

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7381475号
(P7381475)

(45)発行日 令和5年11月15日(2023.11.15)

(24)登録日 令和5年11月7日(2023.11.7)

(51)国際特許分類 F I
G 0 1 N 21/61 (2006.01) G 0 1 N 21/61

請求項の数 7 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-542309(P2020-542309)	(73)特許権者	519326828 エリシェンズ E L I C H E N S フランス共和国 3 8 0 4 0 グルノーブ ル, リュ フェリクス エスクランゴン 1 7, ペアシユテ 2
(86)(22)出願日	平成31年2月1日(2019.2.1)	(74)代理人	100103894 弁理士 家入 健
(65)公表番号	特表2021-512328(P2021-512328 A)	(72)発明者	リー ターン トラング フランス共和国 3 8 0 0 0 グルノーブ ル, リュ グスターヴ エップェル 3 2 , エリシェンズ内
(43)公表日	令和3年5月13日(2021.5.13)	審査官	嶋田 行志
(86)国際出願番号	PCT/FR2019/050230		
(87)国際公開番号	WO2019/150053		
(87)国際公開日	令和1年8月8日(2019.8.8)		
審査請求日	令和4年1月18日(2022.1.18)		
(31)優先権主張番号	1850956		
(32)優先日	平成30年2月5日(2018.2.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二重照光によるガスの分析方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス中に存在し、吸収スペクトルバンド(λ_x)内の光を吸収するように構成されたガス種(G_x)の量(c_x)を測定する方法であって、

入射光波(1 2)を放射するように構成された光源(1 1)と測定光検出器(2 0)との間に前記ガスを配置する工程 a)と、

前記ガス(G)を前記光源(1 1)で照明し、それによって、前記入射光波は、前記ガスを通して前記測定光検出器(2 0)に伝搬する工程 b)と、

前記測定光検出器(2 0)を用いて、吸収スペクトルバンド(λ_x)を含む測定スペクトルバンド(λ_{20})において、前記ガスによって伝達された光波(1 4)の測定強度($I(k)$)を測定する工程 c)と、

10

参照光検出器(20_{ref})を用いて、参照スペクトルバンド(λ_{ref})において、前記光源(1 1)によって放射された参照光波(12_{ref})の参照強度($I_{ref}(k)$)を測定する工程 d)とを含み、

工程 b) ~ d)は、複数の測定回数(measurement times) (1、...、k、...、K)で実施され、

各測定回(measurement time)において、

前記参照光検出器で測定された前記参照強度($I_{ref}(k)$)および前記測定光検出器で測定された測定強度($I(k)$)を用いて、前記ガスによる前記入射光波(1 2)の吸収($abs(k)$)を算定する工程 e)と、

20

工程 e) で算定された吸収量に基づいて、前記ガス種 (G_x) の量 ($c_x(k)$) を算定する工程 f) とを含む方法において、

工程 e) においては、前記参照スペクトルバンド (r_{ref}) における前記入射光波 (12) の強度に対する、前記測定スペクトルバンド (20) における前記入射光波 (12) の強度の時間的変化を表す補正関数 () を計算に入れ、

前記補正関数 () は、

テスト光源 ($11'$) を、測定テスト光検出器 ($20'$) と対向させ、参照テスト光検出器 ($20'_{ref}$) と対向させて、配置する工程 cal-i) (ここで、前記テスト光源、前記測定テスト光検出器、および前記参照テスト光検出器はそれぞれ、前記光源 (11)、前記測定光検出器 (20)、および前記参照光検出器 (20_{ref}) と同一種類の機器であるが、異なる機器である。) と、

較正期間内にある較正回数 (calibration times) の間、前記測定テスト光検出器および前記参照テスト光検出器を前記テスト光源で照明する工程 cal-ii) と、

前記測定スペクトルバンド (20) における、前記測定テスト光検出器で検出された強度 ($I'(k)$) の時間変化と、前記参照スペクトルバンド (r_{ref}) における、前記参照テスト光検出器で検出された強度 ($I'_{ref}(k)$) の時間変化とを比較する工程 cal-iii) とを含む較正段階であらかじめ設定される、方法。

