

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-533817  
(P2019-533817A)

(43) 公表日 令和1年11月21日(2019.11.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/3504 (2014.01)	GO 1 N 21/3504	2 GO 5 9
GO 1 N 21/39 (2006.01)	GO 1 N 21/39	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2019-522510 (P2019-522510)  
 (86) (22) 出願日 平成29年10月27日 (2017.10.27)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年6月13日 (2019.6.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2017/053244  
 (87) 国際公開番号 WO2018/078384  
 (87) 国際公開日 平成30年5月3日 (2018.5.3)  
 (31) 優先権主張番号 1618182.8  
 (32) 優先日 平成28年10月27日 (2016.10.27)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 英国 (GB)

(71) 出願人 518160355  
 ユナイテッド キングダム リサーチ ア  
 ンド イノベーション  
 英国 スウィンドン ノース スター ア  
 ベニュー ポラリス ハウス  
 (74) 代理人 110001195  
 特許業務法人深見特許事務所  
 (72) 発明者 ウェイドマン, ダミアン  
 イギリス、オウ・エックス・11 O・キ  
 ユウ・エックス オックスフォードシャー  
 、ジドコット、ハーウェル・オックスフォ  
 ード・キャンパス、アール・エイ・エル・  
 スペース

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外線分光計

(57) 【要約】

試料中の1つまたは複数の種を検出するための方法および装置が開示されており、レーザプローブ光は、種の各々の少なくとも1つの赤外線吸収スペクトルの特徴にわたって周波数掃引される。プローブ光源から単一の検出器素子への経路は、少なくとも1つの試料吸収セルまたは体積と1つまたは複数の基準セルまたは体積との間で切換えられてもよい。

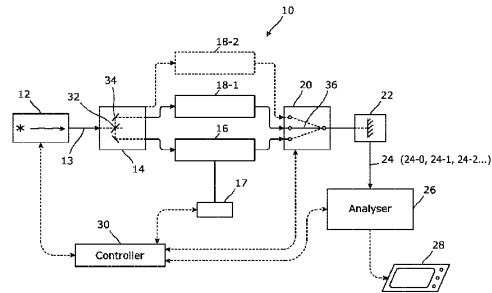


Figure 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

試料中の 1 つまたは複数の種を検出する方法であって、

プローブ光が前記 1 つまたは複数の種の各々の少なくとも 1 つの赤外吸収スペクトル特徴にわたって 1 つまたは複数の周波数掃引を完了するように前記プローブ光を生成することと、

前記試料を含む試料体積と、既知の濃度の前記 1 つまたは複数の種を含む 1 つまたは複数の基準体積とを含む、複数の吸収体積を提供することと、

前記プローブ光を経路に沿って単一の検出器素子に向けて、前記単一の検出器素子から検出器信号を出力することとを備え、前記単一の検出器素子への完全な経路は一度に前記吸収体積の 1 つのみを通過し、前記方法はさらに、

前記経路が前記試料体積を含むときに前記検出器信号が試料セグメントを含み、前記経路が基準体積を含むときに前記検出器信号が基準セグメントを含むように、各周波数掃引中に前記吸収体積の各々を複数回、順次選択するように、前記単一の検出器要素への前記経路を切替えることと、

前記基準セグメントを用いる較正を含んで、前記試料セグメントから前記 1 つまたは複数の種を検出することとを備える、試料中の 1 つまたは複数の種を検出する方法。

**【請求項 2】**

前記 1 つまたは複数の種は前記試料中に少なくとも第 1 および第 2 の種を含み、前記検出するステップは前記試料セグメントから前記第 1 の種の少なくとも第 1 のスペクトル特徴および前記第 2 の種の少なくとも第 2 のスペクトル特徴を検出することを含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記検出するステップは、前記 1 つまたは複数の基準体積の各々における前記少なくとも 2 つの種の既知の濃度に対して較正される前記第 1 および第 2 の種の両方の濃度を判断することを含む、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記第 1 および第 2 の種は同じ分子のアイソトポログであり、前記少なくとも 2 つの種の濃度を判断するステップは、前記 2 つの種の同位体比を判断することを含む、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記試料セグメントから 1 つまたは複数の種を検出するステップは、特定の周波数掃引からの試料セグメントを同じ周波数掃引からの基準セグメントのみを用いて較正することを含む、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記試料セグメントから 1 つまたは複数の種を検出するステップは、前記検出器信号において、較正されるべき試料セグメントに対して近位または隣接する基準セグメントのみを用いて、試料セグメントを較正することを含む、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記少なくとも 1 つの基準体積は 2 つ以上の基準体積を含み、各基準体積は、ゼロ濃度であり得る既知の濃度の、前記種のうちの少なくとも 1 つを含み、前記既知の濃度は、他の基準体積の各々におけるその種の前記既知の濃度とは異なる、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記 1 つまたは複数の種を検出するステップは、前記基準体積の各々からの前記検出器信号間の内挿および / または前記基準体積の各々からの前記検出器信号からの外挿を用いて前記試料体積からの前記検出器信号を較正することを含む、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記経路は、前記試料体積が少なくとも 50 Hz の繰り返し速度で選択されるように、

10

20

30

40

50

切換えられる、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記経路は、前記試料体積と同じ繰り返し速度で各基準体積を選択するように切換えられる、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記経路は、微細機械加工された電気機械光学スイッチを用いて切換えられる、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記複数の吸収体積は、各々異なる試料を含む複数の試料体積を含み、前記試料セグメントは前記異なる試料体積の各々からの試料セグメントを含み、前記検出するステップは、前記基準セグメントを用いる較正を含んで、前記試料体積の各々からの前記試料セグメントから前記 1 つ以上の種のいずれかを別々に検出することを含む、先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

試料中の 1 つまたは複数の種を検出するための分光計であって、

プローブ光が前記 1 つまたは複数の種の各々の少なくとも 1 つの赤外吸収スペクトル特徴にわたって 1 つまたは複数の周波数掃引を完了するように前記プローブ光を生成するための 1 つ以上のレーザ源と、

前記試料を含む試料体積と、既知の濃度の前記 1 つまたは複数の種を含む 1 つまたは複数の基準体積とを含む、複数の吸収体積と、

20

検出信号を出力するように構成された光検出器と、

前記プローブ光を、任意の一度に前記吸収体積の 1 つのみを含む光路に沿って、前記光検出器に向け、前記光路を切換えて、前記経路が前記試料体積を含むときに前記検出器信号が試料セグメントを含み、前記経路が各基準体積を含むときに前記検出器信号が基準セグメントを含むように、各周波数掃引中に前記吸収体積の各々を複数回、順次選択する経路光学系と、

対応する 1 つまたは複数の基準セグメントを用いて前記試料セグメントの複数の各々を較正し、前記較正された試料セグメントから前記 1 つまたは複数の種を検出するように構成される分析器とを備える、分光計。

