

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-201253

(P2017-201253A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
GO 1 N 21/27 (2006.01) GO 1 N 21/27 Z 2 G O 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-92786 (P2016-92786)	(71) 出願人	510227942
(22) 出願日	平成28年5月2日(2016.5.2)		光トライオード株式会社
			大阪府東大阪市近江堂二丁目10番41号
		(74) 代理人	100085361
			弁理士 池田 治幸
		(74) 代理人	100147669
			弁理士 池田 光治郎
		(72) 発明者	前田 佳伸
			三重県四日市市河原田町2220番地
		Fターム(参考)	2G059 AA01 BB01 BB04 EE01 FF04
			GG01 GG02 GG08 HH01 JJ17
			KK01 MM01 MM08

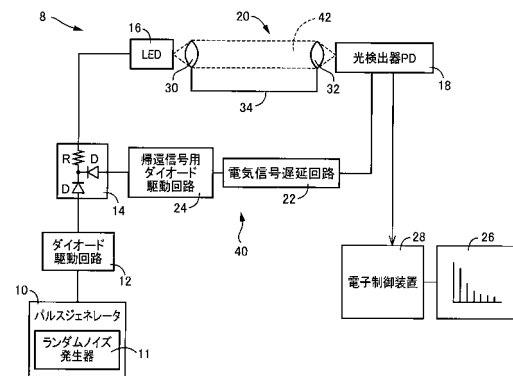
(54) 【発明の名称】 吸光分析装置

(57) 【要約】

【課題】長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能な電子式キャピティールングダウン型の小型吸光分析装置を提供する。

【解決手段】吸光分析装置8によれば、電気信号遅延回路としてデジタル遅延集積素子或いはアナログ遅延素子を用いることにより小型化し、基本駆動信号BDPにランダムノイズ信号RNを重畳させた駆動信号DPを用いて発光ダイオード16（光源）を駆動しているの、傾き指数 β の測定に関して、長時間にわたる安定性が得られ、高い測定精度が得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

光源駆動装置からの駆動信号が供給されることにより光信号を出力する光源と、
前記光源からの光信号を始端から被測定試料を収容する試料伝播空間形成装置を通して
終端へ向かう経路で伝播させる光信号伝播経路と、

前記光信号伝播経路の終端から出力される光信号を受けて電気信号に変換する光／電変換素子と、前記光／電変換素子から出力される電気信号が電／光変換素子へ供給されるまでの時間を遅延させる電気信号遅延回路としてのデジタル遅延集積素子またはアナログ遅延素子とを備え、

前記被測定試料を繰り返し通過させられる光信号の減衰に基づいて前記被測定試料の吸光分析を行う

10

ことを特徴とする吸光分析装置。

【請求項 2】

前記光源駆動装置からの駆動信号は、前記光源から前記光信号を発生させるためのパルス状の基本駆動信号と、前記基本駆動信号の周期よりも短い信号周期および前記駆動信号の振幅よりも小さい振幅の少なくとも一方を有する微小ノイズ信号とが重畳されたものである

ことを特徴とする請求項 1 の吸光分析装置。

【請求項 3】

前記微小ノイズ信号は、ランダムな信号周期およびランダムな振幅の少なくとも一方を有する

20

ことを特徴とする請求項 2 の吸光分析装置。

【請求項 4】

前記光源および前記電／光変換素子は、レーザダイオードまたは発光ダイオードであり、

前記レーザダイオードまたは発光ダイオードは、前記光／電変換素子から出力される電圧に応じた大きさの電流を、負荷抵抗の大きさに拘わらず出力するダイオード駆動回路により駆動される

ことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 の吸光分析装置。

【請求項 5】

30

前記光／電変換素子は、光電導型および光起電型半導体素子、または光電子増倍管である

ことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 の吸光分析装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能な電子式キャビティーリングダウン型の小型吸光分析装置に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

40

光透過性を有する物質の吸光特性を利用して試料を分析する装置としては、特許文献 1 に示されているように、反射ミラーを両端に用いた光学式キャビティーリングダウン型吸光分析装置が提案されている。この光学式キャビティーリングダウン型吸光分析装置は、反射率が 100% に近い高性能なミラーおよび光軸調整機構が必要であり、また、装置が大型で高価となる欠点があった。これに対して、特許文献 2 に示されているように、反射ミラーを必要とせず、電子回路技術を用いた電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置が知られている。

