

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6560983号
(P6560983)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 21/39 (2006.01)

GO 1 N 21/39

GO 1 N 21/3504 (2014.01)

GO 1 N 21/3504

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-535326 (P2015-535326)	(73) 特許権者	503359821
(86) (22) 出願日	平成26年9月8日(2014.9.8)		国立研究開発法人理化学研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/004597		埼玉県和光市広沢2番1号
(87) 国際公開番号	W02015/033582	(74) 代理人	110000877
(87) 国際公開日	平成27年3月12日(2015.3.12)		龍華国際特許業務法人
審査請求日	平成29年8月30日(2017.8.30)	(72) 発明者	湯本 正樹
(31) 優先権主張番号	特願2013-185804 (P2013-185804)		埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発
(32) 優先日	平成25年9月9日(2013.9.9)		法人理化学研究所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	宮▲崎▼ 洸治
前置審査			埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発
		(72) 発明者	和田 智之
			埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発
			法人理化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分析装置およびガス分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

測定対象とするガスを収容するセルと、
 任意の波長の中赤外光を選択して前記セル内に射出する光源と、
 前記セル内を透過した前記中赤外光を検出する検出器と
 を備え、

前記ガスに含まれる二種以上のガス成分を測定対象とし、測定対象とする前記ガス成分の吸収スペクトルに同調させた波長の中赤外光を前記光源から射出し、前記検出器で検出した光強度から前記ガス成分の濃度を求めるガス分析装置であって、

測定対象とするそれぞれの前記ガス成分に対する前記波長の前記中赤外光の測定積算時間を、測定対象のガス成分毎の検出限界値が異なることに対応させて、前記波長ごとに異ならせて設定する測定時間設定手段と、

前記測定積算時間に対応して前記光源の射出時間又は前記検出器の検出時間の少なくとも一方を制御する制御手段と
 を有することを特徴とするガス分析装置。

【請求項2】

前記光源は、第1の赤外光を射出する第1の光源と、前記第1の赤外光とは異なる波長の第2の赤外光を射出する第2の光源と、前記第1の赤外光と前記第2の赤外光との差周波を出力する波長変換デバイスとからなることを特徴とする請求項1に記載のガス分析装置。

10

20

【請求項 3】

前記第 1 の光源を、単一波長のレーザー光を出射するレーザーとし、前記第 2 の光源を、異なる波長のレーザー光を出射するアレイ化したレーザーとしたことを特徴とする請求項 2 に記載のガス分析装置。

【請求項 4】

前記波長変換デバイスとして、強誘電体結晶ではない非線形光学結晶を用いたことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載のガス分析装置。

【請求項 5】

前記非線形光学結晶を、 AgGaS_2 結晶としたことを特徴とする請求項 4 に記載のガス分析装置。

10

【請求項 6】

測定対象とする前記ガス成分を、一酸化窒素、ノナナル、アセトアルデヒド、およびアセトンのうちの二種以上としたことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のガス分析装置。

【請求項 7】

測定対象とする前記ガス成分を、エタン、ノナナル、アセトアルデヒド、メチルアミン、メタノール、アセトン、およびメタンのうちの二種以上としたことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のガス分析装置。

【請求項 8】

測定対象とする前記ガスを、呼気としたことを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載のガス分析装置。

20

【請求項 9】

測定対象とする前記ガスを、呼気、皮膚ガス又は直腸ガス等の生体ガスとし、検出される前記ガス成分の前記濃度から、気管支喘息、肺癌、肺疾患、腎不全、肺炎、ピロリ菌、糖尿病、肥満、又は胃腸不全を判別することを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載のガス分析装置。

【請求項 10】

ガス成分の吸収スペクトルに同調させた中赤外領域の波長の光強度を用いて、測定対象とするガス中の前記ガス成分の濃度を計測するガス分析方法であって、

前記ガス成分として、少なくとも第 1 のガス成分と第 2 のガス成分を測定対象とし、

30

前記第 1 のガス成分に対応する第 1 の波長の中赤外光と、前記第 2 のガス成分に対応する第 2 の波長の中赤外光とを用い、

前記第 1 の波長の前記中赤外光による測定積算時間と前記第 2 の波長の前記中赤外光による測定積算時間とを、測定対象のガス成分毎の検出限界値が異なることに対応させて、異ならせたことを特徴とするガス分析方法。

【請求項 11】

測定対象とする前記ガスを、呼気としたことを特徴とする請求項 10 に記載のガス分析方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本発明は、ガス中に含まれる複数のガス成分を分析するガス分析装置およびガス分析方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

