(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3792374号
(P3792374)
(45)発行日　平成18年7月5日(2006.7.5)　(24)登録日　平成18年4月14日(2006.4.14)

(51)Int.Cl.　　F I
G01N 21/59 (2006.01)　G01N 21/59 Z
G01N 21/35 (2006.01)　G01N 21/35 Z

請求項の数 6　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-296903
(22)出願日　平成9年10月29日(1997.10.29)
(65)公開番号　特開平11-132951
(43)公開日　平成11年5月21日(1999.5.21)
審査請求日　平成16年9月16日(2004.9.16)

(73)特許権者　000001096
倉敷紡績株式会社
岡山県倉敷市本町７番１号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100079245
弁理士　伊藤　晃
(72)発明者　東　昇
大阪府寝屋川市下木田町１４番５号　倉敷紡績株式会社技術研究所内

審査官　樋口　宗彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学的濃度測定装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１つの赤外線光源(Ｏ)から発する測定光を干渉フィルター(Ｆ1)を透過させて特定の波長を選択し、選択波長の測定光を参照手段(Ｃ1)および試料セル(Ｃ2)に選択的に透過させて、該透過光を１つの受光器(Ｒ)で検出することにより、試料セル内の試料の濃度を測定する光学的濃度測定装置にして、上記光源（Ｏ）から発せられる測定光を上記干渉フィルター（Ｆ１）上に結像させる第１結像レンズ（Ｌ１）と、上記干渉フィルター（Ｆ１）から焦点距離だけ離れた位置に設けられ、干渉フィルターで選択された特定波長の測定光の光束を全領域で同質な平行測定光にする１つのコリメータレンズ(Ｌ2)と、平行測定光の光束を２つの分割平行光束に分割して取り出す光学マスク(Ｍ)と、２つの分割平行光束の何れか一方の通過を切り替える光学シャッター(Ｓ)と、第１分割平行光束の光路中に置かれる参照手段(Ｃ1)と、第２の分割平行光束の光路中に置かれる試料セル(Ｃ2)と、参照手段(Ｃ1)および試料セル(Ｃ2)を透過した各分割平行光束を受光器(Ｒ)に結像する１つの第２結像レンズ(Ｌ3)とを備えたことを特徴とする光学的濃度測定装置。

【請求項２】

上記光学マスク(Ｍ)は平板状であって、上記各分割平行光束を形成する光軸対象の２つの並列アパチャー(Ｍ1，Ｍ2)を有することを特徴とする請求項１記載の光学的濃度測定装置。

【請求項３】

上記参照手段(Ｃ1)と試料セル(Ｃ2)は、セル長を異にしかつ互いに連通した２つのチャ

ンバーを形成する１つのセルハウジングから構成され、上記セル長の短い第１チャンバーの部分を参照セル(Ｃ1)とする一方、セル長の長い第２チャンバー(Ｃ2)の部分を試料セルとしたことを特徴とする請求項１記載の光学的濃度測定装置。

【請求項４】

上記参照手段(Ｃ1)と試料セル(Ｃ2)は、１つのセルハウジングから構成され、前記セルハウジング内の上記第１分割平行光束が透過する第１部分に、試料と屈折率が近似しかつ試料と吸光特性が異なる光屈折率調整ブロックを内蔵し、前記セルの第１部分がセルの他の第２部分より該光屈折率調整ブロックの厚み分だけセル長が短くなったことを特徴とする請求項１記載の光学的濃度測定装置。

【請求項５】

上記参照手段はガラスブロック（Ｃ’）であることを特徴とする請求項１記載の光学的濃度測定装置。

【請求項６】

上記参照手段は雰囲気空気自体であることを特徴とする請求項１記載の光学的濃度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線光学系に参照セルと試料セルの２つのセルを備え、各セルを透過する赤外線測定光のセル透過光強度の比から試料の濃度を算出する光学的濃度測定装置に関し、詳しくは、光源からの測定光を１つのコリメータレンズで平行測定光とし、その平行測定光を２つの分割平行光束に分割して、第１光束を参照セルに、第２光束を試料セルにそれぞれ透過させるダブルビーム光学系タイプの光学的濃度測定装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

この種の光学的濃度測定装置には種々のタイプのものが従来より提供されている。これらのタイプは、測定光の光路又は光束に関して分類され、シングルビーム光学系を用いるタイプのものと、ダブルビーム光学系を用いるものに大別される。前者のタイプは、古くより一般的に普及しているものであって、光源から受光器に至る１つの光束中にセルが位置しており、予め、セル内に純水（基準液）を入れて、純水を透過する測定光の透過光量を受光器から検出しておく一方、次いで、セル内の純水を試料と入れ替えて、試料を透過する測定光の透過光量を受光器から検出し、両透過光量の比から試料の濃度を算出するものである。

【０００３】

上記シングルビーム光学系タイプの装置は、単一の光路又は光束を使用するので、セル内の試料濃度以外は、参照セル測定時と試料セル測定時とで、光学的に同一であるという利点がある。しかし、この種の光学測定装置では、長期的にその同一性を保証するためには、定期的にブランク校正（０校正）する必要があり、その際に試料と純水とを入れ替える手間を要し、そのため、測定効率が悪いという問題がある。また、それらの入れ替えのための装置や構成が必須となるので、装置コストが高くなるという問題もある。さらには、ブランク校正時、試料を純水に入れ替えする際、セル内に少しでも試料が残っていると、ブランク校正精度の信頼性が損なわれる。