【0003】

電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置においては、特許文献 3 の図 8 或いは図 10 に示されるように、多数回巻かれた光ファイバから構成される光信号遅延素子に替

50

えて、同軸ケーブルからなる電気信号遅延回路が設けられる。この場合、たとえば $3\ \mu\text{s}$ の遅延を発生させる電気信号遅延回路として 600m の同軸ケーブルが必要となることから、その大きさと重量から、電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置が大型化するという問題があった。また、光検出器には低速でしか動作しないものがあり、その低速の電気信号を遅延するためには、数十 ms 程度の遅延時間を得るためにさらに同軸ケーブルの長さを長くすることが必要となり、電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置がさらに大型化するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献1】特開2004-333337号公報

【特許文献2】特開2007-093529号公報

【特許文献3】特開2013-160571号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、前記電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置においては、電気信号遅延回路として同軸ケーブルを用いているが、その大きさと重量とから、電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置が大型化するという問題があった。

【0006】

20

また、近年では、微小な濃度のガスを測定することが必要とされる場合があり、電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置には、長時間の安定性、および高感度の測定が望まれる。しかし、上記従来の電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置では、長時間測定における安定性や、測定精度が十分に得られなかった。

【0007】

本発明は以上の事情を背景としてなされたものであり、その目的とするところは、小型で長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能な電子式キャビティーリングダウン型の吸光分析装置を提供することにある。

【0008】

本発明者は、以上の事情を背景として種々検討を重ねた結果、電気信号遅延回路として、デジタル遅延集積素子またはアナログ遅延素子を用いると、電子式キャビティーリングダウン型の吸光分析装置を大幅に小型化できることを見いだした。また、ニューラルネットワークから派生した概念である、入力に対する出力がある一定の関係を満たすように学習を行い、入出力の対応関係から情報処理を行うに際して時間遅延システムを用いたりザーバコンピューティングに着目した。具体的には、装置の入力信号に対してはランダムに値を変化させたマスク信号を重畳することの応用として、光源の駆動信号にランダムノイズを混入させ、リザーバ部は非線形素子と時間遅延フィードバックループとから構成されることの応用として、非線形素子である半導体発光素子（レーザダイオード或いは発光ダイオード：LED）を光源とするキャビティーリングダウン部を設け、時間遅延フィードバックループ内の出力を間隔毎に区切り、各出力を仮想ノード状態として仮定することの
40
応用として、リングダウンパルス波形を用い、リザーバに入力信号を加えたときの、時間遅延ループ内の出力のダイナミックスを測定し、仮想ノード状態を決定することの応用として、リングダウン減衰曲線のエンベロープの β 値を算出するようにした。このようにすると、ガスなどの微小な濃度変化を高感度に測定することが長時間可能となることを見いだした。すなわち、本発明者は、非線形素子であるレーザダイオード或いはLEDを駆動するパルスジェネレータから出力信号（矩形波）に、ランダム信号を重畳することによって、電子式キャビティーリングダウン型吸光分析装置の長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能となることを見いだした。本発明は斯かる知見に基づいて為されたものである。

【課題を解決するための手段】

50

【0009】

すなわち、第1発明の要旨とするところは、光源駆動装置からの駆動信号が供給されることにより光信号を出力する光源と、前記光源からの光信号を始端から被測定試料を収容する試料収容容器を通して終端へ向かう経路で伝播させる光信号伝播経路と、前記光信号伝播経路の終端から出力される光信号を受けて電気信号に変換する光／電変換素子と、前記光／電変換素子から出力される電気信号が電／光変換素子へ供給されるまでの時間を遅延させる電気信号遅延回路としてのデジタル遅延集積素子またはアナログ遅延素子とを、備え、前記被測定試料を繰り返し通過させられる光信号の減衰に基づいて前記被測定試料の吸光分析を行うことを特徴とする吸光分析装置にある。

【0010】

第2発明の要旨とするところは、第1発明において、光源駆動装置からの駆動信号は、前記光源から前記光信号を発生させるためのパルス状の基本駆動信号と、前記基本駆動信号の周期よりも短い信号周期および前記駆動信号の振幅よりも小さい振幅の少なくとも一方を有する微小ノイズ信号とが重畳されたものであることを特徴とする。

