

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年7月10日(10.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/106940 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/39 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084741
- (22) 国際出願日: 2013年12月25日(25.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-000305 2013年1月7日(07.01.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 村松 尚 (MURAMATSU, Takashi); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 森谷 直司 (MORIYA, Naoji); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 松田 直樹 (MATSUDA, Naoki); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四條下ル元悪王子町37番地 豊元四條烏丸ビル Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: GAS ABSORPTION SPECTROSCOPY DEVICE AND GAS ABSORPTION SPECTROSCOPY METHOD

(54) 発明の名称: ガス吸収分光装置及びガス吸収分光方法

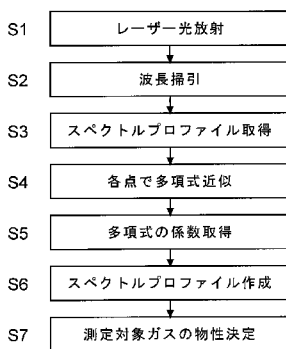


Fig. 2:
 S1 Laser light radiation
 S2 Wavelength sweep
 S3 Spectrum profile acquisition
 S4 Polynomial approximation at each point
 S5 Polynomial coefficient acquisition
 S6 Spectrum profile creation
 S7 Determination of physical properties of measurement subject gas.

(57) Abstract: Provided are a gas absorption spectroscopy device and a gas absorption spectroscopy method that are able to measure gas concentration and the like at a favorable precision even in a high-speed measurement. A laser light having a changing wavelength is radiated at a measurement subject gas, and a spectrum profile is determined representing the changes in the strength with respect to the wavelength of the laser light that has passed through the measurement subject gas. A polynomial approximation of the spectrum profile is produced by means of an approximating polynomial within a predetermined wavelength band range at each wavelength point, and on the basis of the polynomial coefficients in the approximating polynomial at each point, n-th order derivative curves including the zero-th order derivative of the spectrum profile are produced. The physical quantity of the measurement subject gas is determined on the basis of the thus produced n-th order derivative curves including the zero-th order derivative.

(57) 要約: 高速測定においても精度の良いガス濃度等の測定が可能となるガス吸収分光装置及びガス吸収分光方法を提供する。波長の変化するレーザー光を測定対象ガスに照射し、測定対象ガスを通ってきた前記レーザー光の波長に対する強度の変化を表すスペクトルプロファイルを求める。該スペクトルプロファイルについて、波長の各点において所定の波長幅の範囲内で近似多項式により多項式近似し、各点における前記近似多項式の各項の係数に基づき、該スペクトルプロファイルのゼロ次を含むn次微分曲線を作成する。こうして作成されたゼロ次を含むn次微分曲線に基づき、測定対象ガスの物理量を決定する。



WO 2014/106940 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ガス吸収分光装置及びガス吸収分光方法

技術分野

[0001] 本発明は、測定対象ガスのレーザー光吸収スペクトルに基づき、該ガスの濃度や温度、圧力等を測定するガス吸収分光装置及び方法に関する。このガス吸収分光装置及び方法は、自動車産業において、ガス濃度をはじめ温度、圧力の非接触、高速測定に適用可能であり、その他、プラント炉内の燃焼ガスのような高温・高圧環境におけるガス計測など多岐の分野において応用可能である。

背景技術

[0002] レーザーを用いたガス吸収分光法には以下の3つの方法がある。

(1) DLAS (Direct Laser Absorption Spectroscopy、レーザー直接吸収分光法)

(2) WMS (Wavelength Modulated Spectroscopy、波長変調分光法)

(3) CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy、キャビティリングダウン分光法)

[0003] DLASでは、レーザー光を被測定ガスに照射し、光検出器によりレーザー光を測定する。ここで、ガスに照射するレーザー光の波長を特定の値に固定してガスでの吸収を測定する方法と、レーザー光の波長を掃引し、ガスの吸収スペクトルを測定する方法がある。前者の場合には、レーザー光の波長はガスの吸収波長に固定し、その波長での吸光度を測定する。波長を掃引する場合には、レーザー光の波長をガスの吸収波長を含む範囲で変化させてそのスペクトルを測定し、ガスによる吸収ピークの面積を測定する（非特許文献1）。

[0004] WMSは波長掃引型のDLASに似ているが、波長掃引に加えて、掃引周期より十分短い周期（十分高い周波数。ここでは f とする。）で正弦波状に波長を変調する。検出器では、周波数 f の高調波（一般的に用いられるのは2次高調波）

を検出することでDLASよりも高い感度でガス吸収を測定することができる（特許文献1、非特許文献2、3、4）。高調波の検出は、通常、ロックインアンプが用いられるが、検出器信号をそのままデジタルサンプリングしてFFT解析を行うことで $2f$ の同期検波を行う方法も提案されている（非特許文献5）。

[0005] CRDSでは、被測定ガスを少なくとも2枚のミラーで構成される光共振器中に設置する。ここでは、CW（連続発振）レーザーを用いたCRDSについて説明する。光共振器に入射した光は光共振器中を反射・共振し、両側のミラーの反射率に応じたエネルギーの光が共振器内に閉じ込められる。その一方、ごく一部のエネルギーの光はミラーの外に漏れる。したがって、定常状態では一定の光エネルギーが共振器内部に蓄積され、ミラー外に一定の強度の光が漏れ続ける。ここでレーザーを遮断すると、共振器の損失量に応じて、共振器内の光エネルギーは減衰し、ミラー外部に漏れる光強度も同時に減衰する。共振器内部に存在する被測定ガスの吸収量に応じて減衰時間が増減することを利用してガスの吸収を測定する。本手法はWMS以上に高感度であるが、共振器の汚れに敏感であり、また吸収が大きくなると急速に共振器損失が増加し、測定不能となるため、一般にダイナミックレンジが小さい。また共振器をレーザーモードに綺麗にロックする必要があるなど非常に神経質な制御が要求される。

[0006] 以上のことから、産業用ガス吸収分光装置としては、感度・ロバスト性（測定容易性）にバランスのとれたWMSが好適とされる。WMSでは得られた吸収スペクトルの強度から容易にガス濃度が算出される。加えて、温度・圧力が常に変化する環境で圧力もしくは温度が直接測定できない環境においても、2波長を用いて測定を行うことによって、ガス濃度や温度を測定するアプリケーションに利用可能である（非特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-196832号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1 : E. D. Hinkley and P. L. Kelley, "Detection of Air Pollutants with Tunable Diode Lasers," Science 19, 635 - 639 (1971).