【請求項 1 4】

30

前記 1 つまたは複数の種は前記試料中に少なくとも第 1 および第 2 の種を含み、前記試料セグメントは前記第 1 の種の少なくとも第 1 のスペクトル特徴および前記第 2 の種の少なくとも第 2 のスペクトル特徴を表すセグメントを含み、前記分析器は、前記第 1 および第 2 のスペクトル特徴を表す前記試料セグメントから前記第 1 および第 2 の種を検出する、請求項 1 3 に記載の分光計。

【請求項 1 5】

前記分析器は、前記 1 つまたは複数の基準体積の各々における前記少なくとも 2 つの種の既知の濃度に対して較正される前記第 1 および第 2 の種の両方の濃度を判断するよう構成される、請求項 1 4 に記載の分光計。

【請求項 1 6】

40

前記第 1 および第 2 の種は同じ分子のアイソトポログであり、前記分析器は、前記 2 つの種の同位体比を判断するよう構成される、請求項 1 5 に記載の分光計。

【請求項 1 7】

前記分析器は、特定の周波数掃引からの試料セグメントを同じ周波数掃引からの基準セグメントのみを用いて較正するよう構成される、請求項 1 3 ~ 請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の分光計。

【請求項 1 8】

前記分析器は、前記検出器信号において、較正されるべき試料セグメントに対して近位または隣接する基準セグメントのみを用いて、試料セグメントを較正するよう構成される、請求項 1 3 ~ 請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の分光計。

50

## 【請求項 19】

前記少なくとも1つの基準体積は2つ以上の基準体積を含み、各基準体積は、ゼロ濃度であり得る既知の濃度の、前記種のうちの少なくとも1つを含み、前記既知の濃度は、他の基準体積の各々におけるその種の前記既知の濃度とは異なる、請求項13～請求項18のいずれか1項に記載の分光計。

## 【請求項 20】

前記分析器は、前記2つ以上の基準体積の各々の前記基準セグメント間の内挿および/または前記2つ以上の基準体積の各々の前記基準セグメントからの外挿によって前記試料セグメントを校正するように構成される、請求項19に記載の分光計。

## 【請求項 21】

前記経路は、前記試料体積が少なくとも50Hzの繰り返し速度で選択されるように、切換えられるように、前記分光計は構成される、請求項13～請求項20のいずれか1項に記載の分光計。

## 【請求項 22】

前記経路は、前記試料体積と同じ繰り返し速度で各基準体積を選択するように切換えられるように、前記分光計は構成される、請求項13～請求項21のいずれか1項に記載の分光計。

## 【請求項 23】

前記経路光学系は、各周波数掃引中に複数回前記吸収体積の各々を順次選択するように前記経路を切換えるように構成される微細機械加工された電気機械光学スイッチを含む、請求項13～請求項22のいずれか1項に記載の分光計。

## 【請求項 24】

前記光検出器は、一連の連続する試料セグメントおよび基準セグメントに分割可能な単一の検出器信号を出力する単一の検出器素子である、請求項13～請求項23のいずれか1項に記載の分光計。

## 【請求項 25】

前記単一の検出器素子は単一の半導体基板を含む、請求項24に記載の分光計。

## 【請求項 26】

前記複数の吸収体積は、各々異なる試料を含む複数の試料体積を含み、前記試料セグメントは前記異なる試料体積の各々からの試料セグメントを含み、前記分析器は、前記試料体積の各々から試料セグメントを別々に校正し、前記校正された試料セグメントから前記試料体積の各々における前記1つまたは複数の種を検出するよう構成される、請求項13～請求項25のいずれか1項に記載の分光計。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、たとえば赤外吸収分光法を用いて、試料中の1つまたは複数の種を検出するための方法および装置に関する。たとえば、本発明の実施形態は、試料吸収セルまたは体積と1つまたは複数の基準吸収セルまたは体積との間でプローブ光源から単一の検出器素子への経路を切換えることによって動作し得る。

## 【背景技術】

## 【0002】

## 導入

赤外線吸収分光法は、気体などの試料中の1つまたは複数の種の濃度を判断することが必要とされる多種多様な目的に使用される。そのような用途には、たとえば汚染および地球物理学的モニタリングにおける大気気体成分の検出、臨床呼気分析における、産業プロセス制御における、および他の多くの分野における二酸化炭素のアイソトポログの検出が含まれる。

## 【0003】

そのような目的に適合される分光計は、レーザ源および検出構成要素のドリフト、なら

10

20

30

40

50

びに電子機器システムにおける低周波ノイズ、たとえば検出器からアナログ-デジタル変換器への信号経路で発生する一般的なノイズに関して困難に直面する。したがって、そのような問題に対処する分光計装置および対応する方法を提供することが望ましいであろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の概要

本発明の実施形態は、各または複数の吸収体積チャンネルに対して別々の検出器素子を必要とせずに複数の吸収体積の準リアルタイム同時分子検出を可能にし、現在の技術水準のレーザベースの分光計では不可能な能力を提供する方法および装置を提供する。これは、複数の検出器素子の応答性の制御および調整に関連する技術的複雑さを大幅に軽減し、検出器と光学系の応答の違いに関連する偏りおよび不確実性を軽減し、分光計設計全体のコストおよび複雑さを軽減できる。本発明は、分子検出が単一の検出器素子の検出ダイナミックレンジ内でカバーされる、複数の分子種の同時検出が必要とされる状況において特に有利である。

10

【0005】

そのような分光計のいくつかの実施形態では、第1の吸収体積は気体または他の流体試料を含み得、任意の第2の吸収体積はベースライン測定として用いるために吸収体積（たとえば窒素のみ）を調べるために用いられるレーザ源の波長調整範囲に対して不活性な気体混合物を含み得、1つまたは複数のさらなる吸収体積は、その場合、異なる既知の濃度のそれぞれの校正気体を含み得る。これらの種類の構成は、分光計の準リアルタイムベースライン相殺および恒久的なマルチポイントオンボード濃度校正を可能にする。

20

【0006】

本発明は、波長可変ダイオードレーザ吸収分光法（TDLAS）、周波数変調分光法、チャープレーザ分散分光法、および波長変調分光法などのレーザ分光化学検知に用いられる確立された技術において利点を提供する。

【0007】

いくつかの態様によれば、本発明は、試料、典型的には気体試料中の1つまたは複数の標的種を検出する方法を提供し、その方法は、プローブ光が1つまたは複数の種の各々の少なくとも1つのスペクトル特徴にわたって1つまたは複数の周波数掃引を完了するように1つまたは複数のレーザ源を用いてプローブ光を生成することを備える。典型的には、各スペクトル特徴は吸収ピークまたは線のような赤外線吸収特徴である。前記試料を含む試料体積と、既知の濃度の、必ずしもではないが典型的には同じ1つ以上の標的種によって提供される基準種を含む1つまたは複数の基準体積とを含む、複数の吸収体積が提供され、既知の濃度は、ベースライン基準を提供するよう、1つまたは複数の基準体積においてゼロであってもよい。基準体積は、典型的には、関連する基準種を含む閉じられた基準セルを用いて提供され得る。試料体積は、閉じられた試料セルによって提供されてもよく、または、たとえば、建造物内であったり、煙突に隣接したり、パイプラインなどの導管に沿ったりして、開放大気を通じて、開放経路体積、たとえば、機器の外部の閉じられていない体積を用いて提供され得る。