【請求項 2】

前記補正関数 () (k) は、前記測定スペクトルバンド (20) における前記入射光波 (12) の強度と、前記参照スペクトルバンド (r_{ref}) における前記入射光波 (12) の強度との間の比較を表し、前記比較は、測定回ごとに異なる値を取る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記テスト光源 ($11'$) はパルス化され、各パルスは 1 つの較正回 (calibration time) に対応し、前記較正期間は少なくとも 10^3 回の較正回数を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記補正関数 () は、種々の較正回数において、

初期の較正回において、前記測定テスト光検出器 ($20'$) によって検出され、前記測定テスト光検出器によって検出された初期強度 ($I'(k=0)$) で正規化された強度 ($I'(k)$) と、

初期の較正回において、前記参照テスト光検出器によって検出され、前記参照テスト光検出器によって検出された初期強度 ($I'_{ref}(k=0)$) で正規化された強度 ($I'_{ref}(k)$) との間の比較に基づいて、算定される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 e) は、前記測定回 (k) に測定された前記参照強度 ($I_{ref}(k)$) および前記補正関数 () に基づいて、前記測定回 (k) において、ガスの非存在下で、前記測定光検出器 (14) により、前記測定スペクトルバンド (20) において、検出されるであろう強度を算定する工程を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 e) は、前記測定回 (k) に測定された前記参照強度 ($I_{ref}(k)$) および前記補正関数 () に基づいて、前記測定強度を補正する工程を含み、補正後の前記測定強度 ($I^*(k)$) は、前記光源の経時変化がない場合の前記測定強度に対応する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

ガス中のガス種 (G_x) の量 ($c_x(k)$) を測定する装置 (1) であって、

前記ガス種 (G_x) の吸収スペクトルバンド (x) 内に存在し、前記ガス (G) に伝搬する入射光波 (12) を放射するように構成された光源 (11) と、

種々の測定回数 (k) で、測定スペクトルバンドにおいて、前記ガスによって伝達され

10

20

30

40

50

た光波(14)を検出し、当該光波の測定強度($I(k)$)を測定するように構成された測定光検出器(20)と、

種々の測定回数(k)で、参照スペクトルバンドにおいて、前記光源(11)から放射される参照光波(12_{ref})の参照強度($I_{ref}(k)$)を測定するように構成された参照光検出器(20_{ref})と、

前記参照強度($I_{ref}(k)$)および前記測定強度($I(k)$)に基づいて、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法の工程e)および工程f)を実施するためのプロセッサ(30)とを含む、装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明の技術分野は、ガスを分析するための光学的方法であって、黒体または灰色体の光源を用い、光源から放射される光波の吸収を測定する方法である。

【背景技術】

【0002】

ガスの分析には光学的方法がよく用いられる。センサは、ガスの成分種が互いに異なる吸収スペクトル特性を有するという事実に基づいてガスの組成を決定することを可能にする。したがって、ガス種の吸収スペクトルバンドが既知である場合、その濃度は、Beer-Lambert則を用いて、ガスを通過する光の吸収を算定することによって決定することができる。この原理は、ガス中に存在するガス種の濃度を算定することを可能にする。

20

【0003】

最も一般的な方法では、分析ガスは、光源と測定光検出器と呼ばれる光検出器との間にあり、光検出器は、分析ガスによって伝達される光波を測定することを目的とし、この光波は、光検出器によって部分的に吸収される。光源は、通常、赤外で発光する光源であり、使用される方法は、通常、NDIR検出と呼ばれ、頭字語NDIRは、非分散型赤外線の意味する。このような原理は頻繁に用いられており、例えば、米国特許第5026992号明細書(特許文献1)および国際公開第2007/064370号(特許文献2)に開示されている。

【0004】

30

従来の方法は、一般的に、光源から放出された参照光波と呼ばれる光波を測定することを含み、この参照光波は、分析ガスによって吸収されないか、または無視できる程度に吸収される。参照光波の測定は、光源から放射される光波の強度を算定する、または、分析ガスによる吸収がない場合に測定光検出器で検出されるであろう光波を算定することを可能にする。この技術は「二重ビーム」と呼ばれる。ガス存在下の光波とガス非存在下の光波との比較は、ガスの吸収を特徴付けることを可能にする。例えば、「吸収NDIR」と呼ばれる技術を用いて、ガス中のガス種の量を決定することが可能である。

【0005】

参照光波は、参照光検出器によって測定される。これは、光源に対向するように配置される、測定光検出器とは異なる参照光検出器であることができ、この参照光検出器は参照光学フィルタと共に使用される。この参照光学フィルタは、分析ガスが有意な吸収を示さない参照スペクトルバンドを画定する。