【０００４】

シングルビーム光学系タイプの装置において、シリンダ型可変長セルと呼ばれているセルを用いたものがある(特開平４－１５５６号公報参照)。このシリンダ型可変長セルは、ピストンの位置を変更して試料を入れるシリンダ空間厚みを参照セル長と試料セル長とに変更できるようにしたものである。このものは、ブランク校正時に純水を必要としないという利点があるが、ピストンの位置を高精度で長期間に亘って位置決めすることは極めて困難であり、実用化するには至っていない。

【０００５】

一方、ダブルビーム光学系タイプの装置は、シングルビーム光学系タイプの上記欠点を解消しようとするものであって、純水を用いたブランク校正を不要にしている。

【０００６】

このダブルビーム光学系タイプの装置の１つは、１つの光源から発せられる測定光を最初から２つの光路又は光束に直接分岐し、第１の光束中に参照セルを、第２の光束中に試料セルを置き、両セル内には同一の試料を入れるようにし、各セル透過光を１つの受光器に受光するようにしたものである(特開平3-223654号公報参照)。この装置は、ブランク校正に純水を必要としないという利点と、両セルが固定的であって可動部を有しないという利点を有する。しかし、光源が同一であるとしても、２つの部分光（光束）を光源から直接的に分岐しているので、２つの分岐光路又は分岐光束の同質性が全く保障されない。したがって、光源の経時的変化や光源自体の変更の際には、検量線をその都度作成しなければならない。周知のように、検量線の作成は多大な時間と労力を要する大変な作業である。

【０００７】

したがって、参照セルの測定と試料セルの測定の両測定に使用する光路又は光束の同質性を確保することが測定精度を高めるために絶対的に必要である。

【０００８】

上記課題を幾分解決したと思われるダブルビーム光学系タイプの装置の他の従来例として、特開平5-332933号公報に開示された装置を挙げることができる。この装置の要部を図１に略図で示している。この装置は、１つの赤外線光源Ｏと、光源Ｏからの光の一部を取り出すシャッターＳと、２つのアパチャーＭ1,Ｍ2を有するマスクＭと、１つのコリメータレンズＬ2と、参照セルＣ1および試料セルＣ2と、１つの干渉フィルター(図示せず)と、１つの結像レンズ(図示せず)と、１つの受光器(図示せず)とを含む光学系を備えている。この光学系では、光源Ｏから発せられた赤外線は、その前方のシャッターＳの開口Ｓ1の領域に絞られる。図においては、開口Ｓ1は上方位置にある。図においては、その開口Ｓ1を通過した赤外線の光束は、さらに、マスクの第１アパチャーＭ1を通過し、その通過光束がコリメータレンズＬ2で平行光束とされて参照セルＣ1を透過する。一方、シャッターの開口が不図示の下方位置に来たときには、光源Ｏからの赤外線は、マスクの第２アパチャーＭ2を通過し、その通過光束はコリメータレンズＬ2で平行光束とされて試料セルＣ2を透過する(それ以降の透過光の処理についての詳細説明は省略する)。

【０００９】

図１に示した装置は、少なくとも同一の光学部品を用いて光源Ｏの前方に向けて発射した１つの光束の分割平行光束を参照セル透過光および試料セル透過光として使用しているので、両分割平行光束の同質性はかなり保障されていると考えられる。しかし、超高精度の測定を望むならば、この装置でも、両分割平行光束の同質性は不十分である。その理由を図１に基づいて説明する。

【００１０】

一般には、同一の光源を用いておれば、光源の発光強度変動に対しては２光束でその変動も同一に現れると考えられている。しかし、厳密には光源は光学系の入射瞳径に対して一定の面積を有しているので、その面積を構成する各発光点からの発光の強度等の光学情報は各発光点毎に相違していることを考慮して光学系を構成しないと、測定精度の向上は望めない。

【００１１】

図１に示された光源Ｏは発光体としてのフィラメントＯ1を含んでいる。図１(I)では、一定の面積を有するこのフィラメントＯ1の中心Ｏ２と、２つのアパチャーＭ1,Ｍ2の対称中心点とがともに光軸Ｐ上にある。この構成において、フィラメント中心Ｏ2の点から発せられた測定光は、マスクアパチャーＭ1,Ｍ2により絞られかつコリメータレンズＬ2を透過して、光軸対称の分割平行光束Ｂ1,Ｂ2となる。つまり、セルＣのある測定空間では、光束Ｂ1,Ｂ2は同質の測定光であるということができる。一方、フィラメント端Ｏ3から発せられた測定光は同様にして分割平行光束Ｄ1,Ｄ2となる。図から明らかなように、光束Ｄ1,Ｄ2は光軸対称にはならずに偏りを生じる。つまり、光学マスクに関して、一対のア

パチャーが光軸対称であれば十分であるという単純な発想だけで配置すると、２つの分割平行光束Ｄ1,Ｄ2は測定空間、すなわちセルＣ1,Ｃ2の光軸非対象のエリアを、通過することになる。