30

40

【0008】

プローブ光は、入射プローブ光の強度を表す検出器信号を出力する単一の検出器素子に、光路に沿って向けられる。レーザ源から単一の検出素子への完全な光路は、任意の一度に吸収体積の1つのみを通過するが、本方法は、単一の検出素子への経路を切換えて、光路が試料体積を含むたびに検出器信号が試料セグメントを含み、光路が基準体積を含むたびに検出器信号が基準セグメントを含むように、各周波数掃引中に吸収体積の各々を複数回、順次選択することを含む。次いで、1つまたは複数の標的種が検出器信号の試料セグメントから検出されるが、この検出は基準セグメントを用いた校正プロセスを含む。これは、対応する基準セグメントを用いた検出器信号の試料セグメントの直接校正または正規

50

化によるものであり得るか、または較正は、より一般的には、検出プロセスを実行するために試料セグメントの処理の一部として、たとえば、モデル当てはめプロセスの一部として、もしくは標的種の濃度判断の最終結果の較正の一部として、含まれてもよい。

【0009】

1つまたは複数の標的種は試料中に少なくとも2つの種、つまり第1および第2の種を含んでもよく、その場合、検出するステップは試料セグメントから第1の種の少なくとも第1のスペクトル特徴および第2の種の少なくとも第2のスペクトル特徴を検出することを含んでもよい。したがって、1つまたは複数の基準体積の各々における少なくとも2つの種の既知の濃度に対して較正される、第1および第2の種の両方の濃度は、単一の検出器素子によって出力される検出器信号から判定されてもよい。

10

【0010】

いくつかの実施形態では、第1および第2の標的種は同じ分子のアイソトポログであってもよく、その場合、少なくとも2つの種の濃度を判断するステップは、2つの種の同位体比を判断することを含んでもよい。しかしながら、幅広いさまざまな他の種類の標的種および濃度結果が判断されてもよい。

【0011】

試料セグメントから1つまたは複数の種を検出するステップは、特定の周波数掃引からの試料セグメントを同じ周波数掃引からの基準セグメントのみを用いて較正することを含んでもよい。このようにして、特定の試料セグメントを較正するために用いられる基準セグメントは、少なくとも、試料体積への経路切換の繰り返し速度を超えない分光計のドリフトおよびノイズの周波数において、分光計におけるドリフトおよびノイズの共通の因子の対象となる。この目的のために、検出するステップは、検出器信号において、較正されるべき試料セグメントに対して時間的に近位または隣接する基準セグメントのみを用いて、試料セグメントを較正してもよい。

20

【0012】

少なくとも1つの基準吸収体積は、2つ以上の基準吸収体積を含むことができ、各基準体積は、既知の濃度（ゼロ濃度であり得る）の、標的種のうちの少なくとも1つを含む。各基準体積が他の基準体積の各々におけるその種の既知の濃度とは異なる既知の濃度を含む場合、これらの基準体積を用いて、試料体積からの検出器信号を較正する際に用いるために、各基準体積からの検出信号間の線形もしくは非線形内挿および/またはそれからの外挿を提供することができる。

30

【0013】

検出器信号の試料体積部分と基準体積部分との間のドリフト差およびノイズ差を低減するために、試料体積が少なくとも50 Hz、より典型的には約1 kHz付近またはそれ以上、たとえば10 kHz付近の繰り返し速度で選択されるように、経路を切換えることができる。典型的には、各基準体積は、試料体積と同じ繰り返し速度で切換えられてもよい。いくつかの実施形態では、各基準体積は、試料体積の各選択ごとに1回、およびレーザーの周波数掃引ごとに同じ選択順序で選択され得るが、必要であれば異なるデューティサイクルおよび順序が用いられてもよい。

【0014】

単一の周波数掃引は、周波数が実質的に単調（または波長もしくは波数が等価）であってもよく、周波数は連続的に変化してもよく、または必要に応じて段階的に変化してもよい。典型的には、1つの周波数掃引で各目標吸収特性を1回通過することになる。

40

【0015】

上記の説明は主に単一の試料吸収体積が提供される分光計および方法に関するものであるが、代わりに、たとえば各々が異なる試料を含む複数の試料体積が提供されてもよい。単一の検出器からの検出器信号内の試料セグメントは、その場合、異なる試料体積の各々からの試料セグメントを含むであろう。次いで、異なる試料体積の各々において、関連する基準セグメントを用いた較正を含んで、関連する試料セグメントを用いて、同じまたは異なる標的種を検出してよい。同じもしくは異なる基準セグメントおよび/または基準

50

体積を、異なる試料体積の各々からの信号を較正することに用いてもよい。

【0016】

本発明は、上記の方法を実行するように構成された分光計を含む、上記の方法に対応する装置も提供する。そのような分光計は、自立型光学系、ファイバ結合システム、またはそれらの2つの組み合わせのいずれかを用いて構成することができ、切換機構ならびにビーム経路分割および結合の選択は、システムが光学的に自立型であるかファイバ結合型構成であるかによって決まりそうである。切換は、たとえば、音響光学システム、(微細)電気機械装置、電気光学ビームステアリング、および他の構成によって実施することができる。光学的切換は、ビームが吸収体積を通過する前またはその後起こり得る。

【0017】

複数のレーザを用いて1つまたは複数のレーザ源を提供してもよい。しかしながら、その場合、少なくとも赤外吸収スペクトルの特徴をカバーするために、すべてのレーザ源からの全周波数掃引に用いられるレーザ波長範囲は、検出器素子のダイナミックスペクトルレンジ内にあるべきである。本発明の実施形態で用いるための典型的なレーザ周波数掃引は、典型的には、赤外の約0.1~約10波数の周波数範囲をカバーすることができ、異なる周波数範囲を各々がカバーする2つ以上のレーザ源を用いることによって、拡張された範囲を得ることができる。これらの周波数範囲は、関連するスペクトル特徴をカバーするために必要に応じて、連続しても、重複しても、または分離してもよい。

【0018】

これらの構成を用いて、検出器素子によって送られる検出器信号は、経路が異なる吸収体積に切換わることから生じる、時間的に連続したピークまたはセグメントからなる。Nチャンネルシステムの場合、N個のセグメントのグループが、おおよそ1つのレーザ周波数について生成されるが、レーザ周波数掃引が連続的である場合、単一グループの異なるセグメント間でプローブ光周波数にわずかな変動があるだろう。

【0019】

検出器信号の分析は、ピーク出力などの吸収ピーク、または何らかの形のピーク領域などの個々のスペクトル特徴のメトリックスケーリングを含んでもよく、または代替的に位相検出機構を用いてスペクトル特徴の特性を抽出してもよい。