40

【0006】

米国特許出願公開第2011/0042570号明細書(特許文献3)に開示されている1つのアプローチでは、測定光検出器および参照光検出器が使用され、これら2つの光検出器は同じスペクトルバンド、この場合はCO₂の吸収スペクトルバンドの光波を検出する。参照光検出器は、測定光検出器よりも光源の近くに配置される。測定光検出器と参照光検出器とでそれぞれ測定された信号の比較は、光源から放射される光波の強度の情報を不必要とすることができる。

【0007】

50

仏国特許第3000548号明細書(特許文献4)は、赤外スペクトルバンドの測定チャンネルと、可視スペクトルバンドの参照チャンネル(0.4 μm ~ 0.8 μm)とを含むCO₂センサを開示している。この参照チャンネルは、測定ガス中のCO₂濃度の影響を受けないと考えられる。光源の発光スペクトルの変動を考慮するために、この文献では、可視および赤外のスペクトルバンドにおける光源の経時変化をそれぞれ表す関数Fの使用について言及している。この関数Fは恒等関数で近似されるので、赤外における光源の経時変化は可視における光源の経時変化に等しいと考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】米国特許第5026992号明細書

【文献】国際公開第2007/064370号

【文献】米国特許出願公開第2011/0042570号明細書

【文献】仏国特許第3000548号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者は、参照光波に依存することにはいくつかの欠点があることを知見した。本発明者は、これらの欠点を克服し、測定精度を改善する方法を提案する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第1の主題は、

ガス中に存在し、吸収スペクトルバンド内の光を吸収することが可能なガス種の量を測定する方法であって、

光源と測定光検出器との間に前記ガスを配置する工程a)(ここで、前記光源は入射光波を放射可能であり、前記入射光波は、前記ガスを通して前記測定光検出器に伝搬する。)と、

前記ガスを前記光源で照明する工程b)と、

前記測定光検出器を用いて、吸収スペクトルバンドを含む測定スペクトルバンドにおいて、前記ガスによって伝達された光波の測定強度と呼ばれる強度を測定する工程c)と、

参照光検出器を用いて、参照スペクトルバンドにおいて、前記光源によって放射された参照光波の参照強度と呼ばれる強度を測定する工程d)とを含み、

工程b)~d)は、複数の測定回数(measurement times)で実施され、

各測定回(mesurement time)において、

前記参照光検出器で測定された前記参照強度および前記測定光検出器で測定された測定強度に基づいて、前記ガスによる前記入射光波の吸収を算定する工程e)と、

工程e)で算定された吸収量に基づいて、前記ガス種の量を算定する工程f)とを含む方法において、

工程e)においては、前記参照スペクトルバンドにおける前記入射光波の強度に対する、前記測定スペクトルバンドにおける前記入射光波の強度の時間的変化を表す補正関数を計算に入れる方法である。

【0011】

前記光源は、照明スペクトルバンド内の光の放射を可能にする温度まで上げられたフィラメントを含むことができる。

【0012】

前記補正関数は、前記測定スペクトルバンドにおける前記入射光波の強度と、前記参照スペクトルバンドにおける前記入射光波の強度との間の比較を表し、前記比較は、測定回ごとに異なる値を取ることができる。

【0013】

前記比較は、比率または差分の形式で表すことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

前記補正関数は好ましくは、

テスト光源を、測定テスト光検出器と対向させ、参照テスト光検出器と対向させて、配置する工程cal-i) (ここで、前記テスト光源、前記測定テスト光検出器、および前記参照テスト光検出器はそれぞれ、前記光源、前記測定光検出器、および前記参照光検出器を代表する。)と、

較正期間内にある較正回数(calibration times)の間、前記測定テスト光検出器および前記参照テスト光検出器を前記テスト光源で照明する工程cal-ii)と、

前記測定スペクトルバンドにおける、前記測定テスト光検出器で検出された強度の時間変化と、前記参照スペクトルバンドにおける、前記参照テスト光検出器で検出された強度の時間変化とを比較する工程cal-iii)とを含む較正段階であらかじめ設定される。

10

【 0 0 1 5 】

前記テスト光源はパルス化されることができ、各パルスは1つの較正回(calibration time)に対応することができる。前記較正期間は少なくとも1000回の較正回数を含むことができる。