ヒトの呼気、皮膚ガスおよび直腸ガス（放屁）等の生体ガスには揮発性有機化合物など数百種類のガス状物質が含まれている。その中には疾患と因果関係のある物質も含まれており、これらの物質をマーカーとして定量分析し、病気の診断を行う生体ガス診断への応用が進みつつある。そのため、疾患由来の生体ガス成分を同定する研究や新しい計測・分析法の研究開発が盛んに行われている。

50

生体ガス中の微量成分を簡易的かつ迅速に計測する手法の一つとして、中赤外レーザーを利用した吸収分光法がある。これは疾患由来の既知の生体ガス成分を検出するために、その成分の吸収スペクトルに波長同調させた狭帯域中赤外レーザーを光源とし、吸収分光計測により成分濃度を定量する手法である。例えば、喘息と他の慢性的な咳とを区別できる生体ガス中の一酸化窒素(NO)は、波長 $5.27\text{ }\mu\text{m}$ (1898 cm^{-1})の量子カスケードレーザーを用いて定量計測することができ、 1 ppb 程度の検出下限が実現されている。また、肺がん由来のアセトアルデヒドは、 $5.79\text{ }\mu\text{m}$ (1727 cm^{-1})の量子カスケードレーザーを利用して 80 ppb 程度の検出下限で計測できる。

疾病由来のガス成分とその赤外吸収領域を図4に示す。生体生産物として重要なアルデヒド、ケトン、カルボン酸、およびアミドなどの官能基の特性吸収帯は $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 近傍に集中しており、また、分子の指紋領域とも呼ばれる $800\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 近傍の領域には分子固有の特徴的な吸収スペクトルが多く分布している。

現在、スペクトル幅が狭帯域化された中赤外レーザーの実効的な波長可変領域は数 cm^{-1} と非常に狭く、複数ガスの同時計測が困難となっている。そこで、狭線スペクトルで、かつ中赤外領域において広い波長可変領域を有する光源を利用した、ガス中に含まれる複数ガス成分分析装置の開発が期待されている。

特許文献1には、近赤外ポンプ光と、第1のガス媒質を検出するための半導体レーザーからの近赤外シグナル光とを結合した合波光をPPLN結晶に入射させて、第2のガス媒質を検出するための近赤外または中赤外の差周波光を発生し、試料ガスが封入されたマルチパスセルを通過したシグナル光、差周波光およびポンプ光の合波光から、シグナル光および差周波光のみを同一光軸上に分離した後、このシグナル光および差周波光をMCT検出器に入射させて同時に検出し、MCT検出器からの電気信号に基づいて第1のガス媒質および第2のガス媒質の濃度を解析する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-300760号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1では、ガス成分ごとに異なる検出下限等、つまり測定積算時間が考慮されていないため、効率よくガスの分析を行うことが困難である。

【0005】

本発明では、異なる波長の中赤外光を用いて、複数種類のガス成分を効率よく測定する装置および方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1記載の本発明のガス分析装置は、測定対象とするガスを収容するセルと、任意の波長の中赤外光を選択して前記セル内に出射する光源と、前記セル内を透過した前記中赤外光を検出する検出器とを備え、前記ガス中に含まれる二種以上のガス成分を測定対象とし、測定対象とする前記ガス成分の吸収スペクトルに同調させた波長の中赤外光を前記光源から出射し、前記検出器で検出した光強度から前記ガス成分の濃度を求めるガス分析装置であって、測定対象とするそれぞれの前記ガス成分に対する前記波長の前記中赤外光の測定積算時間を設定する測定時間設定手段と、前記測定積算時間に対応して前記光源の出射時間又は前記検出器の検出時間の少なくとも一方を制御する制御手段とを有することを特徴とする。

請求項2記載の本発明は、請求項1に記載のガス分析装置において、前記光源は、第1の赤外光を出射する第1の光源と、前記第1の赤外光とは異なる波長の第2の赤外光を出射する第2の光源と、前記第1の赤外光と前記第2の赤外光との差周波を出力する波長変換デバイスとからなることを特徴とする。

10

20

30

40

50

請求項 3 記載の本発明は、請求項 2 記載のガス分析装置において、前記第 1 の光源を、単一波長のレーザー光を出射するレーザーとし、前記第 2 の光源を、異なる波長のレーザー光を出射するアレイ化したレーザーとしたことを特徴とする。

請求項 4 記載の本発明は、請求項 2 又は請求項 3 に記載のガス分析装置において、前記波長変換デバイスとして、強誘電体結晶ではない非線形光学結晶を用いたことを特徴とする。

