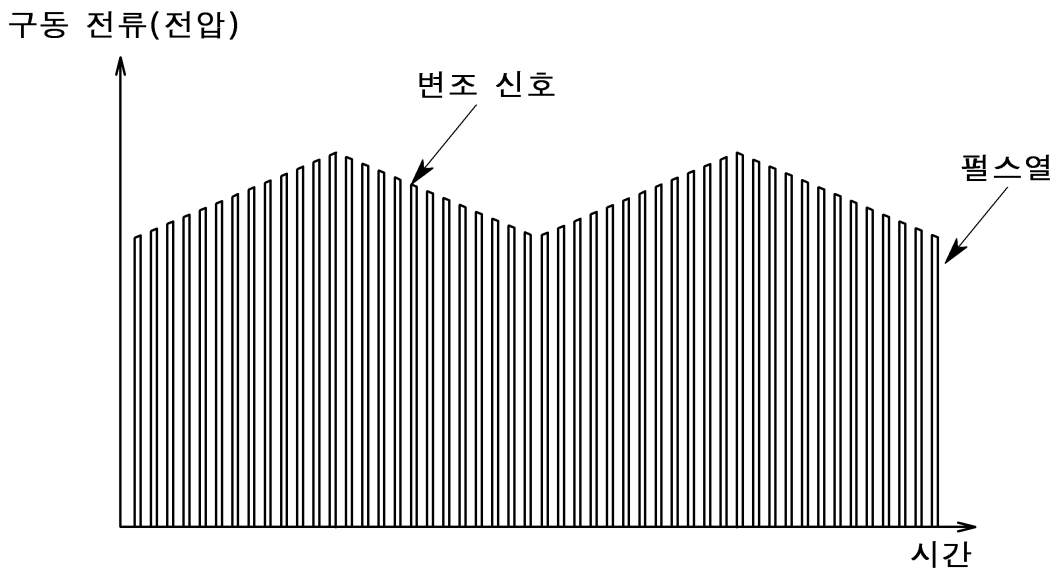
도면3



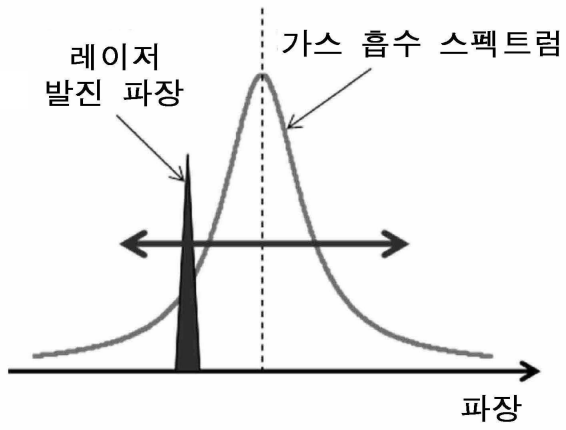
도면4



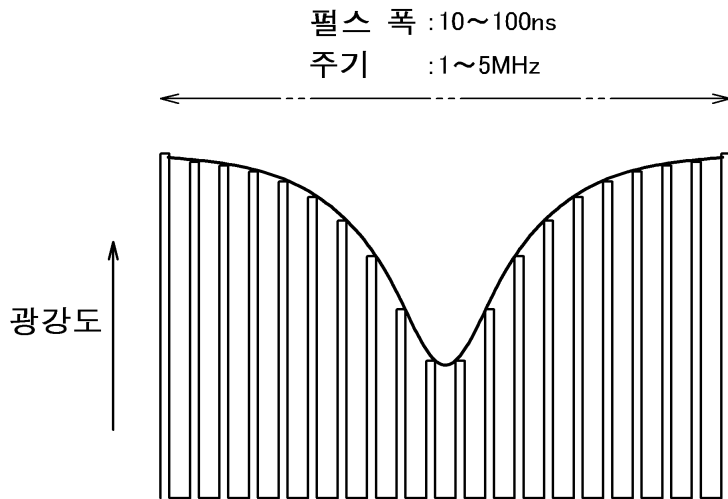