【 0 0 1 6 】

前記補正関数は、種々の較正回数において、

前記測定テスト光検出器によって検出され、前記測定テスト光検出器によって検出された初期強度で正規化された強度と、

前記参照テスト光検出器によって検出され、前記参照テスト光検出器によって検出された初期強度で正規化された強度との間の比較に基づいて、算定されることができる。

20

【 0 0 1 7 】

初期強度とは、前記較正期間の初期の時点で測定される強度を意味する。

【 0 0 1 8 】

工程e)は、前記測定回に測定された前記参照強度および前記補正関数に基づいて、前記測定回において、ガスの非存在下で、前記測定光検出器により、前記測定スペクトルバンドにおいて、検出されるであろう強度を算定する工程を含んでもよい。工程e)は、前記測定回に測定された前記参照強度および前記補正関数に基づいて、前記測定強度を補正する工程を含んでもよく、補正された前記測定強度は、前記光源の経時変化がない場合の前記測定強度に対応する。

30

【 0 0 1 9 】

本発明の第2の主題は、

ガス中のガス種の量を測定する装置であって、

前記ガス種の吸収スペクトルバンド内に存在し、前記ガスに伝搬する入射光波を放射するように構成された光源と、

種々の測定回数で、測定スペクトルバンドにおいて、前記ガスによって伝達された光波を検出し、当該光波の測定強度と呼ばれる強度を測定するように構成された測定光検出器と、

種々の測定回数で、参照スペクトルバンドにおいて、前記光源から放射される参照光波の参照強度と呼ばれる強度を測定するように構成された参照光検出器と、

40

前記参照強度および前記測定強度に基づいて、本発明の第1の主題の方法の工程e)および工程f)を実施するためのプロセッサとを含む装置である。

【 0 0 2 0 】

他の利点および特徴は、本発明の特定の実施形態の以下の説明からより明らかになるであろう。これらの実施形態は、非限定的な例として与えられ、以下に列挙される図に示される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 A 】 本発明を実施可能な装置の一例を示す図である。

【 図 1 B 】 黒体タイプの光源の発光スペクトルを概略的に示す図である。

50

【0022】

【図2A】2つの異なるスペクトルバンドにおいて、光源によって放射される光強度の減少が観察されることを示す図である。

【0023】

【図2B】参照スペクトルバンドにおける光源の放射率の損失の関数として、測定スペクトルバンドにおける光源の放射率の損失を示す図である。

【0024】

【図2C】3つの異なる光源供給電圧について、参照スペクトルバンドにおける光源の放射率の損失の関数として、測定スペクトルバンドにおける光源の放射率の損失を示す図である。

10

【0025】

【図3】従来の方法および本発明の方法において、それぞれ、光源の放射率の損失を補正するために計算に入れられる参照強度を示す図である。

【0026】

【図4】本発明を実施する方法の主な工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

図1Aは、ガスを分析するための装置1の一例である。この装置は、内部空間を画定するチャンバ10を備え、その内部空間には、

内部空間に存在するガスGを照明するように、入射光波と呼ばれる光波12を放射することができる光源11（ここで、入射光波12は照明スペクトルバンド λ_{12} 内にある。）と、

20

ガスGによって伝達された光波14を、入射光波12によるガスGの照明の影響下で検出するように構成された測定光検出器と呼ばれる光検出器20（ここで、光波14は、測定光波という用語で参照される。それは、測定光検出器20により、測定スペクトルバンド λ_{20} において検出される。）と、

参照光波と呼ばれる光波 $\lambda_{12,ref}$ を参照スペクトルバンド λ_{ref} において検出するように構成された参照光検出器 20_{ref} （ここで、参照スペクトルバンド λ_{ref} は、ガスGによる光波12の吸収が無視できると考えられるスペクトルバンドである。）とが配置されている。

30

【0028】

参照スペクトルバンド λ_{ref} は、測定スペクトルバンド λ_{20} とは異なる。測定スペクトルバンド λ_{20} は、参照スペクトルバンド λ_{ref} よりも顕著に広いかもしれない。測定スペクトルバンド λ_{20} は、参照スペクトルバンド λ_{ref} を含むことができる。