請求項 5 記載の本発明は、請求項 4 に記載のガス分析装置において、前記非線形光学結晶を、 AgGaS_2 結晶としたことを特徴とする。

請求項 6 記載の本発明は、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のガス分析装置において、測定対象とする前記ガス成分を、一酸化窒素、ノナール、アセトアルデヒド、およびアセトンのうちの二種以上としたことを特徴とする。

10

請求項 7 記載の本発明は、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のガス分析装置において、測定対象とする前記ガス成分を、エタン、ノナール、アセトアルデヒド、メチルアミン、メタノール、アセトン、およびメタンのうちの二種以上としたことを特徴とする。

請求項 8 記載の本発明は、請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載のガス分析装置において、測定対象とする前記ガスを、呼気としたことを特徴とする。

請求項 9 記載の本発明は、請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載のガス分析装置において、測定対象とする前記ガスを、呼気、皮膚ガス又は直腸ガス等の生体ガスとし、検出される前記ガス成分の濃度から、気管支喘息、肺癌、肺疾患、腎不全、肺炎、ピロリ菌、糖尿病、肥満、又は胃腸不全を判別することを特徴とする。

20

請求項 10 記載の本発明のガス分析方法は、ガス成分の吸収スペクトルに同調させた中赤外領域の波長の光強度を用いて、測定対象とするガス中の前記ガス成分の濃度を求めるガス分析方法であって、前記ガス成分として、少なくとも第 1 のガス成分と第 2 のガス成分を測定対象とし、前記第 1 のガス成分に対応する第 1 の波長の中赤外光と、前記第 2 のガス成分に対応する第 2 の波長の中赤外光とを用い、前記第 1 の波長の前記中赤外光による測定積算時間と前記第 2 の波長の前記中赤外光による測定積算時間とを異ならせたことを特徴とする。

請求項 11 記載の本発明は、請求項 10 に記載のガス分析方法において、測定対象とする前記ガスを、呼気としたことを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、複数波長の中赤外光を用いて、測定対象とするガス中の複数種類のガス成分を効率よく測定する装置および方法を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明の一実施例によるガス分析装置の全体概要を示す図

【図 2】同ガス分析装置の光源の構成を示す図

【図 3】同ガス分析装置のセルと検出器との構成を示す図

【図 4】疾病由来のガス成分とその赤外吸収領域を示す図

40

【図 5】同ガス分析装置の各ガス成分に対応する中赤外光の出射時間を示す図

【図 6】同ガス分析装置を用いてメタン (CH_4) を計測した結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の第 1 の実施の形態によるガス分析装置は、測定対象とするそれぞれのガス成分に対する波長の中赤外光の測定積算時間を設定する測定時間設定手段と、測定積算時間に対応して光源の出射時間又は検出器の検出時間の少なくとも一方を制御する制御手段とを有するものである。本実施の形態によれば、ガス成分によって病理診断に必要な検出下限値が異なることに対応させた測定積算時間とすることができ、またガス成分の吸収領域の違いによる吸収強度を考慮した測定積算時間とすることができるため、各ガス成分の濃度