도면5



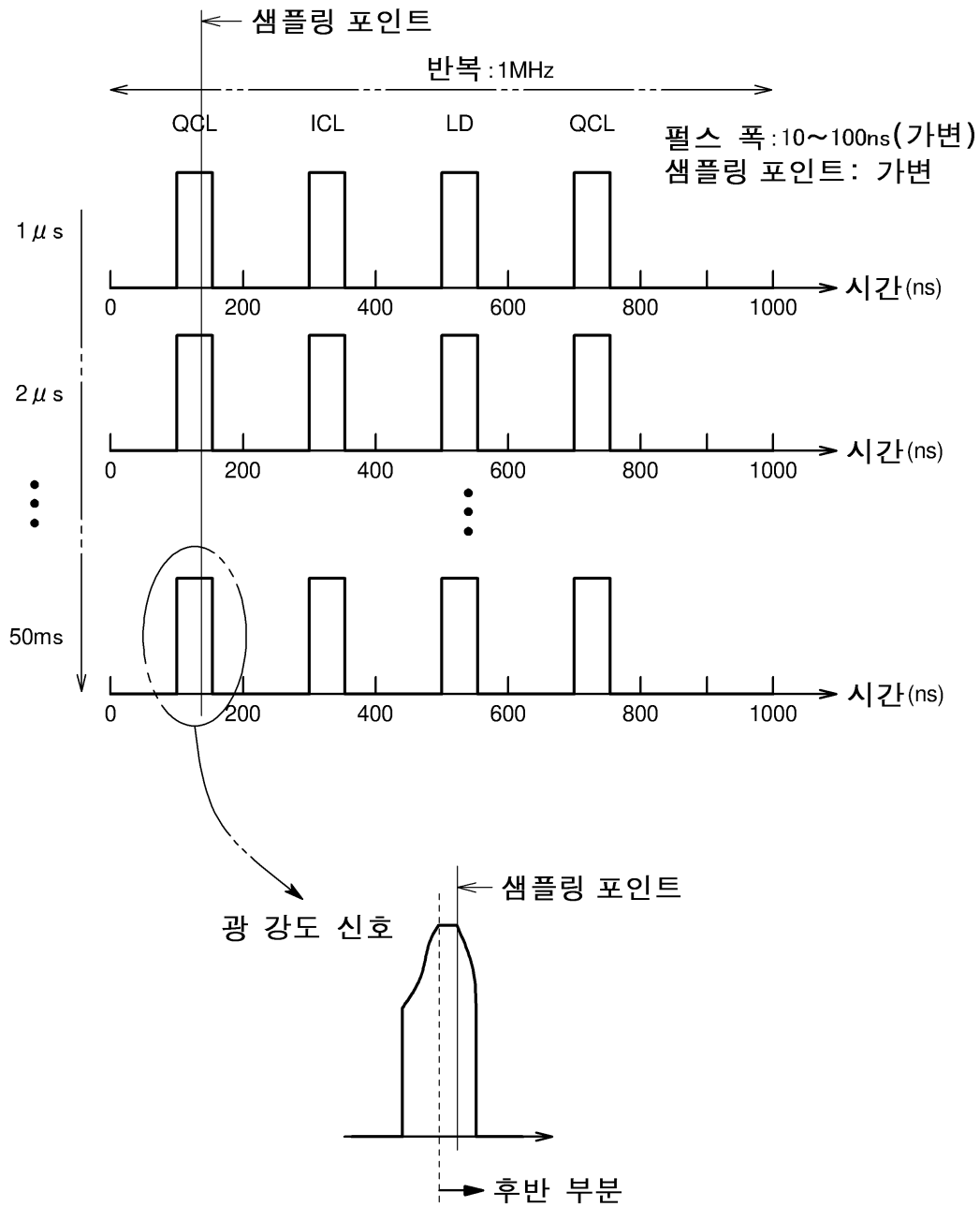
도면6



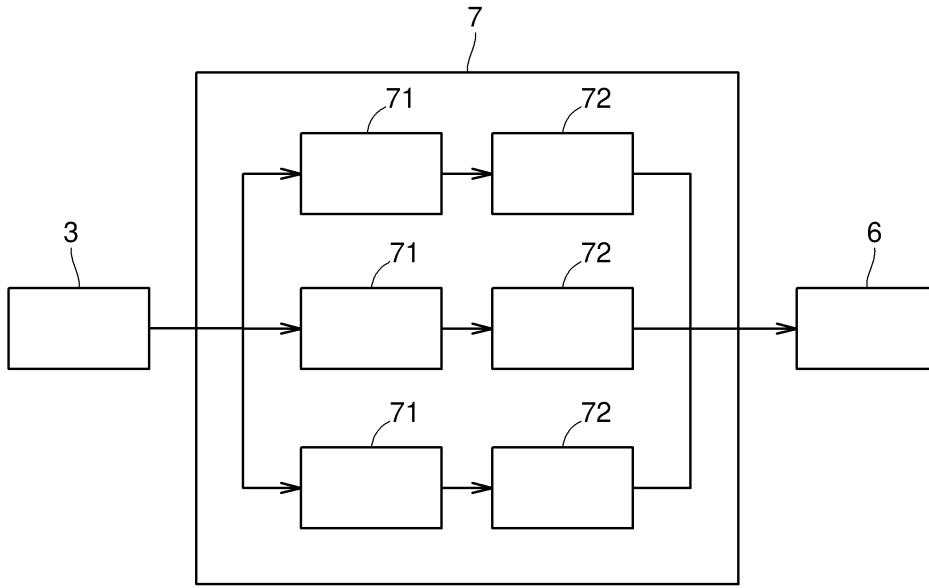
도면7