【0029】

ガスGはガス種 G_x を含み、その量 $(c_x(k))$ 、例えばその濃度は、ある測定回kで決定することが求められる。このガス種は、吸収スペクトルバンド λ_x 内の測定可能なパーセンテージの光を吸収する。

【0030】

光源11は、入射光波12を照明スペクトルバンド λ_{12} で放射することができ、照明スペクトルバンド λ_{12} は、近紫外と中間赤外との間、例えば200nmと10 μ mとの間、多くの場合1 μ mと10 μ mとの間に延びることができる。分析されるガス種 G_x の吸収スペクトルバンド λ_x は、照明スペクトルバンド λ_{12} に含まれる。光源11は特にパルス化されてもよく、この場合、入射光波12のパルスの持続時間は一般的に100ms~1sである。光源11は、特に、400~800の温度に加熱された吊り下げフィラメント光源であることができ、その発光スペクトルは、発光スペクトルバンド λ_{12} において、黒体の発光スペクトルに対応する。

40

【0031】

測定光検出器20は、好ましくは、ガス種の吸収スペクトルバンド λ_x の全部または一部を包含する測定スペクトルバンド λ_{20} を画定する光学フィルタ18と共に使用される。

50

【0032】

この例では、測定光検出器20はサーモパイルであり、検出された光波の強度に応じた信号を送ることができる。あるいは、測定光検出器は、フォトダイオードまたは別のタイプの光検出器であってもよい。

【0033】

参照光検出器20_{ref}は、測定光検出器20の横に配置され、測定光検出器20と同じタイプである。それは、参照光学フィルタ18_{ref}と呼ばれる光学フィルタと共に使用される。参照光学フィルタ18_{ref}は、対象とするガス種によって吸収されない波長の範囲に対応する参照スペクトルバンド_{ref}を画定する。参照スペクトルバンド_{ref}は、例えば、波長3.91μmを中心とする。

10

【0034】

ある測定回kで測定光検出器20によって検出される光波14の測定強度と呼ばれる強度I(k)は、Beer-Lambert式に従って、ある測定回の量c_x(k)に依存する。

【数1】

$$abs(k) = 1 - \frac{I(k)}{I_0(k)} = 1 - e^{-\mu(c_x(k))l} \quad (1)$$

ここで、

20

μ(c_x(k))は、回数kにおける量c_x(k)に依存する吸収係数であり、

lは、チャンバ10内で光波によって通過されるガスの厚さであり、

I₀(k)は、チャンバ内に吸収性ガスが存在しない状態で測定光検出器20に到達する光波の、測定スペクトルバンド₂₀における強度に対応する、回数kにおける入射光波の強度である。

【0035】

I(k)とI₀(k)とを比I(k)/I₀(k)の形で比較することにより、回数kで対象とするガス種によって生じた吸収abs(k)を求めることができる。

【0036】

したがって、光源11の各パルス間にμ(c_x(k))を決定することができ、c_x(k)とμ(c_x(k))との関係が既知であれば、これによって、c_x(k)を算定することが可能である。

30

【0037】

式(1)は、測定回kにおける入射光波12の強度I₀(k)の制御を前提としている。

【0038】

図1Bは、プランクの法則に従う黒体タイプの光源11の発光スペクトルを概略的に示す。

【数2】

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} \quad (2)$$

40

ここで、

L(λ, T)は、黒体の波長λと表面温度Tに依存する放射輝度であり、

hは、プランク定数であり、

kは、ボルツマン定数であり、

cは、空気中の光の速度である。

【0039】

光源11の発光スペクトルSは、光源が温度Tまで上昇するとき、Sの関数としての放

50

射輝度 $L(\lambda, T)$ の変化に対応する。一般的に、温度 T は、 $400 \sim 800$ である。

【0040】

図1Bは、光源11の $1\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ との間に延びる照明スペクトルバンド λ_{12} を示す。参照スペクトルバンド λ_{ref} も破線で示した。

【0041】

このタイプの光源は、光源の温度 T を変調することによって簡易に照明スペクトル S を変調できるので、特に有利である。したがって、各温度 T に対して、1つの照明スペクトル S が関連付けられる。