50

測定を確実に行うことができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の第2の実施の形態は、第1の実施の形態によるガス分析装置において、光源は、第1の赤外光を出射する第1の光源と、第1の赤外光とは異なる波長の第2の赤外光を出射する第2の光源と、第1の赤外光と第2の赤外光との差周波を出力する波長変換デバイスとからなるものである。本実施の形態によれば、第1の赤外光および第2の赤外光の波長を変化させることによって、波長変換デバイスから出力する中赤外光の波長を変えることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の第3の実施の形態は、第2の実施の形態によるガス分析装置において、第1の光源を、単一波長のレーザー光を出射するレーザーとし、第2の光源を、異なる波長のレーザー光を出射するアレイ化したレーザーとしたものである。本実施の形態によれば、第1の光源から出射する赤外光の波長は変化させることなく第2の光源から出射する赤外光の波長を変化させることにより、波長変換デバイスから出力する中赤外光の波長を変えることができる。さらに、第2の光源はアレイ化したレーザーとすることにより、内部の素子を切り替えるだけで赤外光の波長を変化させることができる。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の第4の実施の形態は、第2又は第3の実施の形態によるガス分析装置において、波長変換デバイスとして、強誘電体結晶ではない非線形光学結晶を用いたものである。本実施の形態によれば、5 μm 以上の長波長まで光透過領域を有する中赤外光を出力することが可能となる。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の第5の実施の形態は、第4の実施の形態によるガス分析装置において、非線形光学結晶を、 AgGaS_2 結晶としたものである。本実施の形態によれば、強誘電体結晶ではない非線形光学結晶のなかでも AgGaS_2 結晶は高品質の結晶を入手できるので、品質の向上を図ることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の第6の実施の形態は、第1から第5のいずれかの実施の形態によるガス分析装置において、測定対象とするガス成分を、一酸化窒素、ノナール、アセトアルデヒド、およびアセトンのうちの二種以上としたものである。本実施の形態によれば、おおよそ1600 ~ 1800 cm^{-1} の赤外吸収領域でこれらのガス成分の濃度を計測することができる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の第7の実施の形態は、第1から第5のいずれかの実施の形態によるガス分析装置において、測定対象とするガス成分を、エタン、ノナール、アセトアルデヒド、メチルアミン、メタノール、アセトン、およびメタンのうちの二種以上としたものである。本実施の形態によれば、おおよそ2800 ~ 3000 cm^{-1} の赤外吸収領域でこれらのガス成分の濃度を計測することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の第8の実施の形態は、第1から第7のいずれかの実施の形態によるガス分析装置において、測定対象とするガスを、呼気としたものである。本実施の形態によれば、呼気に含まれる複数のガス成分を測定する呼気分析装置とすることができる。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の第9の実施の形態は、第1から第7のいずれかの実施の形態によるガス分析装置において、測定対象とするガスを、呼気、皮膚ガス又は直腸ガス等の生体ガスとし、検出されるガス成分の濃度から、気管支喘息、肺癌、肺疾患、腎不全、肺炎、ピロリ菌、糖尿病、肥満、又は胃腸不全を判別するものである。本実施の形態によれば、これらの病理を判別できるガス成分が中赤外吸収領域に特性吸収帯を有するため、これらの病理の判別を行うことができる。

【 0 0 1 8 】

50

本発明の第１０の実施の形態によるガス分析方法は、ガス成分として、少なくとも第１のガス成分と第２のガス成分を測定対象とし、第１のガス成分に対応する第１の波長の中赤外光と、第２のガス成分に対応する第２の波長の中赤外光とを用い、第１の波長の中赤外光による測定積算時間と第２の波長の中赤外光による測定積算時間とを異ならせたものである。本実施の形態によれば、病理診断に必要な検出下限値が異なることに対応させた測定積算時間とすることができ、またガス成分の吸収領域の違いによる吸収強度を考慮した測定積算時間とすることができるため、各ガス成分の濃度測定を確実に行うことができる。

【００１９】

本発明の第１１の実施の形態は、第１０の実施の形態によるガス分析方法において、測定対象とするガスを、呼気としたものである。本実施の形態によれば、呼気に含まれる複数のガス成分を測定することができる。

【実施例】

【００２０】

以下、図面を用いながら本発明の一実施例によるガス分析装置について説明する。なお、本実施例では、生体ガスに呼気を用いる呼気分析装置をガス分析装置として説明する。

図１は、ガス分析装置の全体概要を示す図である。

ガス分析装置１０は、任意の波長の中赤外光を選択して出射する光源２０と、分析対象とする呼気を収容して光源２０からの中赤外光を入射するセル３０と、セル３０内を透過した中赤外光を検出する検出器４０と、中赤外光の測定積算時間を設定する測定時間設定手段５０と、測定積算時間に対応して光源２０の出射時間又は検出器４０の検出時間の一方を制御する制御手段６０と、検出器４０で検出した光強度からガス成分の濃度を求める濃度計測手段７０とを備えている。なお、制御手段６０は、測定積算時間に対応して光源２０の出射時間と検出器４０の検出時間の両方を制御するものとしても良い。

光源２０では、測定対象とするガス成分の吸収スペクトルに対応する波長の中赤外光を出射する。測定時間設定手段５０では、測定対象とするそれぞれのガス成分に対応する波長の中赤外光の測定積算時間を設定する。制御手段６０では、設定された測定積算時間に従って、光源２０から出射する中赤外光の出射時間又は検出器４０の検出時間の少なくとも一方をそれぞれの波長に応じて異ならせる。

ガス分析装置１０は、セル３０に収容された呼気中に含まれる二種以上のガス成分を測定対象とし、測定対象とするガス成分の吸収スペクトルに同調させた波長の中赤外光を光源２０からセル３０内に射出し、検出器４０で検出した光強度から濃度計測手段７０においてガス成分の濃度を求める。

