(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0112258
(43) 공개일자 2024년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/27 (2006.01) *G01N 21/25* (2006.01)
G01N 27/02 (2006.01) *G01N 27/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/27 (2021.01)
G01N 21/25 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7012905
(22) 출원일자(국제) 2022년10월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/040152
(87) 국제공개번호 WO 2023/090111
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-189411 2021년11월22일 일본(JP)
JP-P-2022-102114 2022년06월24일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 호리바 어드밴스트 테크노
일본국 교토시 미나미쿠 깃쇼인 미야노히가시쵸 2반지
(72) 발명자
나카하라 타쯔야
일본국 교토후 교토시 미나미쿠 깃쇼인 미야노히가시쵸 2반치 가부시키가이샤 호리바 어드밴스트 테크노 내
오노다 타쿠야
일본국 교토후 교토시 미나미쿠 깃쇼인 미야노히가시쵸 2반치 가부시키가이샤 호리바 어드밴스트 테크노 내
하부 카즈노리
일본국 교토후 교토시 미나미쿠 깃쇼인 미야노히가시쵸 2반치 가부시키가이샤 호리바 어드밴스트 테크노 내
(74) 대리인
강일우

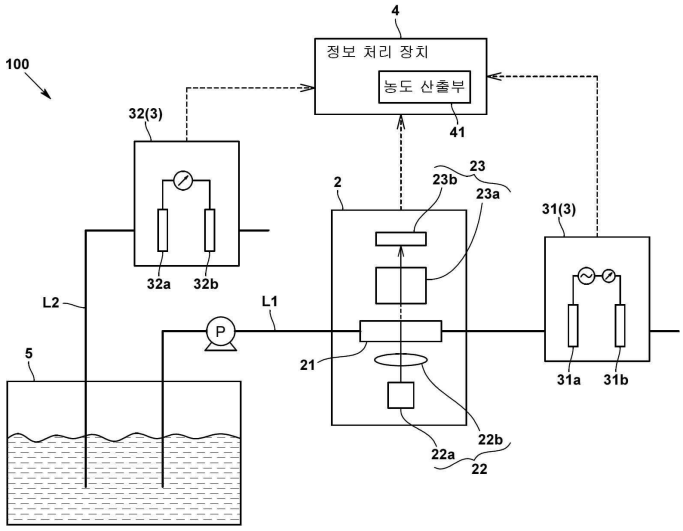
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **성분 농도 측정 장치, 성분 농도 측정 프로그램, 및 성분 농도 측정 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 액체 샘플의 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구하는 것이고, 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부(2)와, 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부(3)와, 분광 스펙트럼 및 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부(41)를 구비한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
G01N 27/02 (2021.01)
G01N 27/302 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

액체 샘플 속의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것으로서,

상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부와,

상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부와,

상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하는, 성분 농도 측정 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 농도 산출부는, 상기 분광 스펙트럼을 1차 미분하고, 그 미분값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것인, 성분 농도 측정 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 농도 산출부는, 상기 분광 스펙트럼을 2차 미분하고, 그 미분값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것인, 성분 농도 측정 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 농도 산출부는, 상기 분광 스펙트럼 중의 적어도 하나 이상의 파장에 있어서의 값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것인, 성분 농도 측정 장치.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학 계측부는, 상기 액체 샘플의 도전율을 계측하는 도전율계, 또는, 상기 액체 샘플의 pH를 계측하는 pH계를 가지는, 성분 농도 측정 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학 계측부는, 상기 액체 샘플의 도전율을 계측하는 도전율계, 및 상기 액체 샘플의 pH를 계측하는 pH계를 가지고,

상기 농도 산출부는, 이하의 식을 사용한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는, 성분 농도 측정 장치.

[수학식 1]

$$C\,(\text{농도}) = \sum\left(a(\text{계수}) \times Abs(\text{흡광도})\right) + b(\text{계수}) \times EC(\text{도전율}) + c(\text{계수}) \times pH + R(\text{잔차항})$$

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 샘플은, 도전성을 발생시키는 성분과, 도전성을 발생시키지 않는 성분을 포함하고 있는, 성분 농도

측정 장치.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 샘플은, 수소 이온과 상관이 있는 성분과, 수소 이온과 상관이 없는 성분을 포함하고 있는, 성분 농도 측정 장치.

청구항 9

액체 샘플 속의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것으로서,

상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부와,

상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부와,

상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하는, 성분 농도 측정 용 프로그램.

