

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3679409号

(P3679409)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 N 21/45

GO 1 N 21/45

A

GO 1 J 9/02

GO 1 J 9/02

GO 1 N 30/74

GO 1 N 30/74

Z

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-510771	(73) 特許権者	アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(86) (22) 出願日	平成5年10月27日(1993.10.27)		フランス国 92500 リュエイユ マ ルメゾン アブニユ ド ボワブレオ 1 エ4
(65) 公表番号	特表平7-503324	(73) 特許権者	クユアール フランソワ
(43) 公表日	平成7年4月6日(1995.4.6)		フランス国 56860 セネ ル デュ ベド 1
(86) 国際出願番号	PCT/FR1993/001054	(74) 代理人	弁理士 金田 暢之
(87) 国際公開番号	W01994/010552	(74) 代理人	弁理士 伊藤 克博
(87) 国際公開日	平成6年5月11日(1994.5.11)		
審査請求日	平成12年10月27日(2000.10.27)		
(31) 優先権主張番号	92/12946		
(32) 優先日	平成4年10月28日(1992.10.28)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 差動屈折率測定の方法および装置と関連使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の基準媒体と第2のテスト媒体との屈折率の差を測定する方法であって、
 コヒーレントな光のビームを発生する第1のステップと、
 基準信号に反応してコヒーレントな光のビームを変調して、修飾された偏光成分を含む変
 調したコヒーレントな光のビームを発生する第2のステップと、
 変調したコヒーレントな光のビームを、空間的に分離された第1と第2のコヒーレントな
 光のビームに分割する第3のステップと、
 第1の光のビームが位相変調される第4のステップと、
 位相変調したコヒーレントな光のビームを第1の基準媒体中を通過させ、第2のコヒーレ
 ントな光のビームを第2のテスト媒体中を通過させる第5のステップと、
 位相変調したコヒーレントな光のビームと第2のコヒーレントな光のビームとを組合わせ
 て、縞を有する干渉図形を発生する第6のステップと、
 干渉図形の縞の空間的な変位を表す時間変動信号を発生する第7のステップと、
 基準信号と時間変動信号との位相比較に反応して第1の基準媒体と第2のテスト媒体との
 屈折率の差を測定する第8のステップとを有する方法。

【請求項 2】

第2のステップにおいて、印加される時間変動変調信号を用いて制御されるポッケルス・
 セルを使って、変調したコヒーレントな光のビームが生成される、請求項(1)に記載の
 方法。

【請求項 3】

第 7 のステップにおいて、干渉図形の縞の動きの検知が干渉図形の縞の変位の振幅と方向とを検知する、請求項 (1) 又は (2) に記載の方法。

【請求項 4】

第 2 のテスト媒体の屈折率は、静的な光の拡散装置を較正するために、溶質濃度の関数として測定される、請求項 (1) から (3) のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

コヒーレントな光のビームを放射するコヒーレントな光の光源と、
コヒーレントな光のビームに光学的に結合されて、第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームに分割するための光分割器と、

10

第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームに光学的に結合されて、第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームを互いに平行に出力するための第 1 の光システムと、

第 1 のコヒーレントな光のビームに横断される基準の液体を収容する第 1 のコヒーレントな光のビームの中に配置される第 1 の容器と、

第 2 のコヒーレントな光のビームに横断されるテストすべき液体を収容する第 2 のコヒーレントな光のビームの中に配置される第 2 の容器と、

平行な第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームに光学的に結合されて、平行な第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームを組合わせて、干渉図形を生成するための第 2 の光システムと、

干渉図形と光学的に結合されて、干渉図形の縞の時間変動を表す時間変動信号を生成するための光検知器と、

20

第 1 の複屈折性光媒体に印加される時間変動基準変調信号に従って、コヒーレントな光のビームの偏光成分を修飾するために、光分割器の上流でコヒーレントな光のビームの中におかれている、第 1 の複屈折性光媒体と、

第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームのうちの少なくとも 1 つ又は干渉図形に光学的に結合されて、時間変動信号を生成するための第 2 の複屈折性光媒体と、