【0020】

本発明の実施形態は、さまざまな利点および利益を提供する。単一の検出器素子のみを用いての複数の吸収体積における準リアルタイム同時分子検出が提供され、それは各吸収体積に関連付けられる複数の検出器の使用に関連付けられるさまざまな技術的限界および課題に対処する。たとえば、DCから経路切換の繰り返し速度までの周波数帯域内のノイズの相殺が、レーザ出力変動からのドリフトおよび他の共通ノイズ源の較正相殺とともに達成される。検出器の応答性および任意の前置増幅器などの関連する電子機器によって生じるドリフトおよびバイアスの相殺もまた達成され得る。速い光路切換速度のため、発生するノイズおよび他の不均衡を、標的種を含む試料が1つのチャンネルに配置され、比較またはゼロ基準が他のチャンネルに提供される構成において、準リアルタイムで相殺することができる。測定ドリフトおよび安定性の大幅な向上は、複数の吸収体積を用いた連続的なリアルタイム較正によって可能にされる。

【0021】

本発明の実施形態は、高精度、低ドリフトおよび測定安定性が望ましい用途での使用に適している。これは、既知の濃度の種を含む基準体積および/または任意選択でベースラインとして作用するゼロチャンネル吸収体積(たとえば、窒素のみを含む)として複数の吸収体積チャンネルを用いることによって可能とされてもよい。これが重要な場合の例には、油および気体分析、発電、および呼気分析などの医療診断に用いるための、微量気体分析および安定同位体分析が含まれる。本発明は、複数の試料注入口を準リアルタイムで同時に分析する必要がある状況において利点を提供する。これは、プロセス内のさまざまなポイントで分子検出がしばしば必要とされるプロセス分析適用例にしばしば当てはまる。この構成では、異なる点に配置された複数の機器とは対照的に、1つの機器で十分であるこ

10

20

30

40

50

とになる。

【0022】

図面の簡単な要約

ここで、添付の図面を参照しながら、本発明の実施形態をほんの一例として提供する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明による赤外吸収分光計を示す。

【図2】図1の分光計の動作局面を示し、上側パネルに、分光計のレーザ源の周波数掃引を示し、中央パネルに、ある試料体積および1つまたは複数の基準体積をそれぞれ通過する、光路から検出器に生ずる一連の連続的検出器信号セグメントを示し、下側パネルに、検出器信号セグメントから判断される吸収または透過スペクトルを示す、図1の分光器の動作態様を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0024】

実施形態の詳細な説明

ここで図1を参照して、試料、典型的には気体または他の流体の試料中の1つまたは複数の種を検出するための分光計10が示されている。より具体的には、試料中の1つもしくは複数の種の濃度、または試料中の2つ以上の種間の濃度比などの相対濃度を判断するためのものであってもよいが、分光計は、試料の温度、圧力、流量などの他の特性を検出するために用いられてもよい。分光計は、たとえば、 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$  などのような、分子の、異なる同位体、アイソトポログまたはアイソトマーを検出するために用いられてもよいが、水、メタン、エタン、炭化水素、亜酸化窒素、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、アンモニア、オゾン、およびハロカーボンなどの多種多様な他の種を検出および比較してもよい。

20

【0025】

分光計は、第1の経路光学系14を用いて複数の並列吸収セルの1つまたは複数に向けられるプローブ光13を生成するように動作する1つ以上のレーザ源12を備える。並列吸収セルは、試料を収容する少なくとも1つの試料吸収セル16と、1つまたは複数の基準吸収セル18 - 1... 18 - nとを含む。複数の吸収セルのうちの1つまたは複数の吸収セルを通過した後、プローブ光は、第2の経路光学系20を用いて単一の検出器素子22に経路付けられる。検出器素子22に到達するプローブ光の強度またはパワーを表す電気信号24は、もちろん帯域幅および波長感度のような検出器の検出特性の影響を受けるが、分析器26に向けられ、分析器26は、1つまたは複数の基準吸収セルを用いて、判断された特性の較正を実行することを含む、1つまたは複数の種の濃度を検出することなど、試料セル内の試料の1つまたは複数の特性を電気信号24から判断する。次いで、判断された特性、またはそのような特性から導出された他の情報は、たとえば分光計10の一部を形成してもしなくてもよい表示要素または装置28を用いて表示されることにより、さまざまな方法で用いられてもよい。

30

【0026】

上述のように、図1は閉じられた基準吸収セルを描いているが、これらはより一般的に基準吸収体積と呼ばれてもよい。同様に、図1は閉じられた試料吸収セル16を描いているが、これはより一般的に試料吸収体積と呼ばれてもよい。さらに、吸収体積、特に試料吸収体積は、閉じられている必要も、セルの形である必要もない。たとえば、試料吸収体積の少なくとも一部は、開放経路または自由経路、たとえば大気を通るかまたは大気に開放された空間内の光路によって提供されてもよい。そのような開放経路構成は、たとえば煙突または道路に隣接したり、導管またはパイプラインに沿ったような特定の場所において含む周囲の大気を分析するために用いられてもよい。

40

【0027】

吸収体積の1つまたは複数は、典型的には、たとえば、用いられているプローブ光の波長に関連する1つまたは複数の光学窓を各々が有する1つまたは複数の封止された金属工

50

ンクロージャを用いて、吸収セルとして構築され得る。そのようなエンクロージャは、エンクロージャ内の経路長を増大させるために反射面を用いるマルチパス構成も含み得る。試料吸収体積またはセル16への試料の導入は、試料吸収体積またはセル16内の試料の適切な圧力および純度を得るために必要とされるような、1つまたは複数のポンプ、バルブ、フィルタ、流量および/もしくは圧力制御装置ならびに/またはセンサなどを含んでもよい試料フロー制御17を用いて、制御および構成することができる。

【0028】

1つまたは複数の基準体積18 - 1... 18 - nは、試料中で検出されるべき既知の量または濃度の、1つまたは複数の種を含み、それにより、既知の濃度は、通常の使用で試料体積に見られるよう予想されるゼロから最大濃度を有意に上回るまでの範囲であり得る。ただ1つの基準体積が提供される場合、1つまたは複数の種の濃度は、試料体積中に予想される典型的な濃度と同様でもよく、したがって、吸収信号は、基準体積と試料体積との間で広く同様である。2つ以上の基準体積が提供される場合、それらの基準体積中の1つまたは複数の種の濃度は、試料体積中の予想される範囲にわたって広く分布してもよく、したがって、試料体積からの吸収信号は、2つ以上の基準体積中の既知の種濃度の吸収信号間の内挿、または必要ならばそれらからの外挿に対して較正することができる。

10

【0029】

1つまたは複数の吸収体積は温度制御を与られてもよい。温度安定性は、 $1/2C$ と $1/3C$ の相対濃度などのような安定同位体の濃度を測定することにおいて特定に重要である。体積の温度を制御するために、各体積は、比較的低い熱質量であるように構成され、次いで熱電装置に結合されて温度検出素子からのフィードバックによって安定性を維持するように構成されてもよく、または比較的高い熱質量であり、体積での非常に正確な温度測定とともに固有の熱安定性を促進してもよい。