【0011】

第3発明の要旨とするところは、第2発明において、前記微小ノイズ信号は、ランダムな信号周期およびランダムな振幅の少なくとも一方を有することを特徴とする。

【0012】

第4発明の要旨とするところは、第1発明乃至第3発明のいずれかの1の発明において、前記光源および前記電／光変換素子はレーザダイオード或いは発光ダイオードであり、前記レーザダイオード或いは発光ダイオードは、前記光／電信号変換素子から出力される電圧に応じた大きさの電流を、負荷抵抗の大きさに拘わらず出力するダイオード駆動回路により駆動されることを特徴とする。

【0013】

また、第5発明の要旨とするところは、第1発明乃至第3発明のいずれかの1の発明において、前記光／電変換素子は光電導型（可視領域用のCdSセル、近赤外領域のPbSやInSbセル、中赤外領域用のHgCdTeセル）および光起電型（フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、CCD）半導体素子、或いは光電子増倍管（フォトマル、PMT）などであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

第1発明の吸光分析装置によれば、前記光信号伝播経路を伝播した前記光信号が前記光／電変換素子に検知されてから、前記光／電変換素子から出力される電気信号が電／光変換素子へ供給されるまでの時間を遅延させる電気信号遅延回路としてデジタル遅延集積素子或いはアナログ遅延素子を、備えているので、光源からの光信号とその電／光変換素子から前記光信号伝播経路の始端へ出力させられる光信号との重なりが回避されるとともに、繰り返し検出される光信号の間に十分な間隔が得られ、測定が容易となる。同時に、信号遅延素子としてファイバや同軸ケーブルを用いる場合に比較して、装置が大幅に小型となる。電子式キャピティエーリングダウン型吸光分析装置において、たとえば約30msの遅延時間が得ようとする場合に、同軸ケーブルを用いると6000kmの長さが必要となるので、装置の大型化が避けられなかったが、上記電気信号遅延回路を用いれば大幅に装置を小型化することができる。

【0015】

第2発明の吸光分析装置によれば、光源駆動装置からの駆動信号は、前記光源から前記光信号を発生させるためのパルス状の基本駆動信号と、前記基本駆動信号の周期よりも短い信号周期および前記駆動信号の振幅よりも小さい振幅の少なくとも一方を有する微小ノイズ信号とが重畳されたものであることから、長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能な電子式キャピティエーリングダウン型の吸光分析装置を得ることができる。

【0016】

また、第3発明によれば、前記微小ノイズ信号は、ランダムな信号周期およびランダム

10

20

30

40

50

な振幅の少なくとも一方を有することから、微小ノイズ信号の周波数や振幅に由来する影響が少ないので、一層、長時間の安定性が得られ、且つ高感度の測定が可能な電子式キャピティーリングダウン型の吸光分析装置を得ることができる。

【0017】

第4発明によれば、前記光源および前記電／光変換素子はレーザダイオード或いは発光ダイオードであり、前記レーザダイオード或いは発光ダイオードは、前記光／電信号変換素子から出力される電圧に応じた大きさの電流を、負荷抵抗の大きさに拘わらず出力するダイオード駆動回路により駆動される。このため、低い領域の電圧信号は光に変換しないというレーザダイオード或いは発光ダイオードの出力特性に拘わらず、指数関数的に減衰する光信号が得られ、測定精度が得られる利点がある。

10

【0018】

第5発明によれば、前記光／電変換素子は光電導型（可視領域用のCdSセル、近赤外領域のPbSやInSbセル、中赤外領域用のHgCdTeセル）および光起電型（フォトダイオード、フォトランジスタ、太陽電池、CCD）半導体素子、或いは光電子増倍管（フォトマル、PMT）であり、所望の波長の光信号を所望の応答速度および感度で電気信号に変換でき、指数関数的に減衰する電気信号が得られる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施例の吸光分析装置の要部構成を説明する概略図である。