非特許文献2 : Reid, J. and Labrie, D., "Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory," Appl. Phys. B 26, 203-210 (1981).

非特許文献3 : J. A. Silver, "Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods," Appl. Opt. 31 (1992), 707-717.

非特許文献4 : G. B. Rieker, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Calibration-free wavelength modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments," Appl. Opt., submitted 2009.

非特許文献5 : T. Fernholz, H. Teichert, and V. Ebert, "Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions," Appl. Phys. B 75, 229-236 (2002).

非特許文献6 : J.T.C. Liu, "Near-infrared diode laser absorption diagnostics for temperature and species in engines," Ph.D. dissertation, Dept. Mechanical Engineering, Stanford Univ., Stanford, CA, 2004. (Figure 3.12)

非特許文献7 : "Calculation of molecular spectra with the Spectral Calculator", [平成25年1月7日検索], インターネット<URL:<http://www.spectralcalc.com/info/CalculatingSpectra.pdf>>

非特許文献8 : 福里 克彦, 池田 裕二, 中島 健, 「半導体レーザ分光システムを用いたCO₂ガスの計測 (第2報)」, 日本機械学会論文集 B編, 2002, 68, 2901-2907.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記の通り、WMSはロバストかつ高感度ではあるが、下記問題点が存在する。

1. 高速測定を行うためには、掃引周期を短くすると共に高い波長変調周波数を必要とする。しかしながら、波長可変型のレーザーとして一般的に最も普及している注入電流制御型波長可変ダイオードレーザーを使用した場合、変調周波数を高めると注入電流に対する波長変化率が低下し、十分な波長変調幅 (modulation depth) が得られない (非特許文献6)。

2. 特にMHzを超えるような高速な変調に対しては波長変調幅を正確に測定することは難しく、高速測定において正確な波長変調幅が確定できない。そのため、測定結果から算出されるガス濃度・温度等の情報の不確実性が高くなる。

[0010] 以上の要因により、高速測定において、従来のWMSでは精度の良いガス濃度・温度等の測定の困難さが著しく増加するという問題があった。

本発明が解決しようとする課題は、高速測定においても精度の良いガス濃度等の測定が可能なガス吸収分光装置及びガス吸収分光方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために成された本発明に係るガス吸収分光装置は、

- a) 波長可変の光源と、
- b) 前記光源で生成される光の波長を変化させる光源制御部と、
- c) 前記光源で生成され、測定対象ガスを通過してきた光の強度を検出する光検出器と、
- d) 前記光源制御部による波長の変化に伴う、前記光検出器で検出された光強度の変化の曲線を、波長の各点において所定の波長幅の範囲内で近似多項式により近似する多項式近似部と、
- e) 前記各点の近似多項式の各項の係数に基づき、前記曲線のゼロ次を含むn次微分曲線を作成する微分曲線作成部と、

f) 前記ゼロ次を含む n 次微分曲線に基づき前記測定対象ガスの温度、濃度、及び圧力のうちの少なくとも1つを決定する物理量決定部とを備えることを特徴とする。

[0012] なお、ここで言う「波長」は「波数」と一義的に対応するものであり、「波数」を用いて同様の構成を組み立てることももちろん可能である。

[0013] 本発明に係るガス吸収分光装置では、測定対象ガスに照射する光（通常はレーザー光を用いるが、必ずしもそれに限定されない）は、DLASと同様、波長を変化させる（波長掃引を行う）ものの、WMSのようにそれを変調することはない。なお、波長掃引は、所定の最低周波数と最高周波数の間で1回だけ変化させる（掃引する）だけでもよいし、掃引を複数回繰り返してもよい。

[0014] この光は、測定対象ガスを通過した後、光検出器により受光され、その強度変化が検出される。波長掃引を行う波長範囲は、予め、測定対象ガスの吸収波長が含まれる範囲としておくため、光検出器により検出された光のスペクトルプロファイル（上記「前記光源制御部による波長の変化に伴う、前記光検出器で検出された光強度の変化の曲線」）には、測定対象ガスに固有の波長を中心とする吸収ピークが現れる。

[0015] 本発明に係るガス吸収分光装置では、この吸収ピークを含むスペクトルプロファイルに対し、WMS処理に類似の数学的演算を行う。具体的には、各波長ポイントを中心に、WMSの波長変調幅に相当する区間のスペクトルプロファイルに対して n 次多項式近似を行い、フーリエ変換の原理に基づいて n 次多項式の係数を用いて、WMS信号振幅を再現する。その原理は次の通りである。

[0016] 一般にWMS処理では、同期検波して得られる n 次の高調波のスペクトルプロファイルは、近似的に吸収スペクトルを n 階微分した波形になることが知られている（非特許文献2：Equation 8）。したがって、波長掃引で得られたスペクトルを n 階微分すれば、 n 次の同期検波に相当するスペクトルが得られると考えられる。しかし、 n 次微分をすると計測データのノイズの影響が大きく実用上問題がある。そのため本発明に係るガス吸収分光装置では、高調波信号を求めたい波長を中心としたある範囲に対して m 次多項式近似を行う。得ら