基準変調信号及び時間変動信号に結合されて、時間変動基準変調信号と時間変動信号との間の相対位相差を検知して、相対位相差を処理して基準の液体とテストすべき液体との間の相対的な屈折率の差を決定するための解析システムとから構成される液体クロマトグラフィーに使用される差動屈折計。

30

【請求項 6】

前記第 1 の複屈折性光媒体がポッケルス・セルである、請求項 (5) に記載の差動屈折計。

【請求項 7】

前記第 2 の光システムがレンズを有する、請求項 (5) 又は (6) に記載の差動屈折計。

【請求項 8】

前記第 2 の複屈折性光媒体が前記光分割器から下流で第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームのうちの 1 つの中におかれている、請求項 (5) から (7) までの何れか 1 項に記載の差動屈折計。

【請求項 9】

40

前記第 2 の光システムが収斂レンズと光ファイバとを有し、該光ファイバは、前記収斂レンズの焦点に位置し、差動屈折計の光軸に垂直な第 1 の端の表面を有し、前記光ファイバの第 2 の端の表面が前記光検知器に結合されている、請求項 (5) から (8) までの何れか 1 項に記載の差動屈折計。

【請求項 10】

第 1 と第 2 のコヒーレントな光のビームをそれぞれ第 1 と第 2 の容器の中で反射する反射素子と、

第 1 の複屈折性光媒体と光分割器との間に配置され、第 1 の複屈折性光媒体により修飾された偏光成分を有するコヒーレントな光のビームを第 1 の方向に透過させ、時間変動する縞を有する干渉図形を第 3 の方向に反射させて第 2 の光システムから半透過型反射鏡へ第

50

3の方向に透過させる半透過型反射鏡とを更に有し、
第1の光システムと第2の光システムは単一の光システムであり、第2の複屈折性光媒体は、半透過型反射鏡と光検知器との間の第3の方向に延伸する差動屈折計の光軸の中に配置される、請求項(5)に記載の差動屈折計。

【請求項11】

コヒーレントな光の光源が単色光のレーザーである、請求項(5)から(10)までの何れか1項に記載の差動屈折計。

【請求項12】

請求項(5)から(11)までの何れか1項に記載の差動屈折計を高性能液体クロマトグラフィーに用いる使用方法。

10

【請求項13】

請求項(5)から(11)までの何れか1項に記載の差動屈折計を、ゲルの浸透によるクロマトグラフィーに用いる使用方法。

【請求項14】

請求項(5)から(11)までの何れか1項に記載の差動屈折計を、静的光拡散装置を校正するために溶質濃度の関数としての溶液の屈折率の変化を測定することに使用する使用方法。

【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は屈折率によって液体の組成を決定することから成る、高性能液体クロマトグラフィーの分野に関するもので、更にその他の分野にも応用することができる。

20

本発明は2つの媒体に光を透過させて、その2つの媒体の屈折率の差を測定する方法に関するものである。

更に詳しくは、本発明の目的は位相変調による干渉縞のずれによる差動屈折計である。

本発明を用いることによって、HPLCとして知られる高性能液体クロマトグラフィーの改善が可能である。(註：HPLCはhigh performance liquid chromatographyの略)

発明の背景

今日この分野で使用されている検知器の大半は光度計と、屈折計とであり、更に特別の応用に対しては電気化学的、導電計的又はその他の検知器も稀に使われる。

光度計は高い感度と大きな安定度をもつという利点がある。光度計は測定すべき溶出液が190から700nmの間の波長の光を吸収するような場合には使用することができる。しかし光度計には大きな欠点がある：即ちそれは普遍的な装置でなく、又単独の分析において異なる波長の光で吸収したり、実際的には吸収しないような液体もあることである。このことは特に予備的なクロマトグラフィーにおいて不純物を気付かずに見逃すという欠点になる。