【図2】図1の吸光分析装置に設けられたパルスジェネレータから出力されるパルス状の駆動信号の構成を説明する模式図である。

20

【図3】図1の吸光分析装置において用いられているダイオード駆動回路の構成例を説明する回路図である。

【図4】図1の吸光分析装置において、その光検出器から順次出力される信号の大きさが減少リングダウン波形を示す図であって、濃度が400ppmの二酸化炭素を含む試料を用いたときに得られる波形を示している。

【図5】図1の吸光分析装置において、試料の二酸化炭素の濃度を550ppmと400ppmとに交互に変化させた場合に得られる波形を示している。

【図6】図1の吸光分析装置において、濃度が550ppmの二酸化炭素を含む試料を用いたときに長時間にわたって繰り返し求めた β 値を示す波形であって、aはランダムノイズ信号が駆動信号に重畳された場合を、bはランダムノイズ信号が駆動信号に重畳されない場合をそれぞれ示している。

30

【図7】本発明の他の実施例（実施例2）の吸光分析装置の要部構成を説明する概略図であって、図1に相当する図である。

【図8】図7の吸光分析装置において用いられているレーザダイオードの出力特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の一実施例を図面を参照して説明する。尚、以下の説明に用いる図面において各部の寸法比等は必ずしも正確に描かれていない。

40

【実施例1】

【0021】

図1は、本発明の一実施例の吸光分析装置8の構成の要部を示す略図である。図1において、吸光分析装置8は、パルスジェネレータ10から出力され且つダイオード駆動回路12によりパルス状の駆動信号DPがアイソレータ14を介して供給されること試料42により吸収可能な所定波長たとえば4.3 μ mの第1波長 λ_1 のパルス状の光信号を出力するLED（発光ダイオード、電／光変換素子）16、そのLED16から入力された第1波長 λ_1 の入力光を光検出器18へ伝播させる光学系20と、光検出器18により検出された信号を所定の遅延時間だけ遅延させて出力する電気信号遅延回路22と、電気信号遅延回路22から供給された信号に基づいてLED16を駆動する信号を発生させ、アイ

50

ソレータ 14 を介して LED 16 に供給する帰還信号用ダイオード駆動回路 24 と、予め記憶された関係から、光検出器 18 により検出された周期的に減衰する光信号（リングダウン信号）に基づいて光学系 20 に介在させられた物質或いはその濃度を特定し、表示装置 26 に測定結果を表示する電子制御装置 28 とを、備えている。

【0022】

なお、試料 42 を透過させられた光を検出する光検出器 18 は、低速応答（パルス周期が長い）で用いることが多いが、高速応答性を有する光検出器自体が用いられても、問題はない。光検出器 18 には、光電導型（可視領域用の CdS セル、近赤外領域の PbS や InSb セル、中赤外領域用の HgCdTe セル）および光起電型（フォトダイオード、フォトリジスタ、太陽電池、CCD）半導体素子、光電子増倍管（フォトマル、PMT）などがある。

10

【0023】

光学系 20 は、試料伝播空間形成装置として機能するものであり、試料 42 を挟んで一定の距離を隔てて対向する一対の集光レンズ 30 および 32 と、それら集光レンズ 30 および 32 を支持する支持フレーム 34 とを備えて、一対の集光レンズ 30 および 32 の間に形成される平行ビームに試料 42 を介在させる解放空間或いは気密空間を形成し、光信号伝搬経路の一部を構成している。

【0024】

光検出器 18 が、光学系 20 を通過した光信号を電気信号に変換して出力し、電気信号遅延回路 22 を介して帰還信号用のダイオード駆動回路 24 に供給すると、それに応答して、LED 16 からは光学系 20 の始端に光信号が出力されるので、光学系 20 に対応する光信号伝播経路と、光検出器 18 から LED 16 までの間に対応する電気信号伝播経路とで構成された周回経路で信号が繰り返し伝播させられる閉鎖系信号伝播装置 40 が構成される。

20

【0025】

アイソレータ 14 は、ダイオード駆動回路 12 と帰還信号用ダイオード駆動回路 24 との間を電氣的に分離するために、たとえば、ダイオード駆動電流と同じ方向の一対のダイオード D と、一対のダイオード D と LED 16 との間で直列接続されたたとえば 100 ～ 150 Ω 程度の直列抵抗 R とを含む。