【００２１】

図２は、本実施例によるガス分析装置の光源の構成を示す図である。

本実施例による光源２０は、第１の光源２１として第１のレーザー光を出射する第１のレーザーと、第２の光源２２として第１のレーザー光とは異なる波長の第２のレーザー光を出射する第２のレーザーと、波長変換デバイス２３を有している。第１のレーザー光は、ミラー２４Ａとレンズ２５Ａを介して波長変換デバイス２３に入射し、第２のレーザー光はミラー２４Ｂとレンズ２５Ａを介して波長変換デバイス２３に入射する。波長変換デバイス２３に入射した二つのレーザー光は、その周波数の差に相当する光（差周波）に変換され、変換により生じた中赤外光はレンズ２６Ａおよびフィルター２７を介してセル３０へ出力される。

ここで、第１の光源（第１のレーザー）２１および第２の光源（第２のレーザー）２２には、連続波発振動作（ＣＷ動作）の分布帰還型半導体レーザー（ＤＦＢレーザー）を用いている。ＤＦＢレーザーは、およそ１μｍ～１．７μｍの近赤外領域で狭線スペクトルを有し、かつ発振波長が自由に選択可能な光源が開発されている。さらに、小型の半導体レーザーを用いて光源２０を構成することによってガス分析装置１０が小型化されるので、ガス分析装置１０を可搬型とすることができ、様々な場所へ携帯して使用することが可能となる。

10

20

30

40

50

なお、第1の光源(第1のレーザー)21および第2の光源(第2のレーザー)22には、パルス動作型の分布帰還型半導体レーザー(DFBレーザー)を用いてもよい。パルス動作型のDFBレーザーを用いることで、その高いピークパワーにより波長変換の効率を上げることができ、それに伴い、得られる中赤外光のパワーも高くなるため、高いS/N比(シグナル/ノイズ比)で計測が可能になる。また、パルス動作にした場合、パルス毎の時間差を利用することで、後述するMCT検出器41の検出素子を1つにすることができる。

また、波長変換デバイス23には、 AgGaS_2 結晶を用いている。 AgGaS_2 結晶はDFBレーザーにより励起が可能であり、 LiNbO_3 結晶などの強誘電体結晶が $5\mu\text{m}$ (2000cm^{-1})以上の中赤外領域では不透明であるのに対し、 $5\mu\text{m}$ よりも長波長($\sim 13\mu\text{m}$)の光透過領域を有する。

10

第1のレーザー21は単一波長を出射するレーザーであり、本実施例においては、 1064nm の波長のレーザー光を出射する。第2のレーザー22はアレイ化されており、複数の波長のレーザー光を出射することができる波長可変型レーザーである。従って、制御部60からの信号により第2のレーザー22内部の素子を切り替えることによって、第2のレーザー22から出射する第2のレーザー光の波長を変え、波長変換デバイス23から波長の異なる中赤外光(変換光)を出力させることができる。本実施例においては、第2のレーザー22は、 1325nm 、 1307nm 、 1308nm 、および 1305nm の波長のレーザー光を出射することができるように四つの素子を内部に有している。

なお、光源20は本実施例のように差周波発生を利用するものでなくとも、例えば、量子カスケードレーザーを用いた構成としても良く、複数又は単体の赤外レーザーダイオード(赤外LD)を用いた構成としても良い。

20

【0022】

図3は、本実施例によるガス分析装置のセルと検出器との構成を示す図である。

本実施例によるセル30には、マルチパスセル31を用いる。マルチパスセル31は、呼気をマルチパスセル31内に導入するための導入口33と、マルチパスセル31から呼気を排出するための排気口32を備えている。

ここで、マルチパスセル31には、セル容量に対して光路長を長く確保できる非点収差Herriot式マルチパスセルを用いることが好ましい。非点収差Herriot式マルチパスセルを採用することで、長い光路長($\sim 210\text{m}$)が得られ、呼気のサンプリング量を抑えることが可能となる。ただし、Herriot式マルチパスセルに限定されるものではなく、他方式のマルチパスセル31としても良い。

30

また、本実施例による検出器40は、中赤外領域に感度を有するMCT検出器41と、ミラー42と、ビームスプリッタ43とからなり、波長変換デバイス23から出力された中赤外光はビームスプリッタ43で分けられ、一方の中赤外光はマルチパスセル31を通過してMCT検出器41に入射し、他方の中赤外光はミラー42を介してMCT検出器41に入射する。