청구항 10

액체 샘플 속의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 방법으로서,

상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하고,

상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하고,

상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는, 성분 농도 측정 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 액체 샘플의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 성분 농도 측정 장치, 성분 농도 측정용 프로그램, 및 성분 농도 측정 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 예를 들어 약액 등의 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 방법으로서는, 특허문헌 1에 개시하는 바와 같이, 흡수 분광법이 사용되고 있다. 이 흡수 분광법은, 액체 샘플에 광을 조사해서 광 흡수 스펙트럼(분광 스펙트럼)을 계측하고, 그 광 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 흡광도를, 미리 구해진 검량선을 사용하여 농도로 환산하는 것이다.

[0003] 그렇지만, 상기한 흡수 분광법은, 원리적으로 기기 차(機差)가 크다고 하는 문제가 있다. 부언하면, 기기 차란, 같은 기종의 장치 사이에 발생하는 측정값의 차이다. 기기 차가 생기는 원인으로서는, 장치 사이에 있어서의 광원 강도의 변동, 검출기 감도의 변동, 또는, 광학계의 기계적 정밀도의 변동 등을 들 수 있다. 또, 액체 샘플에 복수의 성분이 포함되어 있으며, 또한, 그 성분들 간의 흡수 스펙트럼이 중첩되어 있는 경우에도, 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 측정하기가 어렵다. 더욱이, 근래에는, ppm 레벨의 미량 성분의 농도 측정이 요구되는 경우가 있어, 측정 대상 성분의 농도 측정의 정밀도 향상이 중요시되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2014-126529호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그래서, 본 발명은, 상기한 문제점을 해결하기 위하여 이루어진 것이고, 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구하는 것을 주된 과제로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 그래서, 본 발명에 관계된 성분 농도 측정 장치는, 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것으로서, 상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부와, 상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부와, 상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량(多變量) 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0007] 이와 같이 구성된 성분 농도 측정 장치에 의하면, 액체 샘플의 분광 스펙트럼 및 액체 샘플의 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 측정 대상 성분의 농도를 산출하므로, 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구할 수가 있다.

[0008] 구체적으로는, 분광 스펙트럼에 더하여, 원리적으로 기기 차가 작은 측정 수법인 전기화학 측정에 의해 얻어진 특성값을 다변량 해석의 설명 변수로서 사용하고 있으므로, 흡수 분광법만을 사용하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 경우에 비해 기기 차를 저감할 수가 있다.

[0009] 또, 복수의 측정 원리에 의해 얻어진 값(분광 스펙트럼 및 특성값)을 설명 변수로 하고 있으므로, 측정 대상 성분의 분광 스펙트럼에 다른 성분의 분광 스펙트럼이 중첩되어 있는 경우라도, 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 측정할 수가 있다.

[0010] 또, 광원의 흔들림이나 미광(迷光)에 의한 드리프트의 영향을 저감하기 위해서는, 상기 농도 산출부는, 상기 분광 스펙트럼을 파장으로 1차 미분 또는 2차 미분하고, 그 미분값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것인 것이 바람직하다.

[0011] 이 구성이라면, 하나의 파장에 있어서의 흡광도를 사용하는 경우에 비해, 측정 대상 성분의 측정 정밀도를 향상시킬 수가 있다. 부언하면, 하나의 파장에 있어서의 흡광도를 사용한 경우에는, 1점뿐인 데이터이고, 연속 함수는 아니기 때문에, 미분 처리를 하지 못해, 광원의 흔들림이나 미광에 의한 드리프트의 영향을 저감하기가 어렵다.

[0012] 여기서, 분광 스펙트럼을 파장으로 1차 미분한 경우에는, SN비가 2차 미분한 경우에 비해 좋아진다. 한편, 분광 스펙트럼을 파장으로 2차 미분한 경우에는, 1차 미분한 경우에 비해 노이즈를 줄일 수가 있다. SN비를 취할지 노이즈를 취할지에 따라, 1차 미분할지 2차 미분할지를 결정할 수가 있다.

[0013] 측정 대상 성분의 측정 정밀도를 한층 더 향상시키기 위해서는, 상기 농도 산출부는, 상기 분광 스펙트럼 중의 적어도 하나 이상의 파장에 있어서의 값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것인 것이 바람직하다.