【0026】

光源駆動装置として機能するパルスジェネレータ 10 は、ラインダムノイズ発生器 11 を有し、LED 16 からたとえば 10 ms 程度のパルス幅を有する単発のパルス状である光信号を出力するための同様のパルス幅を有するパルス状の基本駆動信号 BDP と、その基本駆動信号 BDP の発生周期よりも短い不規則な信号周期およびその基本駆動信号 BDP の振幅よりも小さい不規則な振幅を有する微小なランダムノイズ信号 RN とが重畳した駆動信号 DP を出力する。ランダムノイズ信号 RN の重畳は、リザーバコンピューティング法で言えばリザーバに入力信号を加えたときの時間遅延ループ内の出力のダイナミックスを測定し、仮想ノード状態を決定することに対応する、後述のリングダウンパルス波形の減衰曲線のエンベロープから算出する β 値が長時間で安定し、高感度とするためのものである。図 2 は、上記パルスジェネレータ 10 から出力される駆動信号 DP を模式的に例示する図である。

30

40

【0027】

上記ダイオード駆動回路 12 および帰還信号用ダイオード駆動回路 24 は、たとえば図 3 に示すようにそれぞれ構成される。図 3 おいて、一対の帰還抵抗 R_f が設けられることにより、帰還型オペアンプ OPA は、その入力端子 + が入力電圧 V_{in} となるように出力電圧を調節する結果、出力抵抗 R_1 および LED 16 と等価の負荷抵抗 R_L には、負荷抵抗 R_L の変化に拘わらず、入力電圧 V_{in} すなわち上記パルスジェネレータ 10 から出力されたパルス信号の電圧に比例した出力電流 I_{out} が出力されるようになっている。すなわち、ダイオード駆動回路 12 および帰還信号用ダイオード駆動回路 24 は、負荷抵抗 R_L の大きさに拘わらず入力電圧 V_{in} に応じた大きさの一定電流を出力する定電流電源として機能している。これにより、LED 16 は、低い領域の電圧信号は光に変換しない

50

という非線形の出力特性を有しているにも拘わらず、供給されるパルス状の電気信号の電圧に応じた大きさのパワーを有する光信号を出力する。特に、光検出器 18 によって検出される光信号光が周回または往復によって順次小さくなり、それに応じて出力する電気信号（電圧）が順次低くなっていくが、その電気信号の電圧低下に応じて、指数関数的に減衰する光信号を出力するようになっている。また、上記ダイオード駆動回路 12 は、たとえば出力抵抗 R1 を可変として LED 16 へ供給する駆動電流（注入電流）を調節することにより、1 発目の光信号強度を変化させることができる。注入電流を大きくしても波形は大きくなるが減衰波形の傾きは変化しない。帰還信号用ダイオード駆動回路 24 は、たとえば出力抵抗 R1 を可変として LED 16 へ供給する駆動電流（注入電流）を調節することにより、2 発目以降のリングダウンパルス（光信号）の減衰寿命を変化させることができる。

10

【0028】

光源として機能する LED 16 は、よく知られているように、所定の順方向電圧を超えると電流が急速に増加する非線形な特性を有している。このため、上記順方向電圧以下の小さい入力信号に対しては動作せず、その順方向電圧を超える入力信号について、その大きさに応じたパワーを有する光を出力する。

【0029】

電気信号遅延回路 22 は、デジタル遅延集積素子或いはアナログ遅延素子を備え、光検出器 18 により検出されたパルス信号を 3 ms ~ 300 ms 遅延させて帰還信号用ダイオード駆動回路 24 に供給する。デジタル遅延集積素子としては、たとえば、デジタル・ディレイ専用 IC (PT2399: Princeton Technology Corporation) が、A/D コンバータ、メモリ、D/A コンバータと共に構成され、30 ms ~ 300 ms の遅延時間が設定され得る。また、アナログ遅延素子としては、たとえば超音波を用いたガラス遅延素子、CCD (Charge Coupled Device) 素子、BBD (Bucket Brigade Device) 素子が用いられる。BBD 素子として知られている MNN3207 を用いた場合には、3 ms ~ 50 ms の遅延時間が得られる。

20

【0030】

閉鎖系信号伝播装置 40 内の周回によって発生する伝播距離の増加に対応した伝播時間が遅延時間となる。この遅延時間は、当初の光信号とそれにより周回した次の光信号との間および周回した光信号間が重複せず、個別の光信号の大きさが容易に測定可能な十分に分離されたパルス間隔となるように、電気信号遅延回路 22 により設定される。