【００１２】

さらなる問題は、光源自体が交換された場合にフィラメントの位置が変動することから生じる。図１R>1(II)は、フィラメント位置が、図１(I)の状態から変動した状態を示している。図１(II)では、フィラメント端Ｏ4が光軸中心に位置する場合を示している。この場合、他端側のフィラメント端Ｏ3は光軸中心より大きく変位するので、マスクアパチャーＭ１，M2で絞られた光束Ｄ1,Ｄ2も、測定空間ではさらに大きく光軸より変位することになる。そうすれば、極端な場合は、試料セルＣ2を透過する光束中にはフィラメント端Ｏ3の光学情報をほとんど含まないこともあり得る。

【００１３】

したがって、光源の交換時には、２光束の光学情報の質が全く異なってしまうため、交換前の光学情報に基づいて検量された濃度と吸光度との関係は使用不可となり、ひいては交換した新しい光源で再度検量線を作成し直す必要があったのである。

【００１４】

今ひとつの問題として、この種の分光装置に用いる干渉フィルターの透過特性の場所ムラがある。特定の波長を選択的に透過させる分光フィルターとして干渉フィルターは簡便で、一般的によく用いられるが、その分光スペクトル特性は干渉フィルターによって必ずしも均一ではない。これは多層蒸着膜の製造プロセスにかかわる問題で、同じ製造プロセスで作られた複数の干渉フィルターの分光スペクトル特性でさえ、ピーク波長や半値幅にはばらつきが生じる。引いては、１枚のフィルター内部においてさえも、厳密にはフィルターのどこを通過したかによってその分光透過スペクトルは必ずしも一致しない。

【００１５】

従来のシングルビーム光学系では光束が単一であるため、干渉フィルターのこのような場所ムラは試料測定時と参照測定時に同様に含まれていて、このような問題は生じなかったが、光束を分離する場合には、両光路で分光スペクトルに相違が生じると測定結果に致命的な誤差をもたらすので、いかにしてこの分光スペルトルの場所ムラを両光束に均等に含ませることができるかが重要な課題となる。

【００１６】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の解決すべき技術的課題は、この種の光学的濃度測定装置において、光源に変動が生じたような場合であっても、変動する光学情報を、光軸を中心とする測定空間に均等に含むようにして、測定光の同質性を確保することにある。

【００１７】

さらに今ひとつの解決すべき技術的課題は、分光フィルターに用いる干渉フィルターの分光透過スペクトルに場所ムラがあった場合にでも、その透過スペクトルのムラを、光軸を中心とする測定空間に均等に含むようにして、測定光の同質性を確保することにある。

【００１８】

【課題を解決するための・手段・作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明によれば、以下の構成の光学的濃度測定装置が提供される。

【００１９】

すなわち、この光学的濃度測定装置は、１つの赤外線光源から発する測定光を干渉フィルターを透過させて特定の波長を選択し、選択波長の測定光を参照手段および試料セルに選択的に透過させて、該透過光を受光器で検出することにより、試料セル内の試料の濃度を測定する基本構成を有している。上記光源から発せられる測定光は、第１結像レンズにより上記光学フィルター上に結像するように構成する。そして、干渉フィルターで選択された特定波長の測定光の光束を全領域で同質な平行な測定光とするために、上記干渉フィルター（Ｆ１）から焦点距離だけ離れた位置に設けられた１つのコリメータレンズを有し

ている。平行にされた測定光の光束は光学マスクにより２つの分割平行光束に分割して前方に取り出される。この光学マスクは、通常、平板状であって、上記各分割平行光束を形成する光軸対象の２つの並列アパチャーを有している。２つの分割平行光束は、光学シャッターで選択されて、選択された方の光束が前方のセルに送られる。

【００２０】

上記参照手段は、第１の分割平行光束の光路中に置かれ、上記試料セルは、第２の分割平行光束の光路中に置かれる。参照手段および試料セルを透過した各分割平行光束は、１つの第２結像レンズにより上記受光器に結像される。

【００２１】

本発明の上記構成においては、光学シャッターで選択的に両分割平行光束を受光器に導き、参照手段透過光量と試料セル透過光量とから試料の濃度を算出する。

【００２２】

上記構成によれば、光源の光は、結像レンズによって分光フィルター上に像を結んだ後、コリメータレンズに入射し、該コリメータレンズで平行光とされる。そして、その後に、コリメータレンズで平行にされた測定光の光束が光学マスクで２つの分割平行光束に分割される。したがって、光源の光学情報、つまり光源の各発光点から出射されかつ波長選択された光線はコリメータレンズを通じて、各分割平行光束に均等に含まれることになる。つまり、光源の発光点の変化情報及び使用干渉フィルターの透過特性の場所ムラを両光束中に同等に含むことができ、その結果、従来は補正不可能であった光源の位置変動について、試料測定による一点校正で演算式を補正すれば、それだけで、精度のよい測定が可能となり、光源の交換毎に検量線を作り直すような手間は不要となる。

【００２３】

また、両光束の分光スペクトルが一致しているため、光源光量変化等濃度以外の変動要因を参照光路と測定光路で完全にキャンセルすることができる。

【００２４】

上記構成において、上記参照手段は、通常は参照セルで構成する。この場合、上記参照セルと試料セルは、従来のセルと同様に、それぞれ独立したセルとし、参照セルには純水を、試料セルには試料を入れるようにすることも、あるいは、参照セルと試料セルの両者に試料を入れるようにすることも可能である。しかし、好ましくは、セル長を異にしかつ互いに連通した２つのチャンバーを有する１つのセルハウジングから構成し、上記セル長の短いチャンバーの部分を参照セルとする一方、セル長の長いチャンバーの部分を試料セルとする。この構成においては、いずれのチャンバーにも試料が同時的に区分けなく導入される。参照セルの透過光量と試料セルの透過光量は、そのセル長の長さの相違から生じる。