30

更に予備的なクロマトグラフィーの場合、光度計は2のオーダーの光学的濃度(色を吸収する度合)あたりで急速に飽和する。

容器の中の光の通路の長さを例えば10に分割することによって、この欠点を減殺することができるが、そうすると感度が失われる。

屈折計については、その主な利点は実用的には普遍的であることである。現在製造されている装置の大半は二重プリズム回折容器を通る光ビームのずれによる屈折計である。これらの屈折計では光源からの光は、隔膜(収斂レンズの場合が多い)と、装置の光学的ゼロを調整する、即ち2つの光検知器を照らす光の強度をバランスさせるための平行な面をもつ回転するガラスストリップと、基準液体と、解析すべき液体のそれぞれのための2つのプリズム状容器とを通った後で、2つの光検知器に投射される。

40

解析すべき液体の屈折率が異なる時は、2つのプリズム状容器を通る光ビームは、その中の溶液の屈折率の違いによって、又その符号によって相互に異なる方向に曲がる。しかしながら、特に予備的なクロマトグラフィーにおいては、2つのうちの片方の溶液が高い濃度の時があり、即ち溶出液の勾配が生じたりすると、屈折率の変化がビームを装置の飽和点の方にまで曲げることがあり得る。即ち曲げられた光ビームの片方が2つの光セルのうち

50

の一方だけを照らすということになる。このように色相列が中断されると、普通のベースで生じる幾つかのピークはもはや識別できなくなる。

光度計の場合のように、光の曲り方を減らすことによってこの欠点を減殺することができるが、そうするとここでも感度の低下という犠牲を伴う。飽和を避けることはできるが小さなピーク、即ち不純性によるものは、もはやこの予備的クロマトグラフィーでは識別できなくなる。

どのような努力を払っても溶出液勾配によって生じる問題点につき当たってしまう。

単色光源を使って、その光ビームを分割して2つの容器を平行に透過するようにし、1つの容器には基準の液体を、他方の容器には解析すべき液体を入れておき、2つのビームが透過後、集められて1つの光検知器を照射するような屈折計システムも提案されている。2つの溶液の屈折率の相違の関数としての光通路長の違いによって回折が起きる。光の強さに従う屈折率の差を示す正弦波形がゼロの近傍ではリニアで、然るべき感度をもつと考えてよいが、飽和の問題と、勾配の使用の問題とは解決されず、前の例のように、飽和は感度の犠牲の上で避けられない。

フランス特許FR-2, 596, 526号は屈折計の検知器の一例として、基準および測定溶液が干渉計の中で互いに独立しているが、同じ光源からの光を供給されるものを説明している。

この従来技術では光の検知は2つの独立の光検知器によって行われていて、それぞれが基準溶液又は空気と、測定溶液との間の屈折率の差の正弦波関数である光の強さを受光する。従って、各々の検知器としての光度計を別々に較正することが必要である。

この光システムは同一光源から来る光ビームの一部を反射する鏡を振動させるための圧電素子を含んでいる。しかしながら圧電素子は時に（特に温度上昇に関係して）或る測定ぶれを生じる。その上圧電素子によって鏡の動きを設定することは周波数および／又は振幅の制限をうけるので、測定の範囲を狭くし、測定の確度を低下する。

フランス特許2, 254, 996号、特許出願DT 2518197号、又は米国特許US-4, 289, 403号等によって、干渉図形の場所においた光検知器によって捕えた信号と干渉計のビームの片方のみに加えられた変調信号との間で記録される位相偏移を測定することによって光の通路の測定を導き出すことができることは周知である。この光通路の測定は一定の測定距離で行う場合、一定の屈折率に対する屈折率の差を与えるものであり、屈折率が既知の場合は測定距離の決定を可能とする。

これらの先行例は干渉計装置が安定であり、できるだけコンパクトであって、各ビームがとる通路については対称的であることを一致して必要とする。

米国特許US-4, 289, 403号は、その発明が結果としての変調に多少の非直線性があっても2つの光ビームの各々に対する光通路の差を最少にする新しい変調器に関するものなので、これについての観察を詳しく説明している。

ドイツの明細書2, 518, 197号では変調器に補償を加えて、位相偏移の幅を広げている。このシステムは物理量の変動によって生じる位相偏移の解析に素早く対応する。しかし、変調器に加える補償は、例えばポッケルス・セルに対する高い電圧の場合、 $2 \times 180^\circ$ （約4 λ ）を越える位相偏移に対してはリニアでないこと、およびこの値より高い補償は、変調器を損傷してしまうことが示されている。装置の動作範囲はこのように制限される。