30

【0031】

以上のように構成された吸光分析装置 8 では、測定開始操作に応答して、ダイオード駆動回路 12 から 1 パルスの駆動電流が供給されると、LED 16（電／光変換素子）からたとえば 10 ms 程度のパルス幅を有する単一のパルス状の光信号が光学系 20 の始端へ出力され、閉鎖系信号伝播装置 40 へ入力される。閉鎖系信号伝播装置 40 では、光検出器 18 と LED 16 との間に対応する電気信号伝播経路では電気信号として周回し、光信号が光学系 20 を繰り返し通過することで、光学系 20 に介在させられた試料 42 に応じた減衰を受ける。この光学系 20 内で繰り返し伝播する光信号は、光検出器 18 により検知され、そこで電気信号に変換された出力信号が電子制御装置 28 へ出力される。この出力信号は、たとえば光学系 20 に介在させる空間に二酸化炭素 400 ppm が試料 42 として存在するとき、図 4 に示すように、指数関数的に減衰している。

40

【0032】

電子制御装置 28 は、マイクロコンピュータなどから構成され、予め記憶されたプログラムに従って光検出器 18 からの出力信号を処理し、光検出器 18 により検出された第 1 波長 λ_1 の信号（出力）光の減衰波形の減衰状態に基づき、リングダウン分光法を用いて試料 42 を特定したり、試料 42 の濃度を測定する。このようにして得られた減衰波形、減衰曲線、減衰率 k 、リングダウンタイム τ 、数密度 n 、吸光率 Δk などの一部或いは全部の分析結果は、表示装置 26 に表示される。たとえば、電子制御装置 28 は、試料 42

50

を光学系 20 に介在させないときに LED 光である入力光が取り込まれたときに光検出器 18 から順次得られるパルス群（列）の大きさの減衰波形を算出するとともに、その減衰波形からそのリングダウンタイム τ_0 を予め求め、次いで、試料 42 を光学系 20 に介在させたときに LED 光である入力光が取り込まれたときに光検出器 18 から得られるパルス群（列）の減衰波形を算出するとともに、その減衰波形からそのリングダウンタイム τ を算出し、たとえば後述する（4）式に示す予め記憶された関係から実際のそれらリングダウンタイム τ_0 および τ に基づいて試料 42 の数密度 n を算出して試料 42 を特定する。また、上記光学系 20 内に標準濃度の試料を入れたときのリングダウンタイム τ_0 を求める場合には、上記と同様にして、試料 42 の濃度を特定する。

【0033】

本実施例に用いられる分光分析測定の実理および下記（4）式の導出方法を以下に説明する。たとえば図 4 に示すように上記順次取り出された信号光すなわちパルス群（列）の減衰波形すなわちリングダウン波形が時系列的に観測される。この波形は、時間経過に伴って減衰し、その減衰率は、周回させられるパルス状の入力光およびその増幅光が透過する試料 42 の物質状態に応じて変化する。上記波形は、その初期値の強度を I_0 とすると、次式（1）の時間関数 $I(t)$ で表わされるものである。

$$I(t) = I_0 \exp(-1/\tau_0)t \quad \dots (1)$$

ここで、 $(1/\tau_0)$ は減衰率である。 τ_0 は強度が $1/e$ となるまでの時間すなわち時定数であり、基準リングダウンタイムとも称される。光学系 20 における光の取出割合を r 、光速を c 、キャビティ長（周回長）を L とすると、 τ_0 は後述する次式（2）で示される。

$$\tau_0 = L/c(1-r) \quad \dots (2)$$

次いで、試料をある吸光物質としたときのリングダウンタイム τ 、その試料の物質の吸収断面積を σ 、物質の数密度を n とすると、（1）式は（3）式に書き換えられる。（2）式から（4）式が得られる。

$$I(t) = I_0 \exp(-(t/\tau_0 - \sigma n c t)) \quad \dots (3)$$

$$n = 1/\sigma c (1/\tau - 1/\tau_0) \quad \dots (4)$$

これにより、吸収断面積 σ が既知である媒質を対象とし、 τ_0 と τ とを測定で求めることにより、（4）式を用いて物質の数密度 n を算出することができる。

【0034】

吸光分析装置 8 では、光検出器 18 によって順次検出された信号光の強度（パワー）は図 4 の破線に示すような減衰波形が表示装置 26 に表示される。図 4 の破線で示す曲線は τ を求めるための減衰曲線の近似曲線である。また、電子制御装置 28 は、その実線で示される減衰曲線の初期値時点とその初期値の $1/e$ となる時点との間の時間を計測することでリングダウンタイム τ を測定し、（4）式からリングダウンタイム τ に基づいて試料 42 の数密度 n を算出する。