20

【0030】

レーザ源12は、量子カスケードレーザ(QCL)、バンド間カスケードレーザ、光パラメトリック発振器、またはダイオードレーザなどの波長可変レーザとすることができ、これらのいずれも掃引周波数源として動作することができる。レーザ源12の周波数掃引は、1つまたは複数の種の各々の少なくとも1つのスペクトル特徴をカバーするように制御される。スペクトル特徴は、典型的には赤外線吸収線、たとえば試料中で検出されるべき2つの標的種の各々からの1本の赤外線吸収線であってもよい。必要ならば、たとえばより広い範囲の周波数をカバーするよう、2つ以上のレーザ源12を分光計において一緒に用いてもよい。そのような複数の供給源を動作させることによって、試料を探索し、試料中の、より大きな、分子の集合を測定することができる。

30

【0031】

単一の検出器素子22は、典型的には、単一のフォトダイオード構成要素、たとえば単一の個別デバイスパッケージ、単一の検出器構成要素として働く1つもしくは複数のフォトダイオード接合もしくは他の感光構造を含む単一の半導体基板、または単一の検出器構成要素として単独で機能する単一のフォトダイオード接合もしくは他の感光構造であってもよい。単一の検出器素子22は、典型的には、後述する吸収体積間の経路切換の滞留時間よりも速い応答時間を有するべきである。用いることができるいくつかの異なる種類の検出器素子には、吸収体積内に吸収される光量に関連する電気信号を提供する光伝導体もしくは光起電性フォトダイオード、ポロメータ、または任意の他の種類のトランスデューサが含まれる。プリアンプ(図1には示されていない)が、検出器素子自体に、または分析器内に設けられてもよく、検出器信号調整電子機器、およびアナログ-デジタル変換器など、他の電子機器も、典型的に、当業者に知られているように、通常は分析器内に設けられることになる。

40

【0032】

検出されるべきスペクトル特徴をカバーするのに必要とされる周波数掃引のスペクトル範囲は、単一の検出器素子のスペクトルダイナミックレンジによって事実上制限され、したがってそれはそのように選択されるべきである。検出器素子はまた、後述する経路切換

50

の速度で各吸収体積からの信号を時間的に分解するのに十分に速い応答および回復時間を有する必要がある。

#### 【0033】

第1および第2の経路光学系14、20を用いて、1つまたは複数のレーザ源12から単一の検出器素子22へのプローブ光13の経路を繰り返し切換え、経路が各吸収体積を一度に1つずつ通過するようにする。言い換えれば、経路光学系14、20は、吸収体積を順次かつ別々に選択する。特定の吸収体積が選択されている間、検出器素子22からの電気信号24はその吸収体積のみを表す。このようにして、電気信号24は、試料体積16を表す試料セグメント24-0と、それぞれの吸収体積18-1...18-nの各々を表す基準セグメント24-1...24-nとから構成されていると考えることができる。

10

#### 【0034】

経路を各吸収体積に切換えることとならんで、第1および第2の経路光学系14、20は、経路を、吸収体積を含まない1つまたは複数の開放経路に切換えるように構成することができる。そのような開放経路は、たとえば較正または安定性監視データを提供するために用いられてもよい。

#### 【0035】

第1および第2の経路光学系14、20の両方のいずれかを用いて経路を切換えることができる。一構成では、図1に示すように、第1の経路光学系14は、レーザ源12からのレーザビームを吸収体積16、18-1...18-nのすべてに同時に向けるように配置された少なくとも1つまたは複数のビームスプリッタ32および1つまたは複数の好適なミラー34を含む。この構成では、第2の経路光学系20は、一度に吸収体積16、18のうちの一つのみを選択し、その吸収体積のみからのレーザビームを単一の検出器素子22に向けるように構成された少なくとも一つの光学スイッチ36を含む。しかしながら、光学スイッチ36を代わりに第1の経路光学系14内に配置し、ビームスプリッタ32を代わりに第2の経路光学系20内に配置することができ、または光音響ビーム偏向、もしくはファイバ光学レイアウトにおける光ファイバスイッチの使用など、必要な選択効果を達成するさまざまな他の方法を利用できる。

20

#### 【0036】

図1は、機能を実行するコントローラ30も示す。コントローラ30は、1つまたは複数のレーザ源12を制御して所望の形状および持続時間の周波数掃引を与え、試料フロー制御17を制御して、たとえば、試料吸収体積内への、またはそれを通過する試料フローを開始および停止し、体積内の試料の所望のまたは目標の圧力を設定および/または検出し、第1および/または第2の経路光学系14、20を制御して光学スイッチ36の正しい順序付けおよびタイミングを指示し、その順序付けおよびタイミングに関する情報を分析器26に渡して、単一の検出器素子22からの電気信号24の試料セグメントおよび基準セグメントを正しく識別し処理することができるようにする。

30

#### 【0037】

吸収体積間の経路切換は、各吸収体積がレーザ源の1回の周波数掃引中に複数回選択されるように、十分に迅速に行われることが好ましい。典型的には、選択の動作は、吸収体積が特定の順序(たとえば、試料体積16の後に1つまたは複数の基準体積18-1...18-nの各々が特定の順序で続く)で繰り返し選択され、各吸収体積が同じ回数選択される(たとえば、各吸収体積が、あるサイクルが繰り返される前にそのサイクル中に正確に1回選択される)ように行われてもよいが、しかしながら、所望であれば、吸収体積の選択の順序は変化してもよく、ある特定の吸収体積は、他のものよりも高い頻度または低い頻度で選択されてもよい、などである。経路を十分に迅速に切換えることによって、分光計10は、試料吸収体積16を選択することと、試料吸収体積信号を較正するために用いられる各基準吸収体積を選択することとの間の時間を短縮することができる。このようにして、検出器素子22の感度におけるドリフトおよび変動、周波数掃引におけるベースラ

40

50

イン周波数およびスルーレートのようなレーザ源の性能におけるドリフト、検出器信号 24 および分析器における任意の増幅器および他の電子機器における  $1/f$  ノイズおよび他のノイズ、吸収体積および関連する光学経路におけるドリフトおよび熱雑音など、較正プロセスに対するさまざまな悪影響を低減または排除することができる。

【0038】

いくつかの実施形態では、経路の切換は、現在選択されている吸収体積が少なくとも  $100\text{ Hz}$  の切換速度で異なる体積に変更されるように、または代替的に試料体積 16 が少なくとも  $100\text{ Hz}$  の繰り返し速度で再選択され、試料体積の各選択の間に 1 つまたは複数の基準体積が選択されるように、行われてもよい。しかしながら、これらの場合のいずれにおいても、少なくとも  $50\text{ Hz}$ 、少なくとも  $300\text{ Hz}$ 、または少なくとも  $1\text{ kHz}$  などの他の切換速度および繰り返し速度を選択してもよい。