れる多項式の係数はWMS処理により得られる高調波信号となる。このとき多項式近似を行う範囲がWMS処理での変調振幅に相当する。

この近似多項式の次数は、高い方がより精度の高い近似を行うことができるが、一般的には1次又は2次多項式近似で十分である。

また、ガス吸収以外の光遮断等の光量変化補正処理も行う。

発明の効果

[0017] 本発明に係るガス吸収分光装置では、光源においては数100kHz以下の波長掃引のみしか行わないため、光源の注入電流に対する発振波長は正確に決定される。そして、その波長情報に基づいて数学的演算によりWMS処理を行うため、光源駆動電源・光源自体の非線形性の影響も受けず、正確な波長変調幅での高次同期検出が可能となる。

また、数学的処理によることから、1つの光源を用いながら同時に複数の変調幅によるWMSスペクトルを取得可能であり、従来2つ以上の光源を用いなければ測定できなかった温度測定を1つの光源で実現することも容易になる。さらに、温度測定する際には測定温度の圧力依存性を最小にするために変調幅を事前に最適に調整する必要があるが、本願発明では後解析で変調幅を調整することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係るガス吸収分光装置の一実施例の概略構成図。

[図2]本発明により測定対象ガスの濃度等の特性を測定する場合の手順のフローチャート。

[図3]従来のWMS法(a)と、本発明に係る方法(b)におけるレーザー光源の波長変化の態様を示すグラフ。

[図4]本発明の検証のために用いたガスの透過スペクトルのプロファイル。

[図5]スペクトルプロファイルを多項式で表す状態を模式的に示す説明図。

[図6]1次の同期検波プロファイル（破線）と本発明に係る方法（2次多項式使用）で算出した1次微分プロファイル（実線）のグラフ。

[図7]2次の同期検波プロファイル（破線）と本発明に係る方法（2次多項式使

用)で算出した2次微分プロファイル(実線)のグラフ。

[図8]波数 ν に対して係数 b_0 をプロットした結果として作成されたスペクトルプロファイル。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明に係るガス吸収分光装置の一実施例の概略構成を図1に示す。測定対象ガスが収容された、又は通過する、ガスセル11を挟んで、一方にレーザー光源12、他方に光検出器13を配する。レーザー光源12は波長可変のものであり、光源制御部14がその波長を所定の最低波長から最高波長の間で掃引する(変化させる)。光検出器13から出力される、光強度を表す電気信号は、A/D変換器15でデジタルサンプリングされ、解析部16に送られる。

[0020] 測定対象ガスの濃度、温度、圧力等を測定する場合の手順は次の通りである(図2)。光源制御部14は、レーザー光源12より所定の最低波長のレーザー光を放射させ(ステップS1)、その波長を順次変化させて最高波長まで掃引する(ステップS2)。なお、前述のとおり、従来のWMS法では、図3(a)に示すように、波長を変化させる(掃引する)際にその波長を所定波長幅で変調させるが、本発明に係る方法では、図3(b)に示すように、このような変調は行わない。レーザー光源12からの光はガスセル11中の測定対象ガスを通過し、そこでその測定対象ガスに応じた波長において吸収を受ける。測定対象ガスを通過したレーザー光は、光検出器13でその強度が検出される。光検出器13が出力する、光強度を表す電気信号は、A/D変換器15でデジタル化され、解析部16に送られる。この電気信号の変化が前記スペクトルプロファイルとなる(ステップS3)。解析部16では、このスペクトルプロファイルを表すデータに基づき、後述の数学的演算を行う。

[0021] 解析部16が行う、検出信号の多項式近似を用いた数学的演算について、従来のWMSで行われる方法と比較して次に説明する。まず、処理対象とするガス吸収スペクトルとして、HITRAN2008データベースより得たCO₂の吸収ピークを中心とするスペクトルプロファイルを採用した。もちろん、実際には前記

のようにして得られたスペクトルプロファイルについて以下の演算を行う。

[0022] このスペクトルに対し、従来法であるWMSに基づきロックインアンプをシミュレーションして得られる結果と、本発明に係るガス吸収分光装置の解析部16が行う多項式近似演算によって得られる結果を比較した。

[0023] ここで用いた透過スペクトルのプロファイルを図4に示す。これは、CO₂ 3%、圧力1 atm、光路長5 cmのガスセルをシミュレーションして求めたものであり、2 μm (5000 cm⁻¹) 付近の1つの吸収線に着目した。

[0024] 一般に、大気圧下の環境において吸収ピークは次のローレンツ関数で表わされることが知られている。

[数1]

$$g(\nu) = \frac{A}{\pi} \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_c)^2 + \alpha_L^2} \quad (1)$$

ただし、 ν は波数、 A はピーク面積、 ν_c はピーク波数、 α_L はローレンツ広がり半値半幅である。

[0025] WMS法に基づき入射レーザー光に変調振幅 a の変調を与え、上記吸収プロファイルを有するガスを透過した光に対し、ロックインアンプによる同期検波を行った場合、その n 次の同期検波によるスペクトルは次式により得られる（非特許文献2）。

[数2]

$$H_n(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{\nu} + a \cos(\theta)) \cos(n\theta) d\theta, n \geq 1 \quad (2)$$

$\bar{\nu}$ ：波数（なお、本願の本文中では、電子出願の制限により、上付線を下線で表現する。）、 τ ：透過スペクトルのプロファイル、 a ：変調振幅

[0026] 実際に図4のプロファイルに対し、 $a=0.1$ [cm⁻¹]として得られた1次（ $n=1$ 。以下、1fとも称する。）と2次（ $n=2$ 。以下、2fとも称する。）のときの同期検波プロファイルをそれぞれ図6と図7に破線で示す。

[0027] 式(2)のままでも数学的演算によりWMS相当の処理を行うことができるが、式の形が複雑であり実用的ではない。そこで、本発明では、これを多項式を用いて演算を行うことにより、高速且つ簡便にWMSの高次（ゼロ次を含む）検波処理相当の処理を行い、測定対象ガスの各種物理量を測定する。

[0028] 本発明に係る方法では、まず、DLASにより得られるスペクトルのプロファイルの、波数軸の各点 ν を中心とする幅 $2a'$ の範囲 $[\nu - a' < \nu < \nu + a']$ について