以上から、クロマトグラフィーに携わる人達の要求に応えることのできる動作範囲の広いシステムを提案することが必要である。

特に波長で示す屈折率の差が λ の数十倍を越すことが屢々ある、溶出液勾配の場合にこれを満足することが必要である。

更に上述のすべての先行例において2つの光検知器を使う必要があったが、その場合その各々が完全に同じでなければならず、個々に較正することが必要となり、又使用波長についての吸収システムの測定が不可能である。

発明の要約

本発明の目的は、上述の先行例の欠点を解消させるために、単一の光検知器を含む簡単な

10

20

30

40

50

設計のシステムを提案することである。

本発明は特に予備的クロマトグラフィーにおける感度と飽和の要求を両立させ得るものであり、解析的クロマトグラフィーにおいても予備的クロマトグラフィーにおいても、溶出液勾配を使用できるようにするものである。

本発明ではこれを可能とするために干渉差動屈折計を用いる。そこに使われる基準および測定する溶液用の容器は互いに独立に、単一の光源（例えばレーザーのような）からの光を受けて、一つの干渉図形を生成する。

更に本発明はポッケルス・セルのような当業者にとって周知の変調器を干渉計システムのレイアウトの中に適当に配置することによって、2つの光ビームが正確に同じ光の道をたどることを可能にする。この特性は、本発明では生成された光ビームが2つのビームに分離される前に、その特定の通路の中に変調器を配置することによって得られる。

その上周知の変調器を使うことによって、例えば米国特許US-4,289,403号で開示されているような新しい設計の変調器を使用することから生じる非線型性の問題を避けることができる。

また本発明の屈折計は測定のずれをもたらしこともなく、却って生成される干渉に高い安定性を与える。機械的な制約もなく、運動する部品もないので測定確度が向上している。最後に本発明の素子の性能とその組合わせによって、測定範囲は殆ど無制限に近い、非常に広いものとなっている。

このような効果のために、本発明の干渉差動屈折計では、2つの容器の各々が同じ干渉システムの中で役割を分担する。光検知は干渉計によって生じる1つの干渉図形の中に配置される単一の検知器で行われる。

以後の説明において、「干渉図形」という術語は空間的に同じ点で組合わされた2つの光ビームが正弦波状の明暗のコントラストのプロフィールを生じる場合と、1つのビームに組合わされた2つのビームが固定の色干渉システムを与える場合とを指す。どの場合にも、干渉図形（正弦波状明暗プロフィール）の変位又は2つのビームを組合わせることから結果するビームの偏光状態（固定の色干渉）を解析することによって、各々の容器を通るビームによる屈折率の差を表わす信号が得られる。

その上、基準側通路の光学的処理は変調周波数 F_m で変調されているので、関連する光検知器は、位相が空間的な位置に比例する、周波数 F_m の正弦波関数である照度を受ける。照度はまた基準と測定用の溶液の容器の間の屈折率の差によっている。

より詳しくは、このようなシステムでは、光検知器が定常状態であって、それは F_m に等しい周波数をもち、基準容器と測定される容器との間の屈折率の差によって変化する位相をもつ正弦波的变化の照度をうける。それ故光検知器から来る信号と定常的な基準との間の位相測定が可能ならば、2つの容器の間の屈折率の差を測定することが可能である。屈折率は非常に大きく変化しても構わない。

本発明はこのように高性能液体クロマトグラフィーにおいて求められる広い測定範囲と最大感度という問題を解決する。

本発明は2つの媒体のそれぞれを光ビームが透過し、そのビームが干渉図形を形成して、その変化を測定することによって、2つの媒体の屈折率の差を測定する方法に関する。

本発明によれば、ビームFの1つの偏光成分が修飾され、干渉図形の縞のずれを得るために、ビームFの偏光成分のうちの少なくとも1つに位相変調を施し、これによって2つの媒体（ C_r , C_m ）の屈折率の相対的な差を定量化できる。