10

【0039】

そのような速度で好適な切換動作を達成するために、音響光学変調器スイッチ、微細機械加工装置であり得る電気機械スイッチ、光電偏向器、または液晶ステアリングシステムなど、この目的のために用いられる音響スイッチ 36 または他の要素のためにさまざまな技術が使用され得る。たとえば、Mirrorcle または Hamamatsu からの微細電気機械システムを用いることができる。

【0040】

ここで図 2 を参照すると、上側パネルは、時間の関数としてプローブ光の波長としてプロットされた、レーザ源 12 の単一の周波数掃引を示す。典型的には、本発明において用いられる単一の掃引は、約  $0.01$  秒から約  $10$  秒の持続時間を有し得る。ダイオードレーザ、QCL または ICL の場合、波長調整は、典型的には、レーザキャビティの加熱およびその結果の熱膨張をもたらす注入電流を変化させることによって調整される。外部共振器構成のレーザチップがレーザ源 12 において使用される場合、レーザは通常、格子を平行移動および/または回転させることなどによって波長調整要素を調整することによって波長調整されてもよい。周波数掃引の形状および持続時間は、図 1 に示すコントローラ 30 によって制御することができる。図 2 の周波数掃引は、時間とともに波長が直線的に増加する単調な傾斜として示されているが、周波数掃引の形態は、関連するスペクトルの分析に必要とされる周波数空間の特定部分が十分にカバーされる限り、幅広く変動してもよい。たとえば、周波数掃引は、連続的な周波数変化、離散的周波数ステップ、またはその 2 つの組み合わせを含み得る。2 つ以上のレーザが用いられる場合には、周波数掃引は各レーザについて別々の傾斜または他の特徴を含むことができる。

20

30

【0041】

図 2 の中央のパネルは、図の上側のパネルの時間軸の図示の間隔にわたる検出器信号のプロットであり、経路光学系 14、20 を用いて異なる吸収体積 16、18 の各々を順次選択することによって、どのように複数の試料セグメント S と複数の基準セグメント R1、R2... とを含む検出器信号を生じさせるかを示し、ここで、検出器信号は、そのようなセグメントの一連なりまたはシーケンスを含み、検出器信号はそのようなセグメントを一度に 1 つだけ含む。パネルは、単一の検出器素子 22 によって出力された電流を検出器信号 24 として示し、信号のセグメントは、試料吸収体積の各々の「S」としての、ならびに 2 つの活性状態の基準体積の各々の「R1」および「R2」としての選択に対応する。この図では、2 つの吸収体積間の切換動作中に、検出器信号が低いながらもゼロではないレベルまで降下することが示されている。検出器信号 24 におけるそのような切換特徴のレベルおよび持続時間は、光学スイッチ 36 の制御および特性、ならびに検出器素子 22 の特性に依存することになる。

40

【0042】

光学切換の速度は、たとえば周波数掃引の持続時間および周波数範囲、これが検出されるべき 1 つまたは複数の種の予想される吸収特性にどのようにマッピングされるか、ならびに他の要素を考慮することによって、分光計 10 の特定の設計パラメータを満たすように選択されてもよいが、典型的には、分光計 10 は、試料吸収体積を選択する繰り返し率

50

が単一の周波数掃引において約50回から約5000回になるように構成されてもよい。典型的には、各基準体積は、試料体積の選択ごとに一回選択されてもよいが、より少ない頻度の基準体積の選択がなされてもよい。

【0043】

図2の下側のパネルは、異なるセグメントタイプのインターリーブ解除または逆多重化によって、中央のパネルに示された試料セグメントおよび基準セグメントが、このグラフにおいてそれぞれ、S、R1およびR2として示された試料体積16および各基準体積18における全周波数掃引にわたる赤外線吸収スペクトルの全体像にどのように寄与するかを示す。ここで、たとえば、周波数掃引は赤外吸収線をカバーし、そして試料体積中の吸収の強度は2つの基準体積の各々における吸収の強度の中間にあることがわかる。

10

【0044】

上記の図1および図2の説明では、単一の試料体積および1つまたは複数の基準体積が想定されているが、代わりに、図1の構成は、吸収体積の2つ以上が試料体積であり、各試料体積を用いて異なる試料を分析するように構成することができ、そしてこの目的のために、同様の試料フロー制御装置17がそのような各試料体積に対して提供されてもよく、または共通の試料フロー制御装置17がそのような全試料体積に対して用いられてもよい。

【0045】

この場合、図2の中央パネルは、各切替サイクル中に複数の試料体積および1つまたは複数の基準体積が選択されるように変化するであろう。図2の切替シーケンスがR1-S-R2-R1-S-R2として示される場合、2つの試料体積S1およびS2が今用いられる場合には、切替シーケンスは、たとえば、R1-S1-R2-S2-R1-S1-R2-S2であり得る。もちろん、異なる順序付けを用いることができ、試料体積または基準体積のうちの任意のものを他のものよりも高いまたは低い頻度で選択することができ、そして切替サイクルは時間とともに変化し得る。

20

【0046】

したがって、分析器26が、2つ以上の異なる試料体積からの信号を含む検出器信号の試料セグメントに対するアクセスを有する場合、このデータを本明細書の他の箇所で論じるように用いて各試料体積中において1つまたは複数の種を別々に検出することができる。これらはすべての試料体積に対して同じ試料種であり得るか、または各試料体積に対して異なる種もしくは種の組み合わせが検出され得る。複数の試料体積の各々を校正するために用いられる1つまたは複数の基準体積の組み合わせは、各試料体積について同じであっても、異なってもよい。

30

【0047】

分光計が複数の試料体積16を含む構成は、たとえば、化学プロセスの異なる部分から分析のために異なる気体供給が得られるプロセス制御において、または建物のさまざまな部分もしくは煙突やパイプライン周辺の場所など環境のさまざまな部分から異なる気体供給が得られる環境監視システムにおいて、使用され得る。

【0048】

試料体積16内のある種の検出の、1つまたは複数の基準体積18の各々における既知の濃度の同じ種に対する校正において、単一の基準体積は利得校正を提供し、2つの基準体積は線形校正を提供し得、3つ以上の基準体積は、非線形性を斟酌する校正を提供することができる。

40

【0049】

例として、吸収の線形性を種濃度の関数として仮定し(たとえば約10%未満の吸収)、基準体積における種の既知の濃度 $L_R$ が、吸収線 $i$ に対応する基準セグメントにおいて検出器信号24の特定のレベル $R_p$ を生じさせる場合に、これを用いて、同じ吸収線 $i$ に対応する対応の試料セグメントにおいて検出器信号 $S_i$ のレベル校正することができる。検出器信号の変動と種濃度の変動との間に好適な換算係数 $F$ が推定される場合、試料体積中の検出された濃度は、以下のように判断され、校正されてもよい：

50

$$L_S = L_R + F(S_i - R_i) \quad (1)$$

換算係数は、検出器信号と種濃度との間にほぼ線形の関係があり、他の関連要因がないと仮定すると、単一の数であってもよく、またはそれは、試料体積および/もしくは基準体積からの検出器信号、検出された温度、ならびに他の要因などの、さまざまなパラメータの関数であってもよい。