[0014] 전기화학 계측부의 구체적인 실시의 양태로서는, 상기 전기화학 계측부는, 상기 액체 샘플의 도전율을 계측하는 도전율계, 또는 상기 액체 샘플의 pH를 계측하는 pH계를 가지는 것이 바람직하다. 이 도전율계 및 pH계는, 측정 원리적으로 기기 차가 작고, 이들을 다변량 해석의 설명 변수에 더함으로써, 흡수 분광법만을 사용하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 경우에 비해 기기 차를 저감할 수가 있다. 특히, 액체 샘플에 도전성을 가지는 미량 성분이 있는 경우에는, 도전율계인 것이 바람직하고, 액체 샘플에 수소 이온(H^+)과 상관이 있는 미량 성분이 있는 경우에는, pH계인 것이 바람직하다.

[0015] 또, 측정 대상 성분의 측정 정밀도를 한층 더 향상시키기 위한 전기화학 계측부 및 농도 산출부의 구체적인 실시의 양태로서는, 상기 전기화학 계측부는, 상기 액체 샘플의 도전율을 계측하는 도전율계, 및 상기 액체 샘플의 pH를 계측하는 pH계를 가지고, 상기 농도 산출부는, 이하의 식을 사용한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이 바람직하다.

수학식 1

[0016] $$C\,(\text{농도}) = \sum\left(a(\text{계수}) \times Abs(\text{흡광도})\right) + b(\text{계수}) \times EC(\text{도전율}) + c(\text{계수}) \times pH + R(\text{잔차항})$$

[0017] 상기 액체 샘플이, 도전성을 발생시키는 성분과, 도전성을 발생시키지 않는 성분을 포함하고 있는 경우에 있어서, 상기 전기화학 계측부가 도전율계를 가지는 구성이라면, 분광 스펙트럼에 있어서 도전성을 발생시키는 성분과 도전성을 발생시키지 않는 성분이 중첩되어도, 그것들을 분리해서 측정할 수가 있다. 구체적으로는, 도 3에 도시하는 바와 같이, 분광 스펙트럼만으로는 구별이 되지 않는 성분이라도(분광 스펙트럼만으로는 농도를 성분별로 측정할 수 없는 샘플이라도), 도전율이라고 하는 설명 변수를 늘림으로써, 성분 농도를 설명하는 각 설명 변수의 가중치부여(重付)(각 설명 변수에 대한 농도 회귀 계수에 상당하는 것)가 변화한다. 이것에 의해서, 흡수 스펙트럼이 겹쳐 있어 분리할 수 없는 성분이어도 각각의 농도를 측정할 수가 있다. 부언하면, 도 3에 있어서, 곡선은 샘플의 흡광도를 나타내고, 도전율 및 pH의 둥근 점은, 각각의 측정값을 나타내고, 막대 그래프는, 각 설명 변수가 농도에 대해서 미치는 영향의 크기를 수치화한 것(도면 중에서는 「농도 기여율」로 표시)을 나타내고 있다.

[0018] 또, 상기 액체 샘플이, 수소 이온과 상관이 있는 성분과, 수소 이온과 상관이 없는 성분을 포함하고 있는 경우에 있어서, 상기 전기화학 계측부가 pH계를 가지는 구성이라면, 분광 스펙트럼에 있어서 수소 이온과 상관이 있는 성분과 수소 이온과 상관이 없는 성분이 중첩되어도, 그것들을 분리해서 측정할 수가 있다. 구체적으로는, 도 3에 도시하는 바와 같이, 분광 스펙트럼만으로는 구별이 되지 않는 성분이라도(분광 스펙트럼만으로는 농도를 성분별로 측정할 수 없는 샘플이라도), pH라고 하는 설명 변수를 늘림으로써, 성분 농도를 설명하는 각 설명 변수의 가중치부여(각 설명 변수에 대한 농도 회귀 계수에 상당하는 것)가 변화한다. 이것에 의해서, 흡수 스펙트럼이 겹쳐 있어 분리할 수 없는 성분이어도 각각의 농도를 측정할 수가 있다.

[0019] 또, 본 발명에 관계된 성분 농도 측정용 프로그램은, 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것으로서, 상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부와, 상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부와, 상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 농도 산출부를 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 더욱이, 본 발명에 관계된 성분 농도 측정 방법은, 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 방법으로서, 상기 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하고, 상기 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하고, 상기 분광 스펙트럼 및 상기 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 상기 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 액체 샘플의 분광 스펙트럼 및 액체 샘플의 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 액체 샘플의 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구할 수가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 관계된 성분 농도 측정 장치의 구성을 도시하는 개략도이다.

도 2의 (a)는 종래 예의 검량선을 사용한 경우이고, 도 2의 (b)는 본 실시례의 검량선을 사용한 경우의 기기차 영향을 도시하는 실험 데이터이다.