[数3]

$$\tau(\nu) = b_0 + b_1(\nu - \bar{\nu}) + b_2(\nu - \bar{\nu})^2 + b_3(\nu - \bar{\nu})^3 + \dots \quad (3)$$

で示される多項式で表されると考える。これを図5に模式的に示す。式(3)のn次微分を求めると

[数4]

$$\left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu = \bar{\nu}} = b_n \quad (4)$$

となる。ここで、一般にはWMS処理で同期検波して得られるn次の高調波のスペクトルプロファイルは、近似的に次式で示されることが知られている（非特許文献2：Equation 8）。

[数5]

$$H_n(\bar{\nu}) \approx \frac{2^{1-n} \tau(\nu)}{n!} a^n \left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu = \bar{\nu}}, n \geq 1 \quad (5)$$

したがって、式(4)、(5)より

[数6]

$$H_n(\bar{\nu}) \approx \frac{2^{1-n}}{n!} a^n b_n, n \geq 1 \quad (6)$$

となる。したがって、DLASスペクトルにおいて波数 ν に対するWMS信号を算出するためには、 $[\nu - a' < \nu < \nu + a']$ の波数の範囲を最小二乗法等によりフィ

ッティングし（ステップS4）、係数 b_0 、 b_1 、 b_2 、 b_3 …を求める（ステップS5）。 ν を逐次変化させてフィッティングにより求めた係数 b_1 と b_2 のプロファイルが、1fと2fのWMSプロファイルに相当するものとなる（ステップS6）。なお、フィッティングの範囲を表す a' は変調振幅に相当する値となる。

[0029] ここでは、図4のプロファイルに対して、多項式を2次式で打ち切った場合の例を示す。波数 ν に対して係数 b_1 (1f)と b_2 (2f)をプロットした結果を、それぞれ図6と図7に実線で示す。なお、フィッティング範囲は $a' = 0.11[\text{cm}^{-1}]$ としている。

[0030] 式(2)と式(3)で得られたプロファイルと比較すると、縦軸のスケールは異なるもののプロファイルの形状はよく一致し、2次式で打ち切りによる誤差も十分小さいことがわかる。なおスケールが異なるのは、式(6)より明らかである。加えて、波数 ν に対して係数 b_0 をプロットした結果を図8に示す。図8のプロファイルはほぼ図4のDLASスペクトルに一致する。これは、式(3)において $\nu = \underline{\nu}$ とすれば $\tau(\underline{\nu}) = b_0$ と得られることより明らかである。

[0031] 実際の測定対象ガスの測定では、このようにして作成した（ゼロ次を含む）高次微分曲線に基づき、測定対象ガスの濃度、圧力、温度などを算出する（ステップS7）。例えば、測定対象ガスの濃度はゼロ次微分曲線（図8）の吸収ピークの面積から算出することができる。また、2次微分曲線（図7）のピーク高さからも算出することができる。測定対象ガスの圧力 P は、ゼロ次微分曲線（図8）の吸収ピークの半値幅 α_L と次のような関係を有することが知られている（非特許文献7）。

[数7]

$$\alpha_L = \alpha_{L0} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \quad (7)$$

ここで、 α_{L0} は気圧 P_0 、温度 T_0 におけるローレンツ広がり半値半幅、 P_0 は基準時の測定対象ガスの圧力、 T は測定時、 T_0 は基準時の測定対象ガスの温度、 γ はローレンツ幅の温度依存性を表す定数である。

この式により、測定対象ガスの圧力を求めることができる。

また、測定対象ガスの温度については、温度が変化するに伴い、2つの吸収ピークの大きさの比が変化することが知られており、その関係を用いることにより、測定対象ガスの温度を検出することができる（非特許文献8）。

[0032] 実際の測定においては、測定されるDLASスペクトルには光検出器のショットノイズやアンプ回路の電氣的ノイズが含まれるが、本発明に係る方法では、数学的演算でフィッティングを行うため、ノイズを低減した状態で1fおよび2fのWMSプロファイルとDLASスペクトルを得ることができる。

[0033] 次に、透過光強度の正規化処理について述べる。

ガス吸光分光法では、ガスセルで使用している光学部品の汚れや劣悪環境下での振動による光軸変化に伴い光強度が変化することが実用上の課題の一つとなっている。したがって、光強度の補正処理が必要となるが、補正方法の一つとして、同期検波された2f信号を1f信号で除算する正規化処理（非特許文献4）が知られている。しかし、この方法では、レーザー光を変調する必要がある上、同期検波回路も1f用と2f用の2種類を用意する必要がある。

[0034] 一方、本発明に係る多項式近似を用いたWMS相当処理では、レーザー光の変調や同期検波回路も不要であり、近似をする際に同時に1fおよび2fの検波信号が算出できるため、非常に簡便に正規化処理が可能である。以下詳細を示す。

[0035] ガスに入射する光強度を I_0 とすれば、検出される光強度は $S(\nu)=GI_0\tau(\nu)$ となる。Gは各光学部品による光強度の低下（および変動）と検出した光強度に対する電氣的ゲインを示す。よって実際の装置では、数学的演算によるWMS処理を $S(\nu)$ に対して適用し、次式のようなになる。

[数8]

$$S(\nu) = b_0' + b_1'(\nu - \bar{\nu}) + b_2'(\nu - \bar{\nu})^2 + b_3'(\nu - \bar{\nu})^3 + \dots \quad (8)$$

したがって、得られるここで得られる係数は

[数9]

$$b_0' = GI_0 b_0 \quad (9a)$$

$$b_1' = GI_0 b_1 \quad (9b)$$

$$b_2' = GI_0 b_2 \quad (9c)$$

となる。よって、光強度の変動に依存せず透過スペクトルのみに依存する値を得るためには、次のように b_2' (2f信号) を b_1' (1f信号) または b_0' で除算すれば良い。