なお、検出器40は、波長選択フィルターを設け、特定の波長のみを計測できる構成としても良い。

【0023】

40

次に、呼気に含まれるガス成分のうち、一酸化窒素(NO)、ノナナル、アセトアルデヒド、およびアセトンと同時に計測の対象とする場合を例として説明する。

図4に示すように、上記四つのガス成分の赤外吸収領域は、 1600cm^{-1} から 1800cm^{-1} 近傍に分布しており、例えば、一酸化窒素(NO)であれば $5.40\mu\text{m}$ (1852cm^{-1})の中赤外光を、ノナナルであれば $5.72\mu\text{m}$ (1748cm^{-1})の中赤外光を、アセトアルデヒドであれば $5.70\mu\text{m}$ (1754cm^{-1})の中赤外光を、アセトンであれば $5.76\mu\text{m}$ (1736cm^{-1})の中赤外光を利用することで、各成分の濃度を計測することができる。

【0024】

測定を開始する前に、マルチパスセル31の排気口32を開いた状態で導入口33を開

50

放し、測定する呼気をマルチパスセル 3 1 内に導入した後、排気口 3 2 および導入口 3 3 を閉じる。

また、図 5 は、本実施例によるガス分析装置の各ガス成分に対応する中赤外光の出射時間を示す図であり、測定時間設定手段 5 0 で、一酸化窒素 (NO) には α 秒、ノナナールには β 秒、アセトアルデヒドには γ 秒、アセトンには ζ 秒の出射時間を設定している。

測定が開始されると、まず一酸化窒素 (NO) の濃度を測定するために、制御部 6 0 からの指令に基づいて、波長変換デバイス 2 3 の AgGaS_2 結晶の角度は $\sim 48.9 \text{ deg}$ に調整され、第 1 のレーザー 2 1 からは波長 1064 nm の第 1 のレーザー光が、第 2 のレーザー 2 2 からは波長 1325 nm の第 2 のレーザー光が出射される。すると、波長変換デバイス 2 3 では変換された波長 $5.40 \mu\text{m}$ (1852 cm^{-1}) の中赤外光が発生する。発生した波長 $5.40 \mu\text{m}$ の中赤外光はビームスプリッタ 4 3 で分けられ、一方の中赤外光は呼気が導入されたマルチパスセル 3 1 を通って MCT 検出器 4 1 に入射し、他方の中赤外光はミラー 4 2 を介して MCT 検出器 4 1 に入射する。そして、MCT 検出器 4 1 で検出した光強度から濃度計測手段 7 0 において一酸化窒素 (NO) の濃度が求められる。

10

一酸化窒素 (NO) に対して設定された測定積算時間 α 秒に達すると、次にノナナールの濃度を測定するために、光源 2 0 は制御部 6 0 からの指令に基づいて、波長変換デバイス 2 3 の AgGaS_2 結晶の角度を $\sim 47.4 \text{ deg}$ に変化させるとともに、第 2 のレーザー 2 2 から出射するレーザー光の波長を 1307 nm に切り替える。すると、波長変換デバイス 2 3 では変換された波長 $5.72 \mu\text{m}$ (1748 cm^{-1}) の中赤外光が発生する。発生した波長 $5.72 \mu\text{m}$ の中赤外光はビームスプリッタ 4 3 で分けられ、一方の中赤外光は呼気が導入されたマルチパスセル 3 1 を通って MCT 検出器 4 1 に入射し、他方の中赤外光はミラー 4 2 を介して MCT 検出器 4 1 に入射する。そして、MCT 検出器 4 1 で検出した光強度から濃度計測手段 7 0 においてノナナールの濃度が求められる。

20

ノナナールに対して設定された測定積算時間 β 秒に達すると、次にアセトアルデヒドの濃度を測定するために、光源 2 0 は制御部 6 0 からの指令に基づいて、波長変換デバイス 2 3 の AgGaS_2 結晶の角度を $\sim 47.5 \text{ deg}$ に変化させるとともに、第 2 のレーザー 2 2 から出射するレーザー光の波長を 1308 nm に切り替える。すると、波長変換デバイス 2 3 では変換された波長 $5.70 \mu\text{m}$ (1754 cm^{-1}) の中赤外光が発生する。発生した波長 $5.70 \mu\text{m}$ の中赤外光はビームスプリッタ 4 3 で分けられ、一方の中赤外光は呼気が導入されたマルチパスセル 3 1 を通って MCT 検出器 4 1 に入射し、他方の中赤外光はミラー 4 2 を介して MCT 検出器 4 1 に入射する。そして、MCT 検出器 4 1 で検出した光強度から濃度計測手段 7 0 においてアセトアルデヒドの濃度が求められる。