도 3의 (a)는 흡광도만을 사용한 경우의 농도 기여율이고, 그리고 도 3의 (b)는 흡광도, 도전율 및 pH를 사용한 경우의 농도 기여율을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에 본 발명에 관계된 성분 농도 측정 장치의 일 실시형태에 대하여 도면을 참조해서 설명한다.

[0024] <장치 구성>

[0025] 본 실시형태에 관계된 성분 농도 측정 장치(100)는, 예를 들어 반도체 제조 장치에서 사용되는 약액 등의 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것이다. 이 성분 농도 측정 장치(100)는, 예를 들어 상기 약액을 공급하는 약액 배관에 개재해서 마련되어, 그 약액의 측정 대상 성분의 농도를 측정하는 것이다. 부언하면, 이와 같이 해서 얻어진 농도를 사용하여, 약액의 농도 등이 제어된다. 부언하면, 약액으로서는, 2성분 이상의 혼합 약액(혼합 액체 샘플)이고, 예를 들어, 용해 시에 도전성을 발생시키는 성분, 도전성을 발생시키지 않는 성분, 또는, 수소 이온(H^+)과 상관이 있는 성분을 포함하고 있다.

[0026] 구체적으로 성분 농도 측정 장치(100)는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 광학 계측부(2)와, 액체 샘플의 특성값을 전기화학적으로 계측하는 전기화학 계측부(3)와, 광학 계측부(2) 및 전기화학 계측부(3)로부터 얻어지는 계측 정보를 처리하는 정보 처리 장치(4)를 구비하고 있다. 부언하면, 특성값이란, 액체 샘플에 포함되는 측정 대상 성분 농도와 상관이 있는 물성값이다.

[0027] 광학 계측부(2)는, 액체 샘플에 광을 조사해서 액체 샘플의 흡광도를 계측하는 흡광도계이다. 구체적으로 광학 계측부(2)는, 액체 샘플이 흐르는 플로우 셀(21)과, 그 플로우 셀(21) 내의 액체 샘플에 광을 조사하는 광원(22a) 및 집광 렌즈(22b) 등을 가지는 광 조사부(22)와, 플로우 셀(21)을 투과한 광을 분광해서 검출하는 분광기(23a) 및 광 검출기(23b) 등을 가지는 광 검출부(23)를 가지고 있다. 이 광 검출부(23)에 의해 투과광의 광 흡수 스펙트럼(분광 스펙트럼)이 얻어진다. 부언하면, 본 실시형태의 광 흡수 스펙트럼은, 투과광의 광 흡수 스펙트럼과 입사광의 광 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 흡광도 스펙트럼을 포함하는 개념이다. 부언하면, 플로우 셀(21)은, 예를 들어 반도체 제조 장치의 약액조(5)에 접속된 약액 배관(도시하지 않음)에 의해 형성되는 제1 샘플 유로(L1)에 마련되어 있다.

[0028] 본 실시형태의 전기화학 계측부(3)는, 액체 샘플의 도전율(전기 전도율)을 계측하는 도전율계(31)와, 액체 샘플의 pH를 계측하는 pH계(32)를 구비하고 있다.

[0029] 구체적으로 도전율계(31)는, 두 전극(31a, 31b) 사이에 교류 전압을 인가해서, 흐르는 전류에 기초하여 액체 샘플의 도전율(전기 전도율)을 계측하는 것이다. 본 실시형태의 도전율계(31)는, 상기 광학 계측부(2)가 마련된 제1 샘플 유로(L1)에 있어서, 광학 계측부(2)의 상류측 또는 하류측에 마련되어 있다. 부언하면, 도전율계(31)는, 교류 2극 방식 외에, 교류 4극 방식의 것이어도 되고, 전자기(電磁) 유도 방식의 것이어도 된다. 또, 도전율계(31)는, 제1 샘플 유로(L1)와는 별도의(다른) 샘플 유로에 마련해도 된다.

[0030] 또, pH계(32)는, pH 유리 전극(작용 전극)(32a) 및 비교 전극(32b) 사이에 발생하는 전위차에 기초하여 액체 샘플의 pH를 계측하는 것이다. 본 실시형태의 pH계(32)는, 제1 샘플 유로(L1)와는 별도로, 약액조(5)에 접속된 약액 배관(도시하지 않음)에 의해 형성되는 제2 샘플 유로(L2)에 마련되어 있다. 부언하면, pH계(32)는, 제1 샘플 유로(L1)에 있어서, 예를 들면 광학 계측부(2)의 상류측 또는 하류측에 마련해도 된다.