[数10]

$$\frac{b_2'}{b_1'} = \frac{b_2}{b_1} \quad (10a)$$

$$\frac{b_2'}{b_0'} = \frac{b_2}{b_0} \approx b_2 \quad (10b)$$

なお、吸光が少ない場合は $b_0 \sim 1$ (b_0 が1に近い) であるため、式(10b)で示すような近似が可能である。以上より、光強度に依存しないロバストなガス計測が可能となる。

符号の説明

- [0036] 1 1 …ガスセル
1 2 …レーザー光源
1 3 …光検出器
1 4 …光源制御部
1 5 …A/D変換器
1 6 …解析部

請求の範囲

[請求項1]

- a) 波長可変の光源と、
- b) 前記光源で生成される光の波長を変化させる光源制御部と、
- c) 前記光源で生成され、測定対象ガスを通過してきた光の強度を検出する光検出器と、
- d) 前記光源制御部による波長の変化に伴う、前記光検出器で検出された光強度の変化の曲線を、波長の各点において所定の波長幅の範囲内で近似多項式により近似する多項式近似部と、
- e) 前記各点の近似多項式の各項の係数に基づき、前記曲線のゼロ次を含む n 次微分曲線を作成する微分曲線作成部と、
- f) 前記ゼロ次を含む n 次微分曲線に基づき前記測定対象ガスの温度、濃度、及び圧力のうちの少なくとも1つを決定する物理量決定部とを備えることを特徴とするガス吸収分光装置。

[請求項2]

前記多項式近似部において用いられる近似多項式が2次多項式であることを特徴とする請求項1に記載のガス吸収分光装置。

[請求項3]

前記多項式近似部及び前記微分曲線作成部においてゼロ次微分曲線を用い、前記物理量決定部において該ゼロ次微分曲線のピーク面積より測定対象ガスの濃度を決定する請求項1又は2に記載のガス吸収分光装置。

[請求項4]

前記多項式近似部及び前記微分曲線作成部において2次微分曲線を用い、前記物理量決定部において該2次微分曲線のピーク高さより測定対象ガスの濃度を決定する請求項1又は2に記載のガス吸収分光装置。

[請求項5]

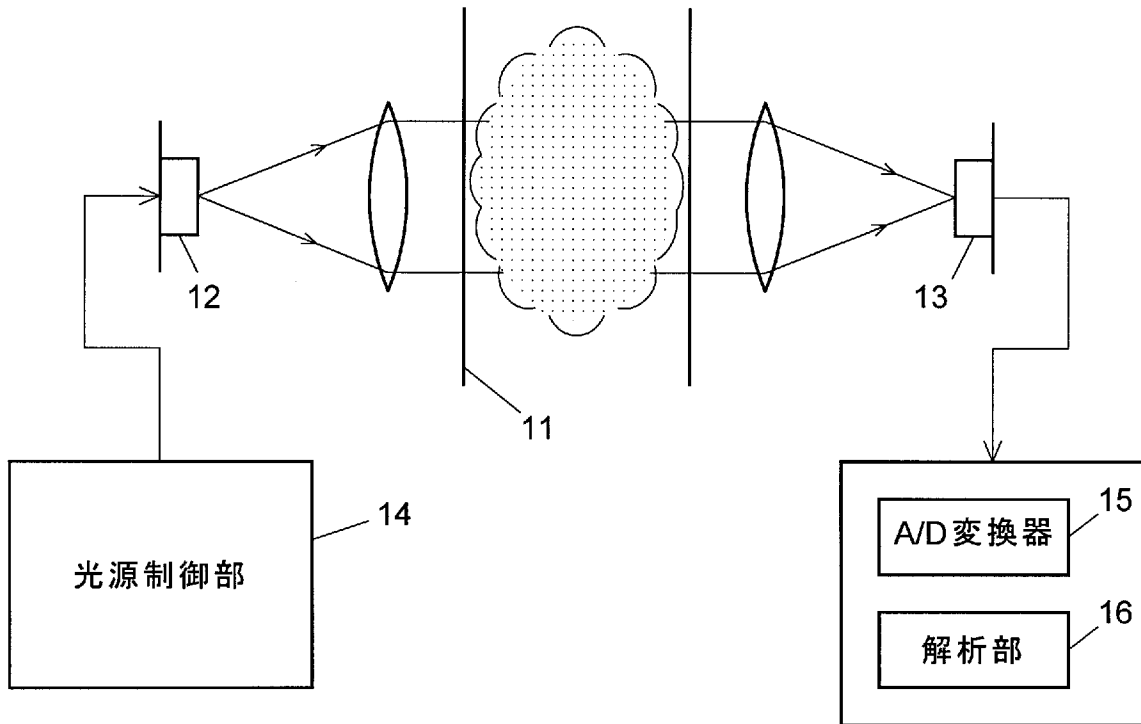
- a) 波長の変化する光を測定対象ガスに照射し、
- b) 測定対象ガスを通過してきた前記光の波長に対する強度の変化を表す曲線に対し、波長の各点において所定の波長幅の範囲内で近似多項式により多項式近似し、
- c) 各点における前記近似多項式の各項の係数に基づき、前記曲線