30

アセトアルデヒドに対して設定された測定積算時間 γ 秒に達すると、次にアセトンの濃度を測定するために、光源 2 0 は制御部 6 0 からの指令に基づいて、波長変換デバイス 2 3 の AgGaS_2 結晶の角度を $\sim 47.3 \text{ deg}$ に変化させるとともに、第 2 のレーザー 2 2 から出射するレーザー光の波長を 1305 nm に切り替える。すると、波長変換デバイス 2 3 では変換された波長 $5.76 \mu\text{m}$ (1736 cm^{-1}) の中赤外光が発生する。発生した波長 $5.76 \mu\text{m}$ の中赤外光はビームスプリッタ 4 3 で分けられ、一方の中赤外光は呼気が導入されたマルチパスセル 3 1 を通って MCT 検出器 4 1 に入射し、他方の中赤外光はミラー 4 2 を介して MCT 検出器 4 1 に入射する。そして、MCT 検出器 4 1 で検出した光強度から濃度計測手段 7 0 においてアセトンの濃度が求められる。アセトンに対して設定された測定積算時間 ζ 秒に達すると光源 2 0 は制御部 6 0 からの指令に基づいて、第 1 のレーザー 2 1 および第 2 のレーザー 2 2 からの赤外光の出射を止める。

40

以上のようにして計測対象ガス成分について全ての計測を終了した後、排気口 3 2 を開放してマルチパスセル 3 1 内に導入した呼気を排出させる。

なお、一酸化窒素 (NO) からノナナールの測定に切り替えた後や、アセトアルデヒドからアセトンに測定を切り替える前など各ガス成分の測定開始後又は測定終了前に、検出器 4 0 が中赤外光を検出しない時間帯を設けるように制御手段 6 0 で制御しても良い。

50

【 0 0 2 5 】

上記実施例では、図 5 のようにガス成分ごとに中赤外光の出射時間を異なるものとしたが、測定対象とするガス成分が変わっても中赤外光の出射時間は同じとし、例えば、検出器 40 への中赤外光の入射時間をシャッターで制御して、検出器 40 での検出時間を変えることで測定積算時間を調整しても良い。

【 0 0 2 6 】

また、上記実施例では、一酸化窒素 (NO)、ノナナール、アセトアルデヒド、およびアセトンと同時に計測の対象とする場合を例として説明したが、エタン、ノナナール、アセトアルデヒド、メチルアミン、メタノール、アセトン、およびメタン (CH_4) のうちの二種以上を同時に計測の対象とすることもできる。図 4 に示すように、これらのガス成分の赤外吸収領域は、 2800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} 近傍に分布しており、この範囲にある波長の中赤外光を利用することで、各成分の濃度を計測することができる。

10

【 0 0 2 7 】

なお、図 6 は、本実施例によるガス分析装置を用いてメタン (CH_4) を計測した結果を示す図である。

メタン (CH_4) の濃度は 4.96 ppm 、マルチパスセル 31 内の圧力は 760 torr 、マルチパスセル 31 の光路長は 76 m 、測定刻みは 0.014 cm^{-1} である。

白丸 (○) は測定結果を、実線は H I T R A N 2 0 0 8 データベースをもとに算出した吸収スペクトルを示しており、波長 $3.39\text{ }\mu\text{m}$ (2948 cm^{-1}) 近傍において、両者のデータはほぼ一致していることが分かる。

20

【 0 0 2 8 】

上記実施例によれば、ガス成分として、少なくとも第 1 のガス成分と第 2 のガス成分を測定対象とし、第 1 のガス成分に対応する第 1 の波長と、第 2 のガス成分に対応する第 2 の波長とを用い、第 1 の波長による測定積算時間と第 2 の波長による測定積算時間とを異ならせることで、病理診断に必要な検出下限値が異なることに対応させた測定積算時間とすることができ、またガス成分の吸収領域の違いによる吸収強度を考慮した測定積算時間とすることができるため、各ガス成分の濃度測定を確実に行うことができる。

【 0 0 2 9 】

また、上記実施例によれば、気管支喘息、肺癌、肺疾患、腎不全、肺炎、ピロリ菌、糖尿病、肥満、又は胃腸不全について、これらの病理を判別できるガス成分が中赤外吸収領域に特性吸収帯を有するため、これらの病理の判別を行うことができる。

30

【 0 0 3 0 】

なお、上記実施例では、生体ガスに呼気を用いる呼気分析装置をガス分析装置として説明したが、本発明は、皮膚ガス、直腸ガス (放屁)、手術の患部から出るガス等の生体ガスを用いるガス分析装置にも利用することができ、病気、ドラッグ、ドーピング、ウイルス感染症等の診断を行うことができる。