[0031] 정보 처리 장치(4)는, 광학 계측부(2)에 의해 얻어진 광 흡수 스펙트럼(또는 흡광도 스펙트럼)과, 도전율계(31)에 의해 얻어진 도전율과, pH계에 의해 얻어진 pH를 사용하여, 액체 샘플의 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이다. 부언하면, 정보 처리 장치(4)는, CPU, 메모리, 입출력 인터페이스, AD 변환기, 디스플레이 등의 출력 수단, 키보드 등의 입력 수단을 가지는 컴퓨터이다. 그리고, 메모리에 저장된 성분 농도 산출용 프로그램에 기초하여, CPU 및 주변 기기가 협력작동해서 농도 산출부(41)로서의 기능을 발휘한다.

[0032] 구체적으로 농도 산출부(41)는, 광 흡수 스펙트럼 및 특성값(도전율 및 pH)을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 것이다. 부언하면, 다변량 해석으로서는, 중회귀(重回歸) 분석(MLR 또는 ILS), 주성분 회귀 분석(PCR), 최소 제곱법(最小二乘法)(CLS), 부분 최소 제곱법(PLS(PLS1 또는 PLS2)) 등이 생각된다.

[0033] 여기서, 농도 산출부(41)는, 광 흡수 스펙트럼을 1차 미분 또는 2차 미분의 미분 처리하고, 그 미분값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것이다. 또, 농도 산출부(41)는, 광 흡수 스펙트럼에 있어서의 복수의 파장 각각의 값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하는 것이다.

[0034] 구체적으로 농도 산출부(41)는, 이하의 식을 사용한 다변량 해석에 의해, 측정 대상 성분의 농도를 산출한다.

수학식 2

$$C(\text{농도}) = \sum_{i=1}^{n}\left(a_i(\text{계수}) \times Abs_i(\text{흡광도})\right) + b(\text{계수}) \times EC(\text{도전율}) + c(\text{계수}) \times pH + R(\text{잔차항})$$

$$= (a_i, b, c, R) \cdot \begin{pmatrix} Abs_i(\text{흡광도}) \\ EC(\text{도전율}) \\ pH \\ R(\text{잔차항}) \end{pmatrix}$$

[0035] $$= k \cdot S$$

[0036] 여기서, Abs_i(흡광도)는, 광 흡수 스펙트럼을 미분 처리한 것이고, 복수의 파장(λ1, λ2, … λn) 각각의 값이다.

[0037] 또, 계수 a_i, b, c는, 각각, 파장 λi에 대한 농도 회귀 계수, 도전율에 대한 농도 회귀 계수, pH에 대한 농도 회귀 계수이다. 부언하면, 농도 회귀 계수가, 각 설명 변수의 가중치에 상당하는 것이다.

[0038] 더욱이, k는, 미리 구해진 검량선이고, S는, 광학 계측부(2) 및 전기화학 계측부(3)의 액체 샘플의 계측 데이터(실측 데이터)이다. 여기서, 검량선은, 농도를 이미 알고 있는 표준 샘플을 측정했을 때에 얻어진 광학 계측부(2) 및 전기화학 계측부(3)의 계측 데이터를 상기한 식을 사용하여 다변량 해석하는 것에 의해 구해진다.

[0039] 부언하면, 흡광도 및 도전율의 두 설명 변수를 사용하는 경우에는, 상기한 수학식 1에 있어서 pH의 항에 제로(0)를 넣으면 되고, 흡광도 및 pH의 두 설명 변수를 사용하는 경우에는, 상기한 수학식 1에 있어서 도전율의 항에 제로를 넣으면 된다.

[0040] 다음에, (a) 종래 예의 검량선을 사용한 경우와, (b) 본 실시례의 검량선을 사용한 경우의 기기 차 영향을 도 2에 도시한다. 도 2는, 농도를 이미 알고 있는 2성분(성분A, 성분B)을 포함하는 혼합 액체 샘플을 사용한 실험 데이터이다.

[0041] 종래 예의 각 검량선은, 흡광도계의 광 흡수 스펙트럼만을 사용하여 작성한 것이고, 본 실시례의 각 검량선은, 흡광도계의 광 흡수 스펙트럼과, 도전율계의 도전율과, pH계의 pH를 사용하여 작성한 것이다. 「장치X」및 「장치Y」는 모두, 같은 검량선을 적용한 경우의 예측 농도 「ppm」을 나타내고 있다.