#### 【0050】

1つより多い基準体積が提供され、各そのような基準体積が、他の基準体積の1つまたは複数におけるゼロまたは非ゼロ濃度とは異なるゼロまたは非ゼロ濃度で検出されるべき種の少なくとも1つを含む場合、基準体積のうち2つ以上からの検出器信号24間の内挿(外挿を含む)を用いて、試料体積中の種の検出された濃度を校正してもよい。たとえば、基準体積R1およびR2における種の濃度 $L_{R1}$ および $L_{R2}$ が、吸収ピーク $i$ において検出器信号のレベル $R_{i1}$ および $R_{i2}$ のレベルを生じさせる場合、試料体積における検出された濃度は、以下のように判断および校正されてもよい：

$$L_S = L_{R1} + G(L_{R2} - L_{R1})(S_i - R_{i1}) / (R_{i2} - R_{i1}) \quad (2)$$

ここで、Gは、単純な線形補間に対しては値1をとる換算係数であるが、非線形補間に対してはより複雑な関数であり得る。

#### 【0051】

そのような簡易校正は、たとえば、より正確な非線形補間を提供するために、推定または測定された換算係数および他の関数を用いて、試料および各基準体積からのセグメントについて異なるオフセットおよび利得校正係数を仮定することによって、さらに複雑になり得る。非線形の場合、 $L_r$ と $R_p$ との間の好適な関係をさらに用いる必要があるかもしれない。

#### 【0052】

上述の分光計10は、複数の並列吸収体積間の迅速な経路切換を提供するので、任意で上記のような種濃度などの計算の一部として、1つまたは複数の基準体積からの検出器信号を用いた、試料体積からの検出器信号の校正は、校正すべき対応する試料セグメントに時間的に非常に近い、特に同じ周波数掃引からの、検出器信号の基準セグメントを用いて実行することができる。他の周波数掃引からの基準セグメントは、検出、判断もしくは校正プロセスまたはステップから除外されてもよい。

#### 【0053】

たとえば、試料体積への切換の繰り返し速度が100Hz付近である場合、特定の試料セグメントは、検出器信号において試料セグメントの約±0.01秒以内に見られる1つまたは複数の基準セグメントを用いて校正することができる。このようにして、レーザ源12、吸収体積16、18、検出器22、および他の構成要素におけるドリフトの影響、ならびに約100Hz未満の周波数でのノイズの影響を回避し、検出結果から構成することができる。

#### 【0054】

特に、特定の周波数掃引からの試料セグメントを用いての1つまたは複数の種の検出は、同じ周波数掃引からの基準セグメントのみを用いて校正されてもよい。

#### 【0055】

同様に、特定の試料セグメントの校正に用いられるべき基準セグメントのすべてが、同じ吸収体積からの介在する基準セグメントが存在しないという意味において、試料セグメントに隣接して見出されてもよい。この方式が実現される場合、試料セグメントに直接隣接するかまたは最も近い、各基準ボリュームについてのセグメントのみが用いられる。任意選択で、各基準体積からのただ1つの基準セグメントを校正に用いてもよく、または任意選択で、試料セグメントの前後の各々からの各基準体積の1つの基準セグメント、または任意選択で、各基準体積の、限られた数の連続する基準セグメントであって、試料セグメントが時間的にそれらの連続する基準セグメント内、たとえば各基準体積からの4つ以下のそのような連続する基準セグメント内にある、限られた数の連続する基準セグメントを用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0056】

上記の特定の較正例では、吸収ピーク  $i$  などの特定のスペクトル特徴の大きさまたは強度は、検出器信号から、そのスペクトル特徴に対応する時間に判断することができると効果的に仮定され、それは、単一の周波数掃引中に好適な較正を用いて見つけることができる。実際には、特定の目標スペクトル特徴が特定の周波数掃引における単一の検出器信号試料セグメントおよび対応する基準セグメントによって表されることはめったにないので、目標スペクトル特徴を測定するために少なくとも基本曲線当てはめプロセス、またはより好ましくは、周波数掃引のいくつかもしくはすべてにわたって予想されるスペクトルを規定し、それらのスペクトルを生じさせる1つもしくは複数の種のパラメータ、特にそれらの種の濃度もしくは相対濃度を導出するための当てはめ技法を用いるスペクトルモデルを用いることが、より実用的である。

10

## 【0057】

種濃度に対する当てはめのためにスペクトルモデルを用いる場合、スペクトルモデル内の較正済み試料セグメントを用いる前に、上述のように同じ周波数掃引からの隣接するかまたは近位の基準セグメントを用いて検出器信号からの各試料セグメントをまず較正することが望ましくてもよく、または、基準セグメントをモデル当てはめプロセスの一部として用いる較正プロセスを含むことが望ましくてもよい。

## 【0058】

このようなスペクトルモデル化アプローチを用いて1つまたは複数の種の分子濃度を回復するために検出器信号を処理することのより具体的な例がここで提示される。図2の下側のパネルに示すように、ある特定の周波数掃引に対する検出器信号のセグメントは、試料体積および各基準体積からの透過（吸収）スペクトルを表す。これらは、試料セグメントからとられた、周波数掃引の較正を用いる周波数の関数としての透過スペクトル  $S_S$  ( )、および同じ周波数掃引から記録される  $N$  個の基準体積に対する  $S_{R_1}$  ( )、...、 $S_{R_N}$  ( ) と呼ぶことが可能である。この組から、 $N - 1$  個の相対的な正規化された透過スペクトルを計算することができる：

20

$$t_k ( ) = ( S_S ( ) - S_{R_k} ( ) ) / S_{R_k} ( ) , \text{ 式中 } k = 1 \sim N \quad (3)$$

この操作は、試料体積からの信号と基準体積からの信号との間の共通のノイズを相殺し、吸収スペクトルを相対的な吸収単位に較正し、それによりレーザベースラインおよび他の影響を抑制する。

30

## 【0059】

次のステップは、 $t_k$  ( ) データから分子数密度を回復することにある。これを行うために、利用可能なパラメータおよび標的種に基づいて予想される吸収スペクトルの数学的モデルが構築され、それは検出器信号から分析器 26 を用いて上記のように判断される予想される吸収スペクトルを合成する。

## 【0060】

モデルの第1の部分は、レーザ源 12 から吸収体積を通るプローブ光の予想される透過を計算する。個々の分子吸収線は、HITRAN(<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>) のような分子分光データベースから選択することができる。手元にある分子吸収パラメータを用いて、各共鳴についての吸収プロファイルを、一般的に用いられるプロファイル関数を用いて計算することができる（たとえば、Voigtプロファイル関数を用いることができる）。これは吸収体積における圧力および温度の知識を必要とする。このステップの後、分子吸収係数が計算される。

40

## 【0061】

次に、ブーゲランパートベールの法則を用いて、周波数の関数として各吸収体積を通るプローブ光の予想される吸収または透過を計算することができる。これは、分子濃度およびプローブ光と分子気体との間の相互作用長についての知識を必要とする。試料体積および基準体積を通る合成透過スペクトルが導出されると、上記の等式3によって規定される相対的な正規化された透過信号が計算されて、予想される透過スペクトルのモデルが得られる。