本発明によれば「干渉図形」の縞の変位を検知するために1つの手段のみを使用し、該手段は干渉図形の縞の変位の振幅と方向とを検知する。

ポッケルス・セルを位相を変調するのに使用する。

本発明の目的はまた高性能液体クロマトグラフィーに使用できる差動屈折計であって、次の要素を含む：

- ビームFを放射するコヒーレントな光の光源、
- 該光源から来るビームFの偏光を分割するための光分割器、
- 光分割器から来る2つのコヒーレントなビームを平行にするための第1の光システム、

— 1つ（C r）が基準液体を収容し、他方（C m）が測定すべき液体を収容し、その各々が第1の光システムから来る2つのビームのうちのそれぞれ1つに透過される、2つの容器（C r, C m）、

— その容器を透過してくる2つのビーム I、IIのそれぞれを組合わせて、干渉図形を生成させる光セット、および

— その干渉図形に関連する光検知器。

本発明によれば、屈折計は更に光源からのビーム F の途中の光分割器より上流におかれる第1の複屈折性光媒体を含み、そのビーム F の偏光成分のうちの1つを修飾するようにしていて、更に

— 上記干渉図形の位置より上流に置かれ、分割器から来るビームの一方の途中におかれることが好ましい、第2の複屈折性光媒体と、

— 第1の複屈折性光媒体（2）に加えられる偏光成分のうちの1つの位相を変調するための電子システム（11-18）とが含まれ、その電子システムは第1の複屈折性光媒体（2）に加えられた変調信号 R と光検知器（9）の端子で測定された信号 S との間の相対瞬時位相の解析を行うことを可能とするものであって、これによって基準容器 C r と測定されるべき容器 C m との屈折率の相対的な差を定量化するものであり、更に

— その電子システムから来るデータを処理するためのコンピュータ・システムも含まれる。

第1の複屈折性光媒体（2）はポッケルス・セルであることが好ましい。

本発明の実施例によれば、上記容器から来るビーム I と II の各々を組合わせる光セットは干渉図形をその焦点の位置に生成するためのレンズを含んでいる。

光検知器は光ファイバを含むことが有利で、その一方の端は収斂レンズの焦点の位置に配置されていて、光度を受けるその端部の表面は屈折計の光軸に垂直であり、光ファイバの他方の端は光検知器に接続されているものでもよい。

本発明の別の実施例によれば、ビーム I と II の各々を組合わせる光セットは第2の複屈折性光媒体と、ビームの向きを変えるためのブレードとを含む。

この光セットはまた前記容器（C r, C m）のうちの1つを透過して来た2つのビーム I と II の各々を反射し、それらを第1の光システム、光分割器、前記ブレード、および第2の複屈折性光媒体の方へ向かわせる、反射素子を含んでいるものでもよい。

以下に付属する図面を参照しながら実施例について、本発明の特徴と利点を説明するが、これは本発明を制限するものではなく、例として示すものである。

発明を実施するための最良の実施形態

実施例 1

第1図は本発明の主要構成要素を示す図であって（レーザー型の）単色光であることが好ましいコヒーレントな光の光源（1）が互いに直交する成分からなる偏光ビーム F を放射する。

本発明によれば、ポッケルス・セル又はその他の周知の複屈折性の光媒体（2）がビーム F の途中に置かれ、ビーム F の位相を遅らせ又は進めて、セルの出力にビーム F 1 を生成する。ビーム F 1 の1つの偏光成分は修飾されている。

後に説明するようにポッケルス・セル（2）は電子システムから来る変調信号 R を受ける。電気的特性が例えば圧電ウェッジに次いで厳密にキャパシティブであるポッケルス・セルを変調器として使うことによって、生成される干渉縞の安定性を高め、測定中の変動を非常に少なくする。

ビーム F 1 は少くとも2つのビーム F 2 および F 3 に分割するために、例えばウォラストンプリズムのような光分割器（3）に入る。F 2 と F 3 とは第1の光システム（4）に送り込まれる。このうち一方のビームは位相変調されており、他方は変調されていない。第1の光システム（4）は例えば複プリズムでも収斂レンズでもよいが、光分割器（3）の出力では平行でなかった2つのビーム F 2 と F 3 とを平行で空間的に離れたものとするためのものである。