【0035】

図 5 の下段の波形 P は、二酸化炭素の濃度を 550 ppm と 400 ppm とに交互に切り換えた場合の β 値の変化を示している。400 ppm の低濃度であるときは β 値が低く測定されており、高感度の測定が可能となっている。なお、キャビティーリングダウンを用いなく、光検出器 18 の電圧をアベレーシング測定した場合は、図 5 の上段に示す波形 Q のように、光検出器 18 に内蔵された A/D 変換する最低検出限界（0.05 V）で検出される変化しか得られなかった。すなわち、電子式キャビティーリングダウン方式を適用することによって、光検出器 18 の A/D 変換の検出限界を超えた高感度化が可能であることが示されている。

【0036】

図 6 の a は、二酸化炭素の濃度を 550 ppm とした試料 42 を用いた場合に、長時間にわたって繰り返し求めた β 値を示している。また、図 6 の b は、同様に二酸化炭素の濃度を 550 ppm とした試料 42 を用いたが、基本駆動信号 BDP だけで構成した駆動信号 DP を用いて LED 16 を駆動した場合に、長時間にわたって繰り返し求めた β 値を示

10

20

30

40

50

している。これによれば、基本駆動信号BDPにランダムノイズ信号RNを重畳させた駆動信号DPを用いてLED16を駆動した場合には、図6のaに示すように、基本駆動信号BDPだけで構成した駆動信号DPを用いてLED16を駆動した図6のbに比較して、長時間にわたる安定性が得られている。

【0037】

上述のように、本実施例の吸光分析装置8によれば、基本駆動信号BDPにランダムノイズ信号RNを重畳した駆動信号DPを用いてLED16（光源）を駆動しているので、傾き指数 β の測定に関して長時間にわたる安定性が得られ、高い測定精度が得られる。

【0038】

また、本実施例の吸光分析装置8によれば、光学系20を透過した光信号が光検出器18に検知されてそれから出力される電気信号がLED16に供給されるまでの時間を遅延させる電気信号遅延回路22が設けられている。このため、LED16から光信号が出力され、それに続いてLED16が光信号出力するまでの時間が遅延させられるので、光信号の重なりが回避されるとともに、繰り返し検出される光信号の間に十分な間隔が得られ、測定が容易となる。同時に、同軸ケーブルを用いた電気信号遅延素子を用いる場合に比較して装置が大幅に小型となる。

【実施例2】

【0039】

次に、本発明の他の実施例を説明する。なお、実施例相互に共通する部分には同一の符号を付して説明を省略する。

【0040】

図7の吸光分析装置50は、実施例1（図1）の吸光分析装置8と比較して、光源としてレーザダイオード52を用いるとともに、レーザダイオード52から出力された光信号を導く光ファイバ54と、その光ファイバ54に介在させられた試料42を収容して試料伝播空間形成装置として機能する試料収容容器56とから光信号伝播経路を構成した点で、相違し、他は同様である。それ故、本実施例の吸光分析装置50においても、前述の実施例の吸光分析装置8と同様の作用効果が得られる。

【0041】

試料収容容器56は、気体或いは液体の試料42を閉じ込める空間（キャビティ）を有する閉鎖型容器、或いは試料42を通過させることが可能な空間（キャビティ）を有する解放型容器から構成され、光信号が透過可能となるように光ファイバ54の始端から終端までの間に配置されている。