のゼロ次を含む n 次微分曲線を作成し、

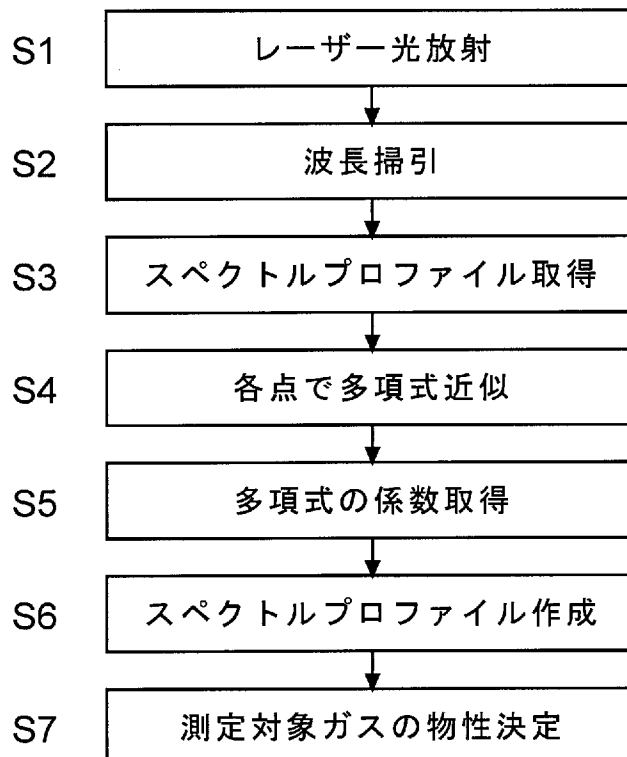
d) 前記ゼロ次を含む n 次微分曲線に基づき前記測定対象ガスの物理量を決定する

ことを特徴とするガス吸収分光方法。

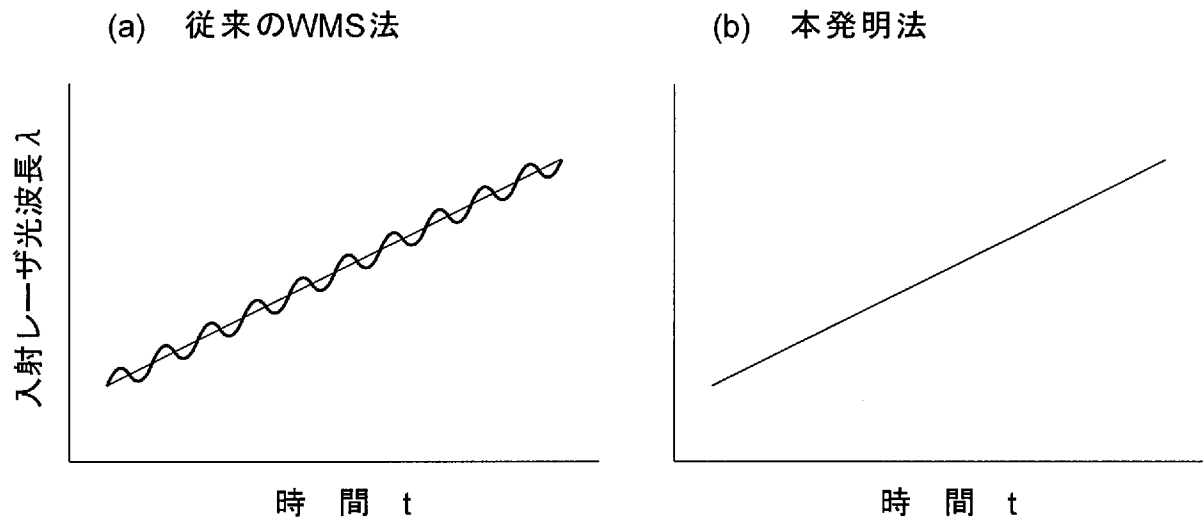
[図1]



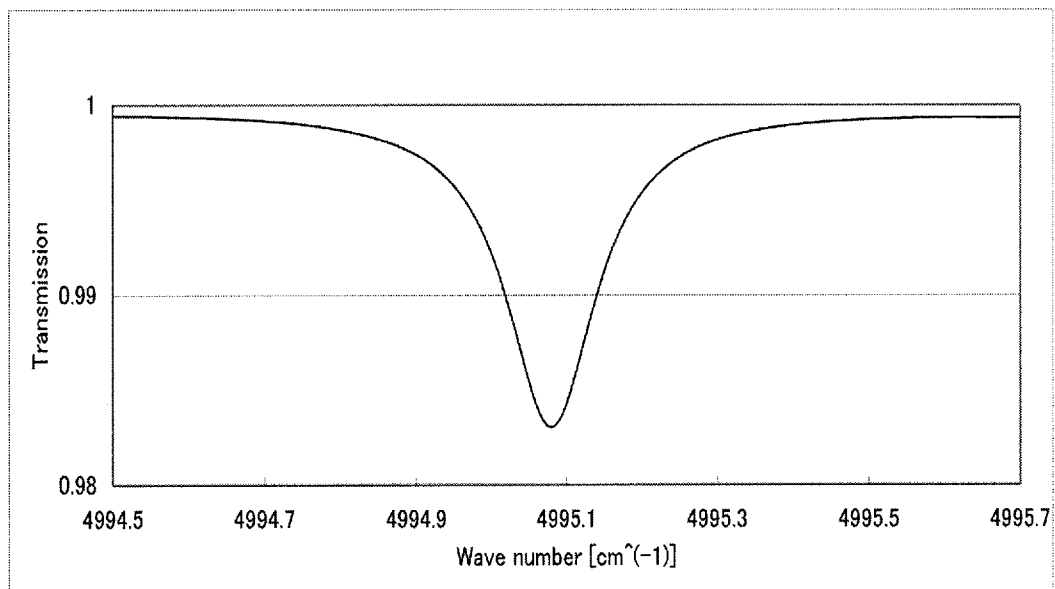
[図2]