第2の複屈折性光媒体（5）（又は遅延ブレード）が、光ビーム（例えば F 2）の偏光を

変えるために光ビーム F 2（又は F 3）の途上におかれることが好ましい。これによって、ビーム F 2 と F 3 とが同じ偏光面となって第 1 の光システム（4）（複プリズムなど）に入る。

複プリズム（4）の出力には同じ偏光状態で、空間的に隔離された 2 つの平行なビーム I、II の各々が容器 C r か C m を通過する。一方の容器 C r には測定すべき成分が入っており、他方の容器 C m には基準の成分が入っている。2 つの容器は実際は 1 つのブロック（又は要素）の中に組込まれていてもよい。

ビーム I と II とはそれぞれの容器を通過した後、この 2 つのビームの像を焦点（7）にもって来るように設けられた収斂レンズ（6）に入る。こうして、この場所に干渉即ち干渉「図形」が生じる。

10

光源（1）から来るビームをその軸 X の回りに回転させることによって、干渉図形を形成する縞のコントラストを最適にすることができる。

焦点（7）の所に位置する干渉検知器は、一端を収斂レンズ（6）の焦点の所におき、干渉縞の 2 つの同質の縞の間の距離よりも小さいか、等しいような半径 R f をもつ光ファイバ（8）を含む。いいかえれば、半径 R f が干渉縞の大きさと同程度の大きさをもつ。

光ファイバ（8）の断面は干渉計の縦軸 X に垂直であることが好ましい。この軸は一般に光源（1）の軸と一致する。光ファイバ（8）のもう一方の端は周知の一定の光の強さの範囲内で動作するリニアな光検知器（9）に結合される。

穴のあいた小球を（7）の位置におき、そこにビームが収斂するようにして、その小球は直接、機械的に光検知器に結合するようにすることも、本発明の範囲に含まれる。

20

後で詳細に説明するようにポッケルス・セル（2）に加えられる変調信号と、光検知器（9）の端子で測定される信号との間の相対的な瞬間位相を解析することによって、基準容器と測定容器との間の相対的な屈折率の差を定量化できる。

実施例 2

本発明のもう一つの実施例を先ず第 2 図に関連して述べる。

この実施例もその機能と目的とに関する限り、前の実施例と同じである。しかしながら、こちらの方が低費用で、高感度である。

前の実施例と相違する点に着目してここに説明する：

ビーム F 1 は変調器（2）を通った後、主軸 X と好ましくは 45° の角度をなす半透明のブレード（7'）に入り、次いで、例えばウォラストン プリズムのような光分割器（3）に入る。ここで少なくとも 2 つのビーム F 2 と F 3 とに分割されて、それぞれが第 1 の光システム（4）に送られる。一方のビームは位相変調されており、他方はされていない。前述したように第 1 の光システム（4）は例えば複プリズム又は収斂レンズであって、光分割器（3）の出力では平行でなかった 2 つのビーム F 2 と F 3 とを平行にし、空間的に隔離させる。

30

こうして複プリズム（4）の出力では、2 つの平行なビーム I と II とが空間的に隔離されて、一方は測定すべき成分を含む容器 C m を、他方は基準の成分を含む容器 C r を通る。この実施例では、ビーム I と II とはそれぞれの容器を通った後、各容器の背面におかれている金属層（6'）によって反射され、複プリズム（4）に戻り、分割器（3）の中で再結合されて、単一のビーム F 4 となり、ブレード（7'）によって、主軸 X と 90° の角度となる方向に反射される。