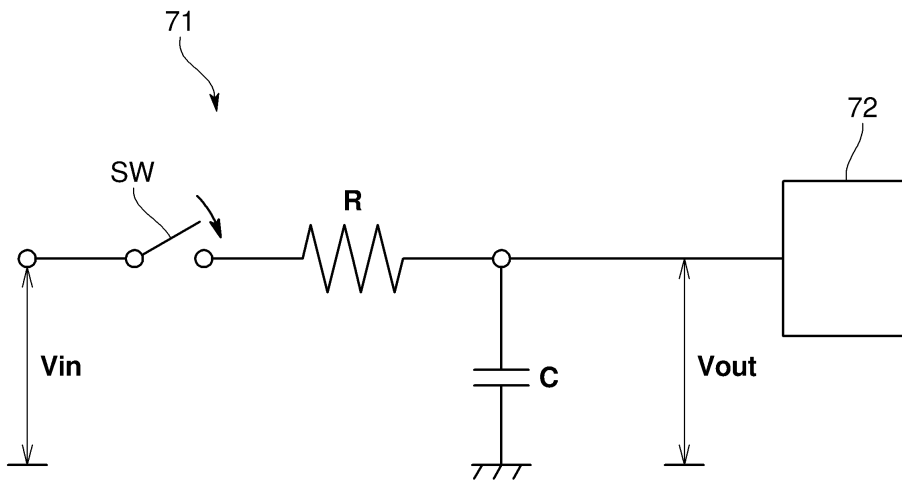
도면8



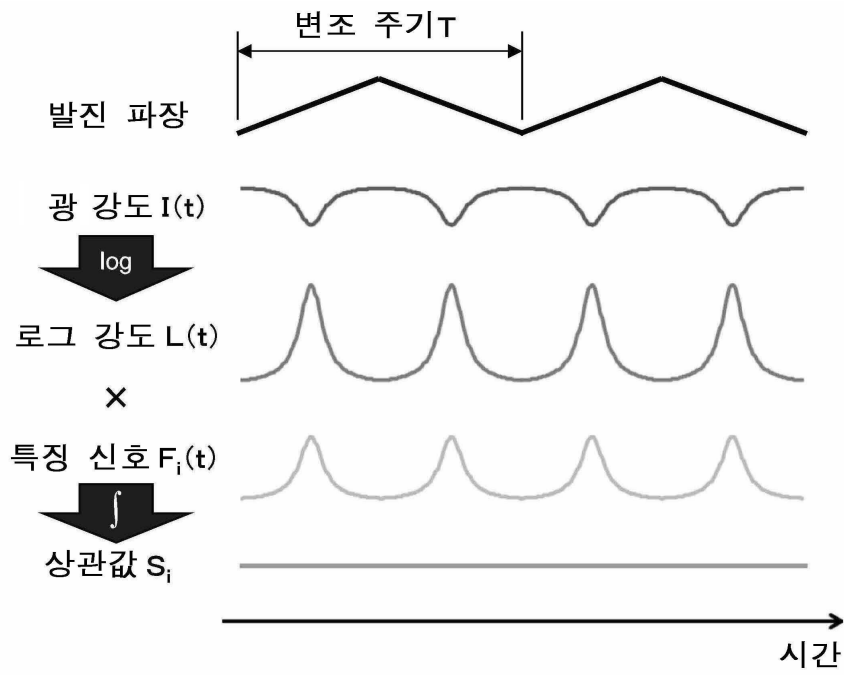
도면9



도면10



도면11



도면12