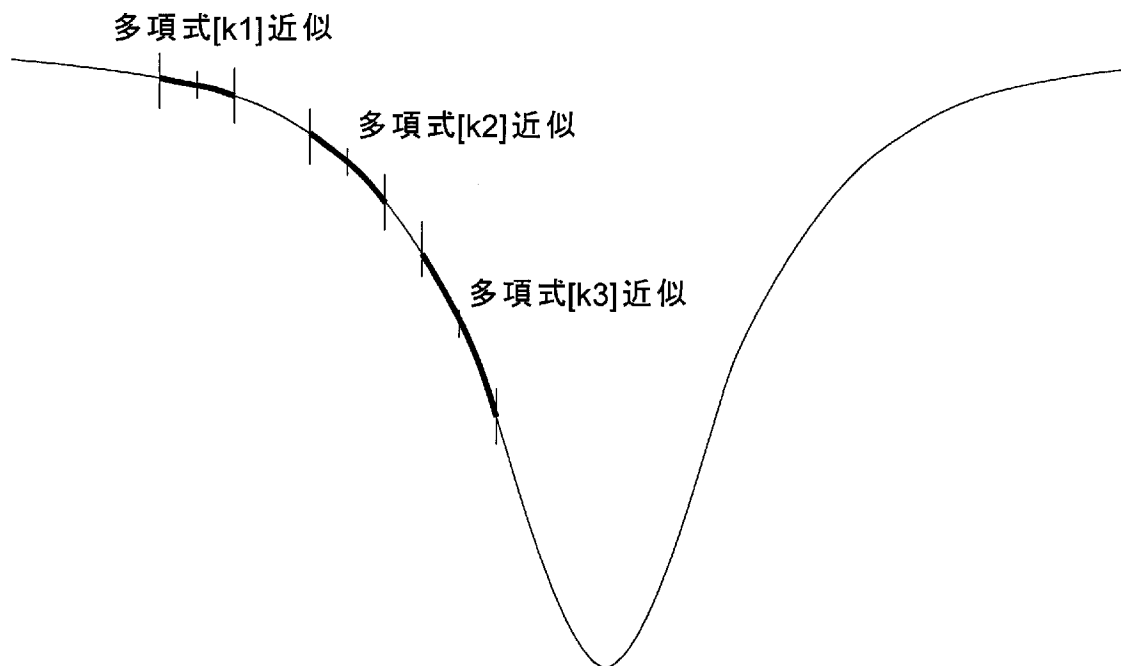
[図3]



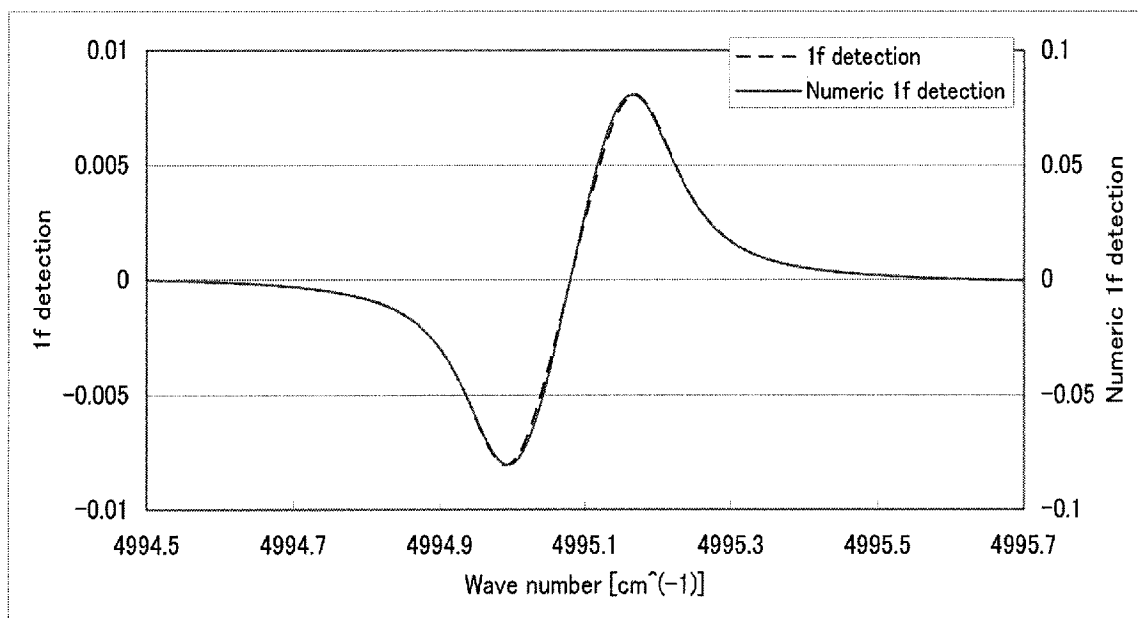
[図4]



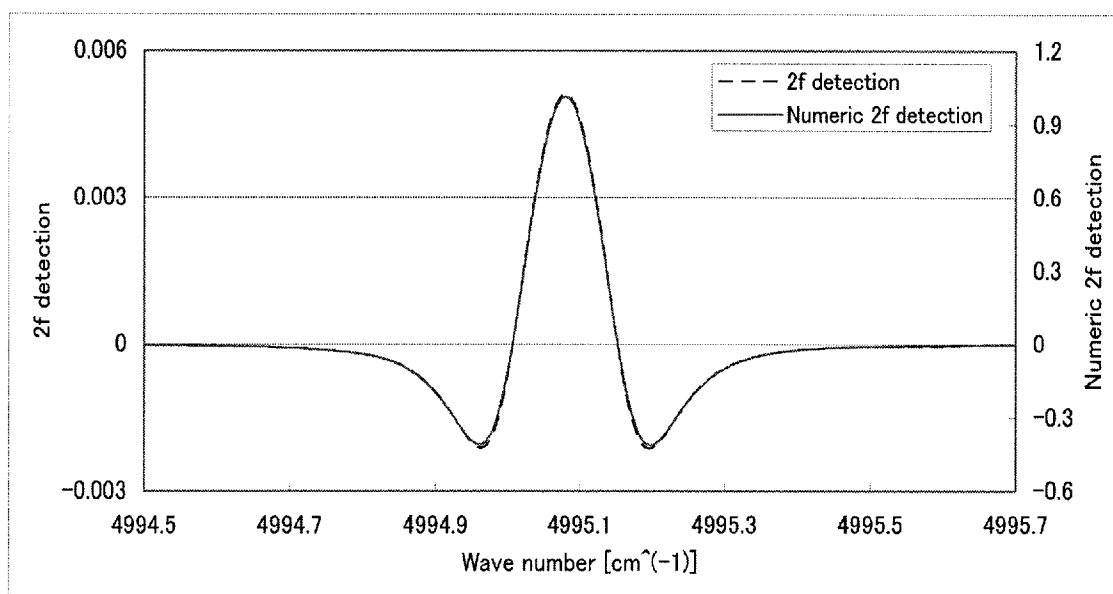
[图5]