[0042] 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 「장치X」, 「장치Y」의 어느 쪽에 있어서도, 종래 예의 각 검량선을 사용한 경우에 비해, 본 실시례의 복합 분석의 검량선을 사용한 경우 쪽이, 예측 농도의 정밀도가 향상되고 있다. 또, 「장치X」및 「장치Y」 사이의 기기 차도 해소되고 있다.

[0043] <본 실시형태의 효과>

[0044] 이와 같이 구성한 성분 농도 측정 장치(100)에 의하면, 액체 샘플의 광 흡수 스펙트럼(분광 스펙트럼) 및 액체 샘플의 특성값을 설명 변수로 한 다변량 해석에 의해, 측정 대상 성분의 농도를 산출하므로, 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구할 수가 있다.

[0045] 구체적으로는, 광 흡수 스펙트럼(분광 스펙트럼)에 더하여, 원리적으로 기기 차가 작은 측정 수법인 전기화학 측정에 의해 얻어진 특성값을 다변량 해석의 설명 변수로서 사용하고 있으므로, 흡수 분광법만을 사용하여 측정 대상 성분의 농도를 산출하는 경우에 비해 예측 농도의 기기 차를 저감할 수가 있고, 장치에 의존하지 않고, 정밀도 높게 측정 대상 성분의 농도를 구할 수가 있다.

[0046] 또, 복수의 측정 원리로 얻어진 값(분광 스펙트럼 및 특성값)을 설명 변수로 하고 있으므로, 측정 대상 성분의 분광 스펙트럼에 다른 성분의 분광 스펙트럼이 중첩되어 있는 경우라도, 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 측정할 수가 있다.

[0047] <그 밖의 실시형태>

[0048] 부언하면, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 예를 들어, 다변량 해석의 설명 변수로서는, 분광 스펙트럼 및 전기화학 측정의 특성값 외에, 액체 샘플의 온도나, 전기화학 측정 이외의 측정 원리에 의해 측정된 액체 샘플의 물성값을 더해도 된다.

[0050] 또, 전기화학 측정의 특성값으로서는, 도전율 또는 pH의 어느 한쪽을 사용해도 되고, 도전율 또는 pH 외에, 굴절률, 점도, 색도, 알칼리도, 산도, ORP, 수경도(水硬度), 탁도, 밀도, 수소 이온 이외의 이온 농도 등을 더해도 된다. 그 밖에, 초음파 신호 강도, 유량 또는 압력 등을 더해도 된다.

[0051] 더욱이, 상기 실시형태에서는, 분광 스펙트럼을 미분 처리해서 얻어진 미분값을 설명 변수로 해서 다변량 해석하고 있지만, 분광 스펙트럼을 미분 처리하는 일 없이, 그 분광 스펙트럼을 설명 변수로 해서 다변량 해석해도 된다.

[0052] 상기 실시형태의 광학 계측부는, 예를 들면 백색광을 플로우 셀(21)(샘플)에 조사하고, 플로우 셀(21)(샘플)을 투과한 광을 분광해서 검출하는 방식이었지만, 예를 들어 백색광을 플로우 셀(21)(샘플)에 조사하기 전에 분광하고, 그 분광한 광을 플로우 셀(21)(샘플)에 조사하는 방식으로서, 플로우 셀(21)(샘플)에 조사하는 파장을 바

꾸어 가는 방식이어도 된다.

[0053] 상기 실시형태의 광학 계측부(2)는, 흡광도계였지만, 액체 샘플의 분광 스펙트럼을 계측하는 그 밖의 방식의 것이어도 된다. 광학 계측부(2)서는, 예를 들어, 자외/가시 분광 광도계, 적외 분광 광도계, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FTIR), 비분산 적외 분광 광도계(NDIR), 근적외 분광 광도계(NIR), 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치(ICP－AES), 형광 X선 분석 장치, X선 흡수 분석 장치(XAFS), 핵자기 공명 장치(NMR), 푸리에 변환 핵자기 공명 장치(FT－NMR) 등이어도 된다. 또, 상기 실시형태의 성분 농도 측정 장치는, 1종류의 광학 계측부를 사용한 구성이었지만, 2종류 이상의 광학 계측부를 사용한 구성으로 해도 된다.

[0054] 그 밖에, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않고, 그 취지를 벗어나지 않는 범위에서 갖가지 변형이 가능한 것은 물론이다.

[0055] **산업 상의 이용 가능성**

[0056] 본 발명에 의하면, 액체 샘플의 측정 대상 성분의 농도를 정밀도 높게 구할 수가 있다.