【0042】

本実施例において光源として機能するレーザダイオード52は、図8に示すように、入力電流閾値TC以下の小さい入力信号に対しては動作せず、入力電流閾値TCを超える入力信号について、その大きさに応じたパワーを有するレーザ光を出力する非線形特性を有している一方で、それに駆動電流を供給するダイオード駆動回路12、24からは、その負荷抵抗RLに拘わらず、入力電圧Vinすなわち駆動信号DPの電圧に比例した出力電流が供給される。すなわち、ダイオード駆動回路12、24は定電流電源として機能している。これにより、レーザダイオード52は、低い領域の電圧信号は光に変換しないという出力特性を有しているにも拘わらず、供給されるパルス状の駆動信号DPの電圧に応じた大きさのパワーを有する光信号を出力する。特に、レーザダイオード52は、光検出器18によって検出される光信号（電圧信号）が順次低くなっていくが、その電気信号の電圧低下に応じて、指数関数的に減衰する光信号を出力する。また、上記ダイオード駆動回路12、24は、たとえば出力抵抗R1を可変としてレーザダイオード52へ供給する駆動信号（注入電流）を調節することにより、2発目のリングダウパルス（光信号）の減衰寿命を変化させることができる。

【0043】

レーザダイオード52は、図8に示すように、入力電流閾値TC以下の小さい入力信号に対しては動作せず、入力電流閾値TC以下の入力信号について、その大きさに応じたパ

10

20

30

40

50

ワーを有するレーザ光を出力する非線形特性を有する。このため、レーザダイオード 52 へ供給される入力信号に直流バイアス電流 I_B を加えると、入力電流閾値 T_C 以下の入力信号でもレーザ光を出力させることができ、リングダウン信号を一層明確とすることができる。たとえば、図 3 において、入力バイアス電圧 V_B を出力するバイアス回路 K_B はその一例である。

【0044】

以上、本発明の一実施例を図面に基づいて説明したが、本発明はその他の態様においても適用される。

【0045】

たとえば、前述の実施例では、光源駆動装置として機能するパルスジェネレータ 10 から出力される駆動信号 D_P は、パルス状の基本駆動信号 $B_D P$ と、その基本駆動信号 $B_D P$ の発生周期よりも短い不規則な信号周期およびその基本駆動信号 $B_D P$ の振幅よりも小さい不規則な振幅を有する微小なランダムノイズ信号 R_N とが重畳されたものであるが、そのランダムノイズ信号 R_N の重畳は、リザーバコンピューティング法で言えばリザーバに入力信号を加えたときの時間遅延ループ内の出力のダイナミックスを測定し、仮想ノード状態を決定することに対応する、後述のリングダウンパルス波形の減衰曲線のエンベロープから算出する β 値が長時間で安定し、高感度とするためのものである。このため、ランダムノイズ信号 R_N は、そのように β 値が長時間で安定し、高感度とされる範囲内で、基本駆動信号 $B_D P$ の発生周期よりも短い不規則な信号周期およびその基本駆動信号 $B_D P$ の振幅よりも小さい不規則な振幅の少なくとも一方を有するものであってもよいし、基本駆動信号 $B_D P$ の周期よりも短い信号周期および前記駆動信号の振幅よりも小さい振幅の少なくとも一方を有する微小ノイズ信号であってもよい。

【0046】

前述の実施例 1（図 1）の閉鎖系信号伝播装置 40 で用いられた試料伝播空間形成装置として機能する光学系 20 は、実施例 2 の閉鎖系信号伝播装置 40 の試料収容容器 56 に替え用いられてもよい。

【0047】

その他一々例示はしないが、本発明は当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を加えた態様で実施することができる。

【符号の説明】

【0048】

8、50：吸光分析装置

10：パルスジェネレータ（光源駆動装置）

11：ランダムノイズ発生器

12：ダイオード駆動回路（ダイオード駆動回路）

14：アイソレータ

16：LED（電／光変換素子、発光ダイオード、光源）

18：光検出器（光／電変換素子）

20：光学系（試料伝播空間形成装置）

22：電気信号遅延回路（デジタル遅延集積素子、アナログ遅延素子）

24：帰還信号用ダイオード駆動回路（ダイオード駆動回路）

26：表示装置

28：電子制御装置

30、32：集光レンズ

34：支持フレーム

40：閉鎖系信号伝播装置

42：試料

52：レーザーダイオード（電／光変換素子、光源）

54：光ファイバ

56：試料収容容器（試料伝播空間形成装置）

10

20

30

40

50