【００２５】

上記セルによれば、１つのセルを２つのチャンバーで参照セルと試料セルとに区分けしているだけであって互いに独立分離したセルではなく、かつ、各セルは２つの近軸の分割平行光束が透過する位置関係にあって、両セルは限りなく接近している。そして、各チャンバー内には試料が同時的に注入されかつ同時的に排出される。したがって、両チャンバー内の試料濃度は限りなく同一であることが保障される。また、セルを上記のように１つの部材からなるセルで構成すれば、上記光学系では、光源から受光器に至る測定光又は２つの分割平行光束は同一光学部材内を透過することになるので、参照セルチャンバー内と試料セルチャンバー内の試料の濃度以外の光学物質の吸光特性は、検出される参照セル透過光と試料セル透過光とでは、実質的に同一であるので、高い測定精度が得られる。

【００２６】

上記１つのセルにおいてセル長を異ならせる手法としては、同一厚みのセルハウジング内に、例えばガラス等の屈折率調整ブロックを内蔵することが簡便である。すなわち、上記第１分割平行光束が透過する第１部分に、試料と屈折率が近似しかつ試料と吸光特性が異なる光屈折率調整ブロックを内蔵し、セルの第１部分を他の第２部分より該光屈折率調整ブロックの厚み分だけセル長を短くする。また、この構成において上記セルハウジング

内に、上記光屈折率調整ブロックの介在によるセル長が短くなった第１チャンバーとセルハウジングの厚みに等しいセル長を有する第２チャンバーとを形成し、第１チャンバーの部分を参照セルとする一方、第２チャンバーの部分を試料セルとすることができる。この構成によれば、セルの第１部分と第２部分を透過する光(すなわち参照セル透過光と試料セル透過光)は、いずれも実質的に同一の屈折をして結像レンズを経て受光器に至るので、レンズ系の収差に起因する結像点のズレが増幅するという問題が生じにくく、測定精度が向上する。

【００２７】

なお、参照手段は、上記セルに代えて、純水と屈折率が近似しかつ試料測定波長を透過する光学的に安定な媒体、例えばガラスブロック、特に石英ガラスブロックや雰囲気空気自体で構成してもよい。

【００２８】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態について図２～図６に従って具体的に説明する。

【００２９】

図２は、本発明の１実施形態に係る光学的濃度測定装置の光学系を示している。図２において、Ｏは赤外線光源である。光源Ｏで発せられた測定光は測定エリアを経て赤外線センサー、すなわち受光器Ｒに至る。光源Ｏから受光器Ｒの中心を結ぶ線を光軸として、光学レンズＬ1,Ｌ2,Ｌ3が順に配置されているとともに、その他の光学部材が光軸沿いに配置されている。光源Ｏからの測定光は結線レンズＬ1に至り、該レンズにより光学的フィルター(干渉フィルター)Ｆに結像される。このフィルターは、回転板Ｆ2に所定枚数の干渉フィルター本体Ｆ1を有してなる。この干渉フィルター本体Ｆ1は、測定すべき試料の成分に応じて透過、吸光される特定波長のみを選択するもので、予定されている数種の試料に応じた吸光特性を有する枚数を回転板Ｆ2に設けている。回転板Ｆ2は回転軸Ｆ3を中心として回転可能であって、選択されるフィルター本体Ｆ1に光源Ｏが、レンズＬ1で結像される焦点に位置合わせされる。

【００３０】

フィルター本体Ｆ1を透過した測定光は再び拡散しながらコリメータレンズＬ2に至る。コリメータレンズＬ2は、フィルターＦの前方、焦点距離ｆの位置に位置している。従って、このレンズＬ2に入射した光束は平行光束として前方に送られる。

【００３１】

レンズＬ2の直前には光学マスクＭを配置している。マスクの正面図を図５に示している。マスクＭはその中心(光軸に一致している)から直径方向等距離のところに一対のアパチャーＭ1,Ｍ2を備えている。第１アパチャーＭ1は参照光束を形成するための絞りであり、第２アパチャーＭ2は試料光束を形成するための絞りである。つまり、コリメータレンズＬ2で形成される、該レンズ径に対応する平行光束は、各アパチャーＭ1,Ｍ2により、小さな２つの分割平行光束に分割されるのである。

【００３２】

マスクＭの直前にはシャッターＳを配置している。このシャッターの正面図を同図５に示している。このシャッターは、回転中心Ｓ3に対しての直径方向反対側非対称位置に、第１、第２開口Ｓ1,Ｓ2を有している。図は、マスクの第１アパチャーＭ1とシャッターの第１開口Ｓ1とが一致する一方、マスクの第２アパチャーＭ2がシャッターで閉じられた状態を示している。シャッターの第２開口Ｓ2がマスクの第２アパチャーＭ2に一致したときは、第２アパチャーＭ2からの光束が前方に送られる一方、第１アパチャーＭ1はシャッターで閉じられる。