부호의 설명

[0057] 100: 성분 농도 측정 장치

2: 광학 계측부

3: 전기화학 계측부

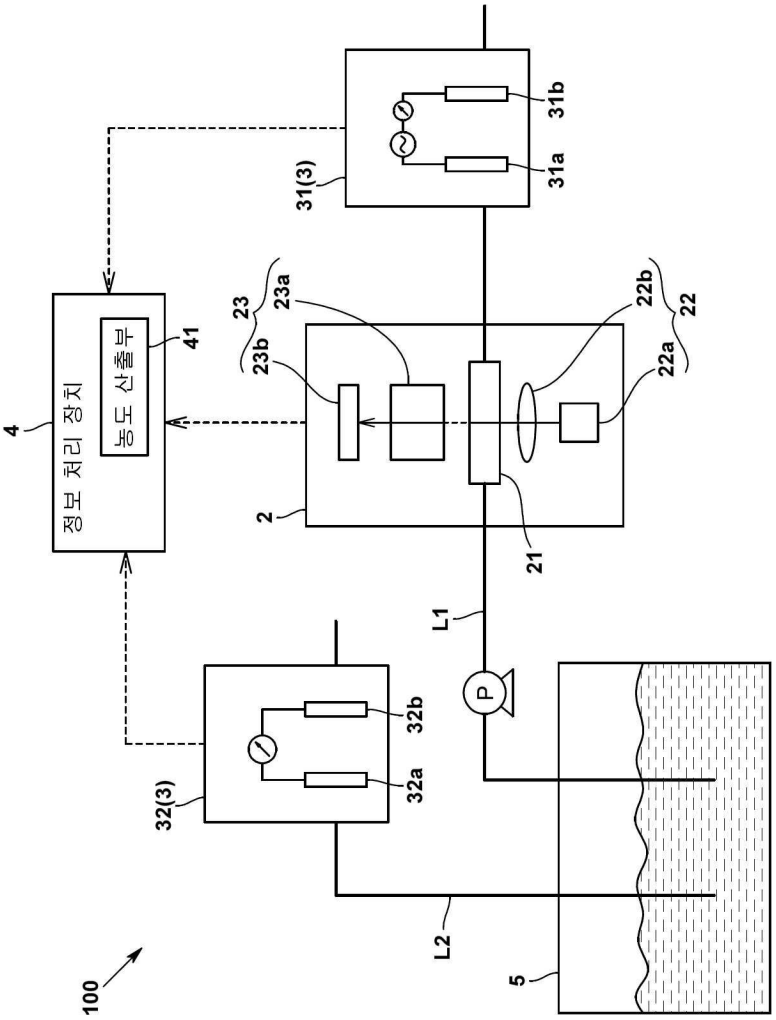
31: 도전율계

32: pH계

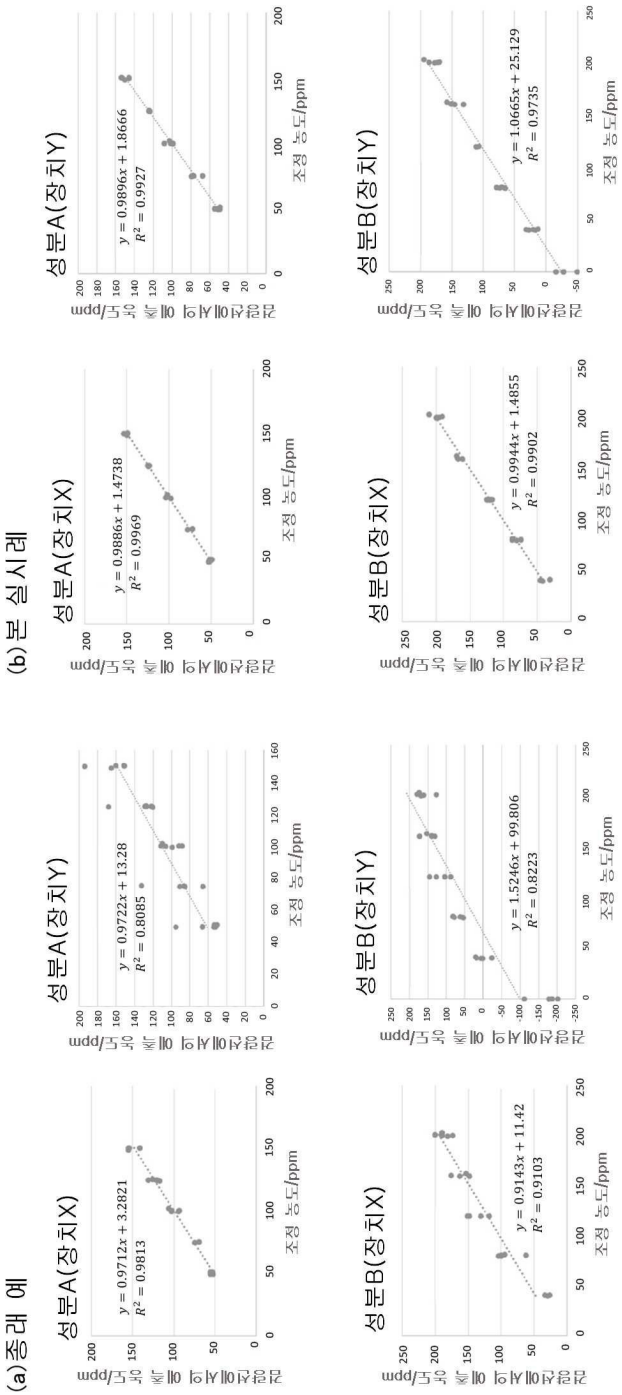
41: 농도 산출부

도면

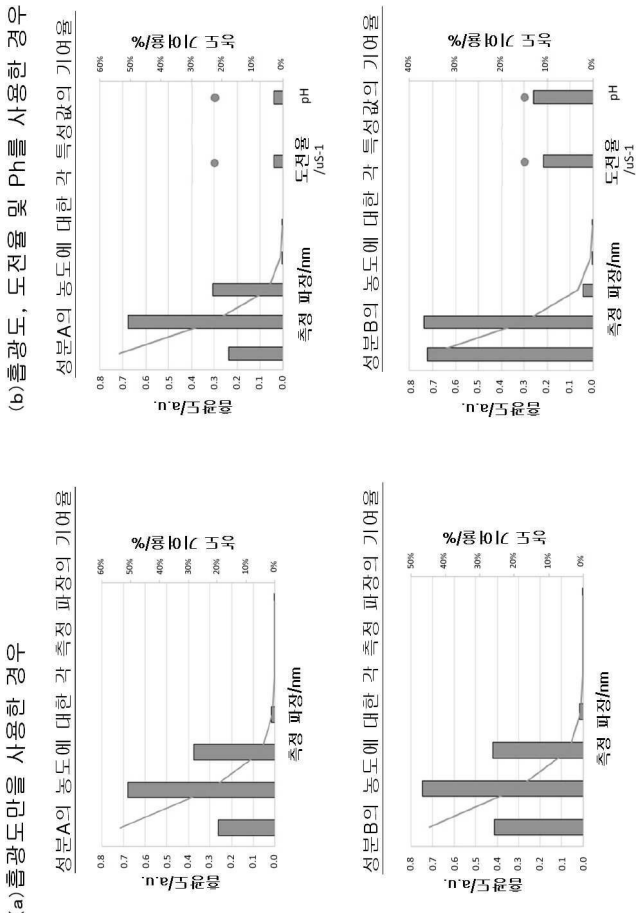
도면1


31b
31a
31(3)
23
23a
23b
22b
22
22a
41
정보 처리 장치
농도 산출부
4
2
21
L1
P
32b
32a
32(3)
L2
5
100

도면2


(a)종래 예
(b)본 실시례
성분A(장치X)
성분A(장치Y)
성분B(장치X)
성분B(장치Y)
검량선에서의 예측 농도/ppm
조정 농도/ppm
y = 0.9712x + 3.2821
R² = 0.9813
y = 0.9722x + 13.28
R² = 0.8085
y = 0.9143x + 11.42
R² = 0.9103
y = 1.5246x + 99.806
R² = 0.8223
y = 0.9886x + 1.4738
R² = 0.9969
y = 0.9896x + 1.8666
R² = 0.9927
y = 0.9944x + 1.4855
R² = 0.9902
y = 1.0665x + 25.129
R² = 0.9735

도면3


(a)흡광도만을 사용한 경우
성분A의 농도에 대한 각 측정 파장의 기여율
성분B의 농도에 대한 각 측정 파장의 기여율
(b)흡광도, 도전율 및 Ph를 사용한 경우
성분A의 농도에 대한 각 특성값의 기여율
성분B의 농도에 대한 각 특성값의 기여율
흡광도/a.u.
농도 기여율/%
측정 파장/nm
도전율 /uS-1
pH