40

ビーム F 4 は偏光器（5'）を通過し、分割器（3）で再結合された後の位相状態を解析される。ビーム F 4 は次に光検知器（9）に送られる。

光検知器（9）は、電界ベクトルの振幅が偏光器（5'）の「透過」軸上に投じる投影に比例する光度を受ける。

この実施例は第一の実施例と比較して：

－折返し型の干渉計なので、収斂レンズや、受光器の前の光ファイバケーブル乃至スロット システム等がなくてすむ。

－更に、前の方式による干渉像が、折返されて単一の干渉次元となるので受光器（9）の端子における照度の振幅が増大させられる。

50

一容器C_mとC_rのそれぞれを往復で二重に通過するので、同じ容器内の液量で感度が2倍になる。

一更に一般的にいて折返し型であるため、コンパクトであり、それ故振動等に対して非常に安定になる。

以下に説明するように、ポッケルス・セル(2)に加えられる変調信号Rと光検知器(9)の端子で測定される信号との間の相対的な瞬時位相を解析することによって、基準となる溶液と、測定すべき溶液との間の相対的な屈折率の差を定量化することができる。

第3図は位相測定の原理を示す系統図で、この原理は勿論本発明のどの実施例に対しても適用できるものである。

水晶発振器(11)がF_mのN倍に等しい周波数をもつ信号Hを発生する。ここでNは位相測定 10

の解像度に関係する。
信号Hは周波数分割器(12)によって、周波数分割されて、周波数F_mと基準信号Rを生じる。この信号は可逆カウンタ(18)と、ポッケルス・セル(2)とに対して送られる。

この信号はポッケルス・セル(2)に加えられる前に、積分器(13)で積分され、増幅器(14)で増幅されることが好ましい。

一方、光検知器(9)からの信号Sは増幅器(15)で増幅され、周波数(2F_m)の矩形波信号に変換されて、比較器(16)において臨界値と比較される。この信号はその後周波数分割器(17)において2で分割されて、干渉計の測定用矩形波信号Iとなる。

信号Iの立ち上がりが周波数N×F_mで動作している可逆カウンタ(18)のカウントを 20
スタートさせ、一方信号Rの立ち上がりカウンタ(18)に加えられると、カウントの停止のトリガとなる。次にカウンタはゼロにリセットされ、次の信号Iの立ち上がりを待つ。

従ってカウンタ(18)は(ゼロにリセットされる前には)0からNの間の数(k_fi)を示して、これは基準信号Rと光検知器(9)から来る測定された信号Iとの間の相対的な瞬時位相を表わす。

この数k_fiはデータ処理システム(周知のどのマイクロプロセッサμpでもよい)に送られ、1/F_m毎に絶対的な瞬時位相φ_iを計算する。

計算のアルゴリズムの例を第4図に示す。計算値はφ_i=k_i×2π(ラジアン)である。ここでk_iはマイクロプロセッサのレジスタの2つの値k_fiとk_eiの関係から得ら 30
れる分数値である。

こうして絶対的な瞬時位相φ_iが計算され：更にプロセッサにおいて平均値や、臨界値に対する差等が計算される。

マイクロコンピュータに対しては例えば周知の(RS型のような)コンピュータ接続素子を経由して、複数の出力が供給される。アナログ出力も加えられる。

更に容器を通過するビームI、IIの2つの偏光状態において、測定を継続的に行うことができる。第1の測定では第2の複屈折性光媒体(5)をビームF₂の途中におくが、第2の測定ではビームF₃の途中におく。こうして測定溶液中に存在する分子の対掌性を検出することができる。(注：対掌性分子とは重ならない鏡像性をもつ分子)

本発明は、始めに述べたように、例えば吸着や、イオン交換状態で高性能液体クロマトグラフィー 40
に対して使用するのに適している。

本発明による屈折計はその測定範囲が広いので、ゲル浸透性液体クロマトグラフィー列の分析などに用いて非常に有用である。

更に、本発明による屈折計は溶質濃度の関数としての溶液の屈折率の量的測定に、殆ど修飾の手を加えずに、適用することができる。又静的な光の拡散中に得られる結果を使用するために必要な校正測定にも適用できる。

勿論以上に述べた屈折計を、本発明の範囲を逸脱することなしに、違うやり方でおよび又は修正を加えて使用することも、当業者には容易にできることであろう。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の主な構成要素とその相互レイアウトを第1の実施例について示す図であ 50