【００３３】

シャッターＳの前方の測定エリアにはセルＣを配置している。このセルは、参照セルＣ1と試料セルＣ2とを１つのセルハウジングで一体に形成したものであって、その中心(光軸と一致している)の片側に参照セルＣ1を構成し、その他側に試料セルＣ2を構成している。各セルＣ1,Ｃ2を構成するチャンバーは互いに連通し、両チャンバー内には同一の試料(

液)が導入されるようにしている。参照セルＣ1のセル長はｂ1、試料セルＣ2のセル長はｂ2であり、後者は前者より十分大きな寸法に構成している。マスクの第１アパチャーＭ1を通過した参照光束は参照セルＣ1を透過する一方、マスクの第２アパチャーＭ2を通過した試料光束は試料セルＣ2を透過する。

【００３４】

セルＣの前方には前記結像レンズＬ3を配置し、その前方焦点距離ｆの位置には前記受光器Ｒを配置している。従って、それぞれ平行光束である参照光束および試料光束は、受光器Ｒ上に結像する。

【００３５】

図１に図解した従来例と比較すれば、本実施形態では、コリメータレンズＬ2で平行光束とする前に参照光束と試料光束とに分割するのではなく、コリメータレンズで平行光束とした後に参照光束と試料光束とに分割している点に大きな特徴があることが分かる。この構成の作用について図３および図４に従って詳細に以下説明する。

【００３６】

説明の最初に、ランバートベールの法則により導かれる測定光と濃度との関係を説明する。その関係は次式(1),(2),(3)のように表される。

【００３７】

Ib＝I1×exp(-a × b1× c) × exp(-an × bn) × γ --- (1)

Is＝I2×exp(-a × b2× c) × exp(-an × bn) × γ --- (2)

上式において、

I, I_1, I_2 --- 光源が発する光量

Ib --- 参照セル透過後に受光器が受光する光量

Is --- 試料セル透過後に受光器が受光する光量

a --- 吸光係数

b --- セル長(セル厚み)

c --- 濃度

an --- 測定光学系における測定成分以外の物質の吸光係数(例えば、セル,フィルターやレンズの材質の吸光係数、それらに付着する汚れの吸光係数)

bn --- 測定光学系における測定成分以外の物質の厚み

γ --- 検出強度の変動(受光器の感度変化や光量変化)

上式(1),(2)より、濃度 c は次式で求められる。

【００３８】

c＝ - ln ((Is / Ib) × (I1 /I2)) / (a × (b2 - b1)) --- (3)

図４(I),(II)は、光源の各点から発せられてマスクＭのアパチャーＭ1,Ｍ2に入射する光束の立体角の変動、つまり光線束(単位光線の束)の変動、を示している。(I),(II)はフィラメントＯ1の一端Ｏ3が光軸線上にある状態を示している。(I)はフィラメント端Ｏ3からの光束の立体角を図解し、(II)はフィラメント端Ｏ4からの光束の立体角を図解している。なお、図４は、図２および図３と比較において、結像レンズＬ１、干渉フィルタＦ１、およびコリメータレンズＬ2を省略している。(I)に示すように、光軸上の発光点Ｏ3から発する光束Ｅ1(アパチャーＭ1に入射する光束)とＥ2（アパチャーＭ2に入射する光束）の各立体角β1とβ2は互いに等しい。一方、(II)に示すように、光軸から離れた発光点Ｏ4から発する光束Ｅ3とＥ4の各立体角β1とβ2とは当然に異なることになる。光源のフィラメントはこのような位置を異にする発光点の集合と考えることができるので、結局、図２について考えると、参照光束と試料光束とは光強度等の点において厳密には一致しないことになる。つまり、上記 I1 と I2 とは必ずしも一致しないことを意味している。

【００３９】

ところで、本実施形態によれば、一定の面積を有する光源Ｏの測定光を先ず光学フィルターの干渉フィルター本体Ｆ1に結像し、次に干渉フィルター本体からの拡散光をコリメータレンズＬ2で平行光にし、その後で、その平行光を２つの分割平行光束に分割しているので、光源の各発光点から発する光は干渉フィルターＦ1の同一点を透過して測定空間

に至ることになる。これを、図１に対応した図３に従ってさらに詳細に説明する。なお、３図は、結像レンズＬ１、光学フィルターおよびシャッターを省略して示しているが、実際には図示の光源フィラメントが干渉フィルター上に重なっていると考えると良い。図３(I)では、図１（Ｉ）の場合と同様に、一定の面積を有するフィラメントＯ２の中心と、２つのアパチャーM1,M2の対称中心点とがともに光軸Ｐ上にある。この構成において、フィラメント中心Ｏ2の点から発せられた測定光は、(干渉フィルターを透過して)マスクアパチャーM1,M2により絞られかつコリメータレンズＬ２を透過して、光軸対称の分割平行光束Ｂ1,Ｂ2となる。つまり、セルＣのある測定空間では、光束Ｂ1,Ｂ2は同質の測定光であるということができる。一方、フィラメント端Ｏ3から発せられた測定光は同様にして分割平行光束Ｄ1,Ｄ2となる。そして、この場合は、図１(I)の場合と異なり、光束Ｄ1,Ｄ2は光束Ｂ1,Ｂ2と重なって、光軸対称になる。つまり、光源に各発光点Ｏ2,Ｏ3からの光は２つの分割平行光束内に均一に含まれるのである。さらに、同様にして干渉フィルタの透過位置の差によって生じる分光特性の違いも２つの分割平行光束内に均一に含まれることがわかる。