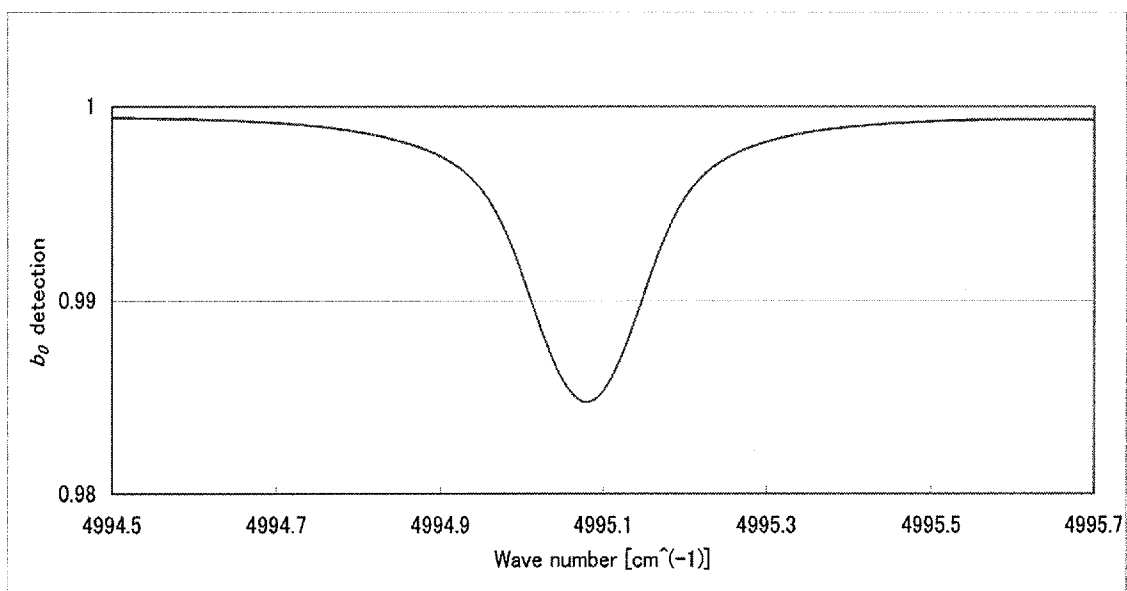
[图6]



[圖7]



[圖8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N21/39(2006.01) i

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)
G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-013126 A (Shimadzu Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0023], [0024], [0033]; fig. 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-149145 A (Kurabo Industries Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraphs [0024] to [0028]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-5
Y	J. Reid and D. Labrie, Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers-Comparison of Experiment and Theory, Appl. Phys. B, Vol. 26, 1981, p.203-210	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 January, 2014 (16.01.14)	Date of mailing of the international search report 28 January, 2014 (28.01.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ABRAHAM SAVITZKY and MARCEL J. E. GOLAY, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL.36, NO.8, 1964.07, p.1627-1639	1-5
Y	JP 2010-066280 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraph [0079] & US 5957841 A & EP 869348 A2 & KR 10-0268968 B & CN 1201905 A	1-5
Y	JP 2010-505132 A (Guava Technologies, Inc.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0055], [0056] & US 2012/0236291 A1 & EP 2062056 A & WO 2008/042718 A2 & CN 101611323 A	1-5
Y	JP 2000-222387 A (Shimadzu Corp.), 11 August 2000 (11.08.2000), paragraphs [0014], [0015] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-163422 A (Toyota Motor Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims 4, 5; paragraphs [0053] to [0056]; fig. 7 to 9 & US 2009/0164138 A1 & EP 1965194 A1 & WO 2007/069786 A1 & KR 10-2008-0091144 A & CN 101331391 A	1-5
Y A	JP 2010-164480 A (Yokogawa Electric Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0026], [0027]; fig. 2 (Family: none)	3 1,2,4,5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/39(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-013126 A（株式会社島津製作所）2011.01.20, 【0023】、【0024】、【0033】、【図1】 （ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2003-149145 A（倉敷紡績株式会社）2003.05.21, 【0024】 - 【0028】、【図1】、【図2】（ファミリーなし）	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.2014

国際調査報告の発送日

28.01.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 洋介

2W

5361

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J. Reid and D. Labrie, Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers-Comparison of Experiment and Theory, Appl. Phys. B, Vol.26, 1981, p.203-210	1-5
Y	ABRAHAM SAVITZKY and MARCEL J. E. GOLAY, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 36, NO. 8, 1964. 07, p.1627-1639	1-5
Y	JP 2010-066280 A (パナソニック電気株式会社) 2010. 03. 25, 【0079】 & US 5957841 A & EP 869348 A2 & KR 10-0268968 B & CN 1201905 A	1-5
Y	JP 2010-505132 A (グアヴァ テクノロジーズ インコーポレイテッド) 2010. 02. 18, 【0055】、【0056】 & US 2012/0236291 A1 & EP 2062056 A & WO 2008/042718 A2 & CN 101611323 A	1-5
Y	JP 2000-222387 A (株式会社島津製作所) 2000. 08. 11, 【0014】、【0015】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2007-163422 A (トヨタ自動車株式会社) 2007. 06. 28, 【請求項4】、【請求項5】、【0053】 - 【0056】、 【図7】 - 【図9】 & US 2009/0164138 A1 & EP 1965194 A1 & WO 2007/069786 A1 & KR 10-2008-0091144 A & CN 101331391 A	1-5
Y A	JP 2010-164480 A (横河電機株式会社) 2010. 07. 29, 【0026】、【0027】、【図2】 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4, 5