【 0 0 3 1 】

また、本発明は、医療分野以外にも利用することができる。例えば、農業においては、植物から出るガスを用いる農産物ガス分析装置として、病気診断、育成状態の把握、生産地の特定、又は農薬使用有無の判定に利用することができ、畜産においては、動物から出るガスを用いる動物ガス分析装置として、病気診断に利用することができ、食品管理においては、食品から出るガスを用いる食品ガス分析装置として、産地の判定又は発酵食品の発酵成熟状態の把握に利用することができ、災害救助においては、被災者の呼気ガスをマーカーに用いる被災者呼気ガス分析装置として、瓦礫等に埋れた生存者の発見に利用することができ、室内環境のモニタリングにおいては、室内浮遊ガス分析装置として、アレルギーの検出に利用することができ、環境保全においては、大気浮遊ガス分析装置として、自動車や工場からの排気ガスのモニタリングに利用することができる。

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 2 】

本発明は、複数波長の中赤外光を用いて、測定対象とするガス中の複数種類のガス成分

50

を効率よく測定する装置および方法に利用することができる。また、本発明に係る装置又は方法を用いて生体ガス中のガス成分をモニタリングすることで、人の健康状態を診るヘルスケアとしての展開も可能であり、予防医療や医療費の抑制などへ繋げることが可能となる。

【符号の説明】

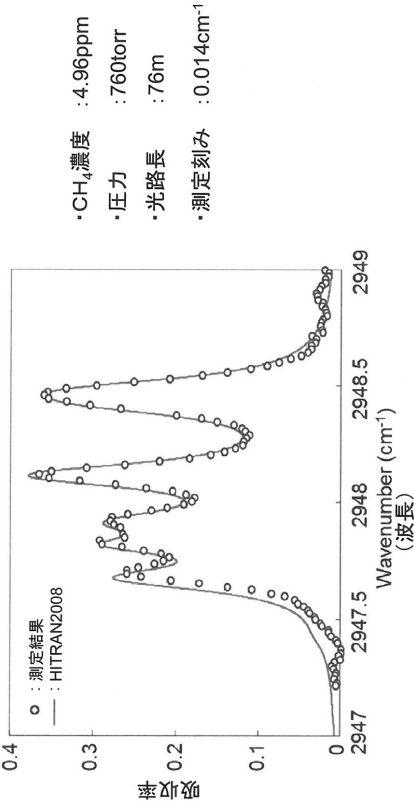
【 0 0 3 3 】

1 0	ガス分析装置	
2 0	光源	
2 1	第 1 の光源 (第 1 のレーザー)	
2 2	第 2 の光源 (第 2 のレーザー)	10
2 3	波長変換デバイス	
2 4 A	ミラー	
2 4 B	ミラー	
2 5 A	レンズ	
2 6 A	レンズ	
2 7	フィルター	
3 0	セル	
3 1	マルチパスセル	
3 2	排気口	
3 3	導入口	20
4 0	検出器	
4 1	M C T 検出器	
4 2	ミラー	
4 3	ビームスプリッタ	
5 0	測定時間設定手段	
6 0	制御手段	
7 0	濃度計測手段	

【図 5】

NO (波長5.40μm)	α秒		
ノナナール (波長5.72μm)	β秒		
アセトアルデヒド (波長5.70μm)	γ秒		
アセトン (波長5.76μm)			δ秒

【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 小川 貴代
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内
- (72)発明者 今井 信一
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内

審査官 横尾 雅一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 2 2 5 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 0 0 7 6 0 (J P , A)
特開昭 5 8 - 0 9 2 8 4 3 (J P , A)
米国特許第 0 6 5 4 5 2 7 8 (U S , B 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 6 4 7 4 8 (U S , A 1)
ASOBE, M. et al. , Engineered Quasi-Phased Matching Device for Unequally Spaced Multiple Wavelength Generation and its Application to Midinfrared Gas Sensing , IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS , 2 0 1 0 年 , Vol.46, No.4 , pp.447-453
CHEN, W. et al. , Midinfrared cw difference-frequency generation using a synchronous scanning technique for continuous tuning of the full spectral region from 4.7 to 6.5 μ m , Review of Scientific Instruments , 米国 , American Institute of Physics , 1 9 9 6 年 , Vol.67, Issue.10 , pp.3411-3415
WANG, C. and SAHAY, P. , Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits , Sensors , MDPI , 2 0 0 9 年 1 0 月 1 9 日 , Vol.9, Issue.10 , pp.8230-8262

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 1 / 0 0 - 2 1 / 0 1
G 0 1 N 2 1 / 1 7 - 2 1 / 6 1