り、

第2図はもう1つ別の実施例について本発明の主な構成要素とその相互レイアウトを示す図であり、

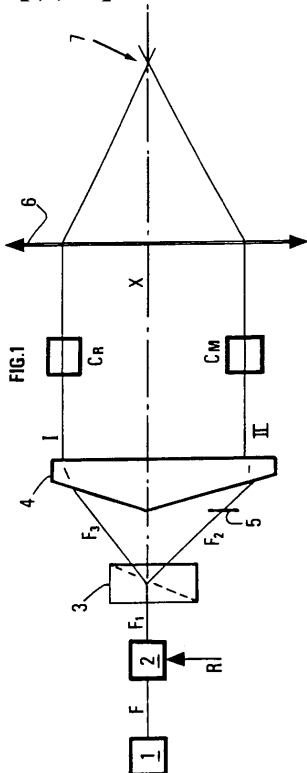
第3図は本発明の電氣的な部分を示す系統図であり、

第4図は処理のアルゴリズムを示すものである。

- 1 : コヒーレント光の光源
- 2 : 第1の複屈折性光媒体 (ポッケルス・セル)
- 3 : 光分割器 (例えばウォラストン プリズム)
- 4 : 第1の光システム (複プリズム又は収斂レンズ)
- 5 : 第2の複屈折性光媒体 (遅延ブレード)
- 5' : 偏光器
- 6 : 収斂レンズ
- 6' : 反射素子
- 7 : (収斂レンズ) の焦点 (焦点の位置に生じる干渉図形)
- 7' : 半透明ブレード (一方向からの光は透過、反射方向の光は反射する)
- 8 : 光ファイバ
- 9 : 光検知器

10

【図1】



【図1A】

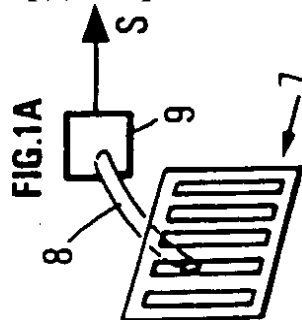


FIG.2

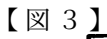
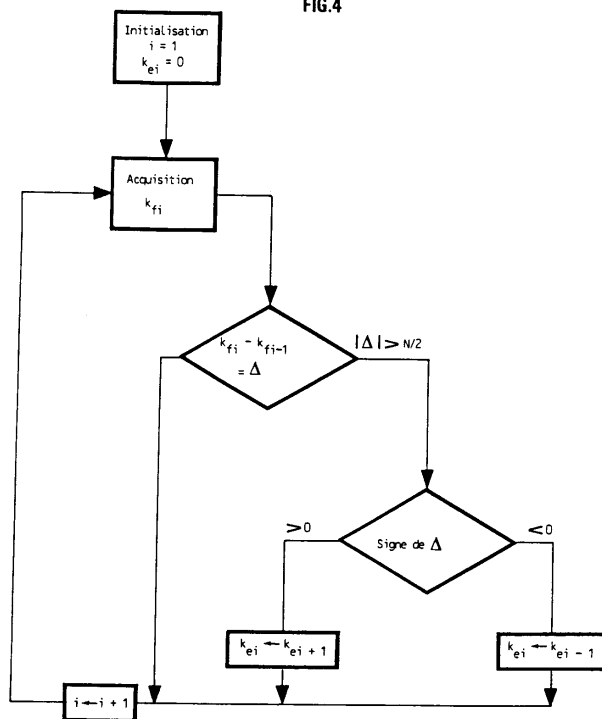


FIG.4



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 フロ ディディエール

フランス国 94600 ショワシィ ル ロワ リュ ア ブロル 18番

(72)発明者 クロード ボデュセル

フランス国 60119 エノンヴィル リュ タロン 8番

(72)発明者 ゴンザレ ピエール

フランス国 92500 リュエーユ マルメゾン リュ デ タルトレ 51番

(72)発明者 クユアール フランソワ

フランス国 91330 イエレ リュ アルフレッド ド ヴィンニー 24番

審査官 樋口 宗彦

(56)参考文献 独国特許出願公開第02518197 (DE, A1)

仏国特許出願公開第02254996 (FR, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 21/00 - 21/61

G01J 9/02

G01N 30/74

EUROPAT(QUESTEL)

WPI/L(QUESTEL)

実用ファイル(PATOLIS)

特許ファイル(PATOLIS)