【００４０】

さらに、光源自体が交換されてフィラメントの位置が変動しても同様のことが言える。図１(II)に対応する図３(II)では、フィラメント位置が、図３(I)の状態から変動した状態を示している。図３(II)では、フィラメント端Ｏ4が光軸中心に位置する場合を示している。この場合、他端側のフィラメント端Ｏ3は光軸中心より大きく変位するが、各発光点Ｏ3,Ｏ4からの光は、コリメータレンズで平行光にされるため、発光点Ｏ4からの光束Ｄ1,Ｄ2はそれぞれ発光点Ｏ3からの光束Ｂ1,Ｂ2と一致し、図３(I)の場合と同様に、各発光点Ｏ3,Ｏ4からの光は２つの分割平行光束内に均一に含まれることになる。

【００４１】

そうすれば、微少開口のアパチャーを有するマスクを想定し、光源の各発光点から発する光束について単位光束ΔＩなるものを定義すると、その吸光量は各分割光路で濃度に対して一義的に決定される。I1とI2は単位光束ΔＩがその光学系構成上何倍(何束)受光器に到達したかということの結果に他ならないから、その結果を単位光束あたりに正規化して濃度を求めてやれば、I1とI2が結果的にどう変わろうと測定値から濃度を一義的に求めることができるのである。

【００４２】

次に、I1とI2の測定値から単位光束ΔＩに相当する光量で濃度を求める具体的操作について説明する。

【００４３】

先ず、この光学的濃度測定装置を使用する最初の時点から説明すると、その最初は当然にブランク校正が必要である。したがって、濃度０の純水を測定セルＣ(参照セルＣ1と試料セルＣ2)に充填し、Ib0 / Is0 を測定する。測定者には単位光束ΔＩの透過強度は直接知ることはできない。しかし、I1＝単位光束ΔＩ × α、I2＝ΔＩ × βと考えることができるので、I1/I2 は単位光束に換算すると、I1＝(α / β) × I2 を得る。そうすれば、前記式 (3) は次のように置き換えることができる。

【００４４】

c＝ - ln ((Is / Ib) × (α / β)) / (a × (b2 - b1)) ---(3')

そこで、c ＝ 0 となる Ib0, Is0 の測定値を(3')に代入して、K＝α／βを求め、K が一定であるとして、K を含んだ検量線を作ることができる。つまりこれは、基準単位光束ΔＩの各光路透過量ΔI1,ΔI2をそれぞれα倍、β倍した光量の比から検量線を作成したことになり、濃度は透過光量 I1 と I2 の比から一義的に決定される。

【００４５】

さて次に、光源を交換し、そのため２つの光路すなわち分割平行光束の透過光量が各々変化した場合について考えてみる。このとき、新たな透過光束 I1', I2' が、I1'＝α'×ΔＩ, I2'＝β'× ΔＩ になったとする。この場合、測定信号強度 Ib', Is' をそのまま上記式(3')に適用するならば、その測定値は真値と異なる。例えば、純水を測定しても濃

度０にはならず、これと異なる値の濃度が算出されることになる。
【００４６】
ところで、I1 と I1' とが異なる値となる理由は、透過光束量が異なることにあるのであって、単位光束の受ける吸光特性、つまり、I1/α と、I1'/α'の透過光量は同じである。したがって、そこで、この状態で新たに、純水透過光量 Ib0', Is0' を測定し、前式(1),(2),(3')に代入すると次式が得られる。
【００４７】
Ib0'＝ΔI × α' × exp(-a × b1 × c) × exp(-an × bn) × γ
ただし、c＝0
Is0'＝ΔI × β' × exp(-a × b2 × c) × exp(-an × bn) × γ
ただし、c＝0
c＝ - ln ((Is0' / Ib0') × (α' / β')) / (a × (b2 -b1))
そして、上式から α'/β' が得られる。この状態での K を K≡α'/β'と修正すれば、ここで検量線を新たに作り直すことなく、先回作成した K を含んだ検量線を用いて濃度を求めることができる。つまり、光源を交換しても、その時点で純水校正さえ行えば、測定に影響を及ぼさないようにできることを意味している。これは、従来のダブルビーム光学系タイプの測定装置の重大な欠点を克服できることである。
【００４８】
さて、次に、セルＣについてさらに言及する。前記したように、本実施形態によれば、同一のセルハウジング内に、同一の試料を入れるタイプのセルを使用しているので、参照チャンバーおよび試料チャンバーに入れられる試料の濃度は当然同一である。問題は、参照セルのセル長と試料セルのセル長が異なることによる光の屈折率の相違に原因して生じる、受光器への結像のズレである。光路中の屈折率の差は光線の屈折量の差となり、結果的に受光器上で光線の到達する位置に相違を生じる。受光器の検出感度およびその変動には、実際には無視できない場所ムラがあるので、それが、１つの測定精度の阻害要因となる。ただし、この問題の大半は、セルを平行光路中に置くことで軽減されるのであるが、それでもこのズレは本実施例において、１０ｍｍのセル長差で、測定波長１．５μｍ対しては０．２ｍｍ程度にもなる。従って、実際に参照光路と測定光路とで受光器上に集光されるスポットの場所が異なり、高精度を要求する測定用途では長期的な参照精度が満足されない。これは、光学系のレンズＯは透過光の収差を生じ、厳密には、コリメータレンズＬ2を透過した光には平行でない成分を含んでいるためである。この収差は汎用レンズを使用する限りは回避できない現象である。そこで、図６に示したセルの変形例を提供する。
【００４９】
図６(III)は平面図であって、図２のセルの図法に対応している。(I)はその側面図、(II)はその正面図である。このセルＣは、セルハウジングの上下に試料供給口Ｃ3と試料排出口Ｃ4とを備えている。セルハウジング内には試料(液)と同一又は近似する光屈折率を有する屈折率調整ブロックＡを挿入している。つまり、参照セルＣ1のセル長はｂ1、試料セルＣ2のセル長はｂ2であるが、ハウジングの厚みは両者同一であり、＜セル長ｂ２ － セル長ｂ1＞がブロックＡの厚みになっている。したがって、参照セルを透過した光束も試料セルを透過した光束も、セルを通過したときに受ける光の屈折は略同一である。
【００５０】
通常の液体試料(例えば半導体洗浄液)は、ほとんどが水(光屈折率：1.32)であるから、これに近い物質としては、石英ガラス(光屈折率：1.45)を選ぶことができる。また、他の例としては、試料が食料油(光屈折率：1.52)であれば、ＢＫ７ガラス(光屈折率：1.51)が適切である。尤も、これらのブロックは、試料の濃度の対象成分と同一の吸光特性を持たないことが前提条件である。上記石英ガラスを付加することで、先の実施例の０．２ｍｍの結像ズレは具体的に０．０５ｍｍ以下に低減され、実用上の問題は解消される。
【００５１】
なお、簡便なセル構成としては、上記参照セルＣ１に代えて、図７（I）に示すような石英ガラスブロックＣ'とするか、又は、図７（II）に示すように、雰囲気空気Ｃ″自体と

することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　ダブルビーム光学系タイプの従来装置の要部説明図である。

【図２】　本発明の１実施形態に係る光学的濃度測定装置の光学系を示す説明図である。

【図３】　図２の装置の作動説明図である。シャッターおよびコリメータレンズは省略して示している。

【図４】　光源からの光束の立体角を説明する説明図である。

【図５】　光学マスクおよびシャッターの正面図である。

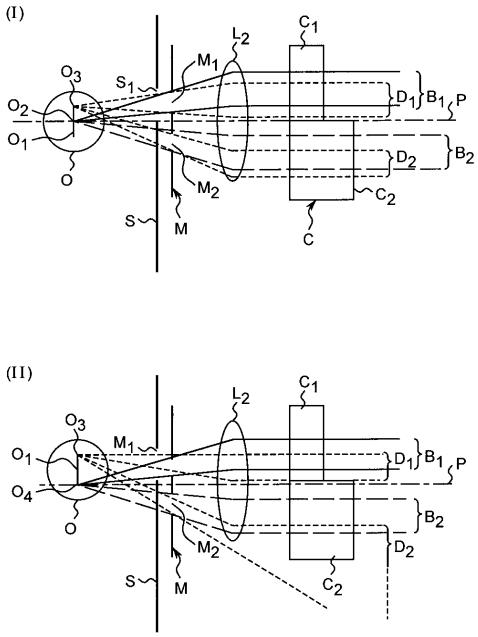
【図６】　図２の装置で用いられるセルの変形例を示す図である。

【図７】　（I），（II）はそれぞれ図２の装置で用いられるセルの他の変形例を示す要部図である。

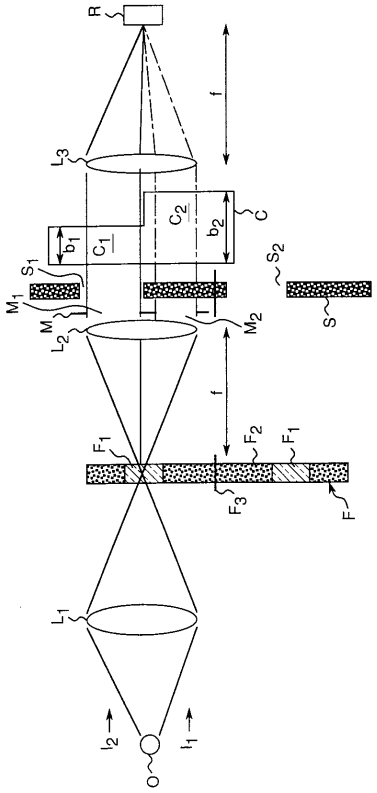
【符号の説明】

Ａ　屈折率調整ブロック
Ｂ　光束
Ｃ　セル
Ｃ1　参照セル
Ｃ2　試料セル
Ｃ3　供給口
Ｃ4　排出口
Ｃ′　ガラスブロック
Ｃ″　空気
Ｄ　光束
Ｆ　光学フィルター回転ディスク
Ｆ1　干渉フィルター本体
Ｆ2　回転板
Ｆ3　回転軸
Ｌ　レンズ
Ｌ1　第１結像レンズ
Ｌ2　コリメータレンズ
Ｌ3　第２結像レンズ
Ｍ　光学マスク
Ｍ1　アパチャー
Ｍ2　アパチャー
Ｏ　光源
Ｏ1　フィラメント
Ｏ2　フィラメント中心
Ｏ3　フィラメント端
Ｐ　光軸
Ｒ　受光器
Ｓ　シャッター
Ｓ1　開口
Ｓ2　開口
Ｓ3　回転中心