50

## 【0062】

次いで、上記のモデルを用いて、レーベンバーグ・マルカート法などの局所的線形当てはめルーチンを用いて、未知のパラメータ（試料体積中の標的種の分子濃度など）を検索することができる。このようにして、未知のパラメータをモデル内で徐々に変更して、正規化された透過スペクトルとモデルとの間の二乗平均平方根差を最小にする。さらに、そのようなモデルは、ノイズ伝播の計算によって、検索されたパラメータに関する不確実性の推定値を判断することを可能にする。

## 【0063】

分光計を用いて、 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$  などのような2つ以上の種の濃度を判断してもよいことが上述された。これらの特定の種は、たとえば、胃の中の細菌の活動を監視することを含む非侵襲的呼気診断のような臨床診断および火山の排出物の監視と同じくらい多様な用途に用いることができる。本発明の実施形態を用いる検出のためのいくつかの他の適切な標的種には、 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $\text{H}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $^{14}\text{N}_2$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  などのような他のアイソトポログ、 $\text{CH}_4$  などのような他の分子、炭化水素および大気微量分子、温室効果ガスなどが含まれる。

10

## 【0064】

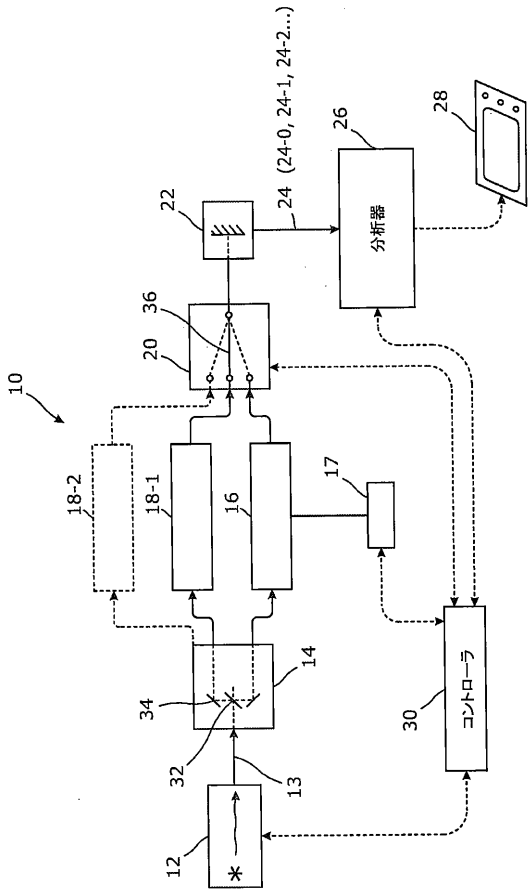
本発明の特定の実施形態を上述したが、本発明の範囲から逸脱することなくさまざまな修正物および代替物を実現できることが当業者には明らかであろう。たとえば、赤外線の特徴が詳細に説明されているが、これは近赤外線の特徴を含んでもよく、そして可視帯域のような他のスペクトル領域を用いることができる。検出されるべきスペクトル特徴は、特に回転振動特徴であってもよいが、原子遷移のような他の遷移タイプから生じる他のスペクトル特徴も、または代わりに検出されてもよい。

20

## 【0065】

上述の吸収体積はまた、たとえばマルチパス吸収セルを用いることによって、当業者によく知られているさまざまな方法で変更および適合させることができる。

【 図 1 】



【 図 2 】

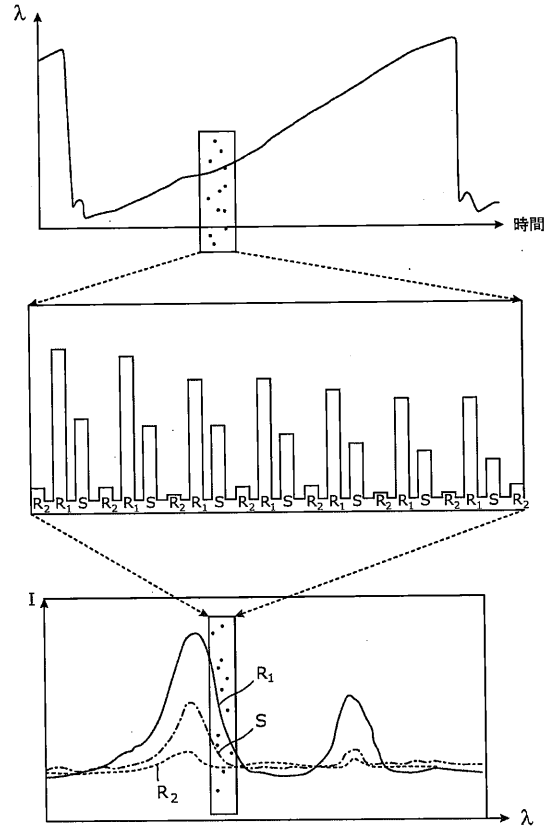


Figure 1

Figure 2

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2017/053244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G01N21/39 G01J3/433 ADD.		
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) G01N G01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/315102 A1 (WEIDMANN DAMIEN [GB]) 25 December 2008 (2008-12-25)	1-6, 9-11, 13-18, 21-25
Y	the whole document	7,8,12, 19,20,26
Y	----- WO 97/47957 A1 (STANFORD RES INST INT [US]) 18 December 1997 (1997-12-18) abstract figures page 7, line 32 - page 14, line 11 -----	7,8,12, 19,20,26
X	DE 31 06 331 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 30 September 1982 (1982-09-30) abstract figures page 4, line 21 - page 7, line 34 -----	1,13,24, 25
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *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) *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		*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 *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 *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 *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 12 January 2018		Date of mailing of the international search report 25/01/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ruchaud, Nicolas

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2017/053244
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 929 078 A (HARMON HAROLD J [US]) 29 May 1990 (1990-05-29) abstract figure 1 column 7, line 4 - column 11, line 37 -----	1,13
A	US 5 223 715 A (TAYLOR JAMES L [US]) 29 June 1993 (1993-06-29) abstract figures 1,2 column 10, line 34 - column 11, line 47 -----	1-26

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2017/053244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008315102	A1	25-12-2008	NONE
-----			
WO 9747957	A1	18-12-1997	AT 214802 T 15-04-2002
			CA 2256729 A1 18-12-1997
			DE 69711178 D1 25-04-2002
			EP 0904529 A1 31-03-1999
			JP 2000512757 A 26-09-2000
			US 5747809 A 05-05-1998
			WO 9747957 A1 18-12-1997
-----			
DE 3106331	A1	30-09-1982	NONE
-----			
US 4929078	A	29-05-1990	NONE
-----			
US 5223715	A	29-06-1993	NONE
-----			

---

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

Fターム(参考) 2G059 AA01 BB01 CC04 CC05 CC06 CC09 CC13 EE01 GG01 GG09  
HH01 JJ01 KK01