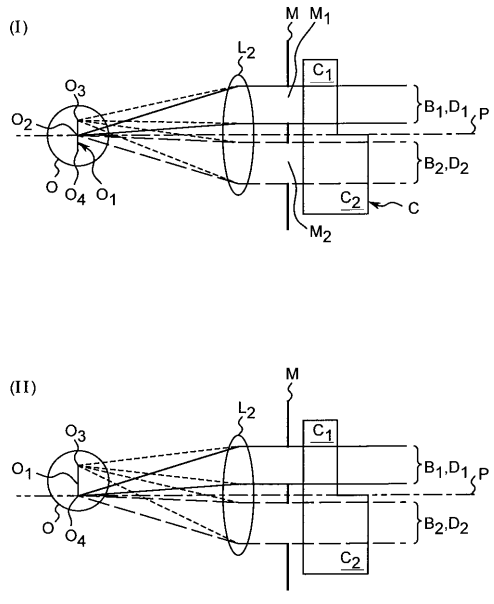
【図１】


(I)
O3
O2
O1
O
S1
M1
L2
C1
D1
B1
P
B2
D2
M2
C2
S
M
C
(II)
O3
O1
O4
O
M1
L2
C1
D1
B1
P
B2
D2
M2
S
M
C2

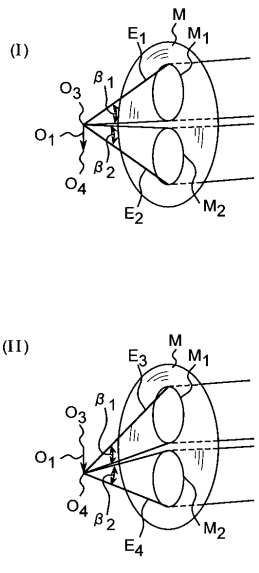
【図２】


R
f
L3
C2
C
b2
b1
C1
S1
S2
M1
M
M2
S
L2
f
F1
F2
F1
F3
F
L1
I2
I1
O

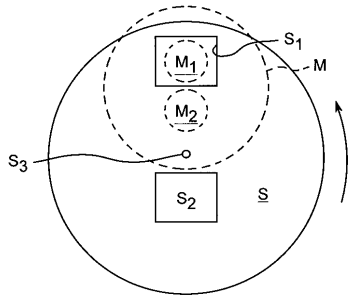
【図３】


(I)
M
M1
L2
C1
O3
O2
O
O4
O1
B1,D1
P
B2,D2
C2
C
M2
(II)
M
L2
C1
O3
O1
O
O4
B1,D1
P
B2,D2
C2

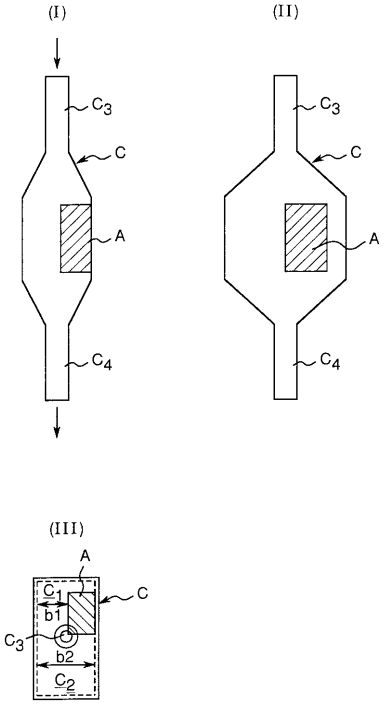
【図４】


(I)
M
E1
M1
O3
β1
O1
O4
β2
E2
M2
(II)
M
E3
M1
O3
β1
O1
O4
β2
E4
M2

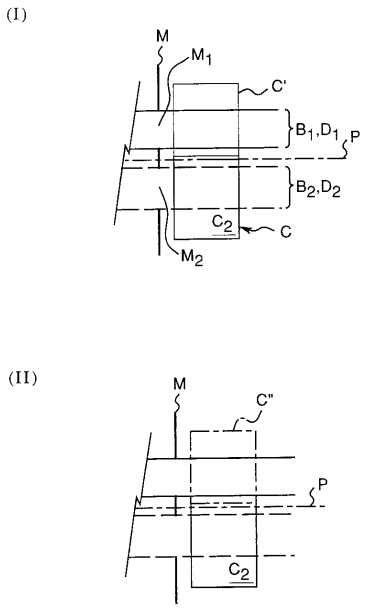
【図５】


S1
M1
M
M2
S3
S2
S

【図６】


(I)
(II)
C3
C
A
C4
(III)
A
C1
b1
C
C3
b2
C2

【図７】


(I)
M
M1
C'
B1,D1
P
B2,D2
C2
C
M2
(II)
M
C"
P
C2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５３－１１２７８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０９９７７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０６１３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３０８０２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０１８８２３（ＪＰ，Ａ）
実開昭６３－０６７８５２（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N21/00-21/61
PATOLIS