【0042】

黒体または灰色体タイプの光源の放射率は、時間の経過と共に変化し、光源の経時変化の結果、顕著に減少することが知られている。光源11の発光におけるこの時間変化は、参照光検出器 20_{ref} によって考慮される。参照光検出器 20_{ref} は、光源11によって放射される入射光波 λ_{12} を表す参照光波 $\lambda_{12_{ref}}$ を検出するように構成される。この参照光波 $\lambda_{12_{ref}}$ は、ガス G と相互作用することなく、またはガス G と有意に相互作用することなく、参照光検出器 20_{ref} に到達する。測定回 k において、参照光検出器 20_{ref} によって検出される参照光波 $\lambda_{12_{ref}}$ の強度を参照強度 $I_{ref}(k)$ という用語で表す。光源11の発光スペクトルが既知であれば、 $I_{ref}(k)$ から、ガス G の非存在下測定光検出器 20 に到達するであろう光波の強度

【数3】

$$\hat{I}_0(k)$$

を算定することができる。参照強度はまた、光源11の経時変化を考慮するように測定強度 $I(k)$ を補正することを可能にする。

【0043】

この装置は、本発明の方法の工程(後述する)を実施することを可能にする命令を含むメモリ32に接続された、マイクロプロセッサ30を含む。

【0044】

第1実施形態によれば、マイクロプロセッサ30は、各測定回 k において参照光検出器 20_{ref} によって測定される参照光波 $\lambda_{12_{ref}}$ の強度 $I_{ref}(k)$ を表す信号を受信するように構成される。このマイクロプロセッサ30は、 $I_{ref}(k)$ から

強度

【数4】

$$\hat{I}_0(k)$$

を算定する。

【0045】

$I(k)$ に基づいて、入射光波の吸収を次式を用いて算定することができる。

【数5】

$$abs(k) = 1 - \frac{I(k)}{\hat{I}_0(k)} \quad (3)$$

式(1)を用いて、 $\mu(c_x(k))$ 、次いで $c_x(k)$ が得られる。

【0046】

第2実施形態によれば、マイクロプロセッサ30は、参照強度 $I_{ref}(k)$ を表す信号を受信し、次いで、測定強度 $I(k)$ の補正を行うように構成される。補正された強度を $I^*(k)$ で示す。この補正された強度は、光源の経時変化がない場合に測定光検出器によって測定されるであろう強度に対応する。入射光波の吸収量 $abs(k)$ は、次式によって得ることができる。

【数6】

10

20

30

40

50

$$abs(k) = 1 - \frac{I^*(k)}{I_0(k=0)} \quad (4)$$

ここで、

$I_0(k=0)$ は、チャンバ内に吸収性ガスが存在しない状態で、初期測定回 $k=0$ において、すなわち、光源 11 が新品であると考えられるときに、測定光検出器に入射する光波を表す。

式 (1) を用いて、 $\mu(c_x(k))$ 、次いで $c_x(k)$ が得られる。

【0047】

参照スペクトルバンド ref と測定スペクトルバンド 20 における光源 11 の放射率の比は、通常、以下のような仮定の下で、同じように減少すると考えられる。

第 1 実施形態が実施されるとき、光源の理論的な発光スペクトルの知見に基づいて、または、

【数 7】

$$\hat{I}_0(k) = I_{ref}(k) \frac{I_0(k=0)}{I_{ref}(k=0)} \quad (5)$$

のような式を用いて、

強度

【数 8】

$$\hat{I}_0(k)$$

は、簡単に $I_{ref}(k)$ から算定される；

第 2 実施形態が実施されるとき、補正関数を適用して、 $I_{ref}(k)$ から補正強度 $I^*(k)$

が得られる。

【数 9】

$$I^*(k) = \frac{I_{ref}(k=0)}{I_{ref}(k)} I(k) \quad (6)$$

【0048】

しかしながら、本発明者は、光源 11 の経時変化が参照スペクトルバンド ref と測定スペクトルバンド 20 とで異なる影響を及ぼすことを知見した。仏国特許第 3000548 号明細書で示唆されていることとは対照的に、測定スペクトルバンドにおける経時変化が、参照スペクトルバンド ref における経時変化と同様であると考えられることはできない。このことを確定するために、本発明者は、図 2A ~ 図 2C を参照して以下に説明する実験的較正を行った。彼は、図 1A を参照して説明した測定センサおよび参照センサのそれぞれと同様の測定テストセンサ $20'$ および参照テストセンサ $20'_{ref}$ を使用した。較正中、分析ガスは既知のガスであり、この例では濃度 400 ppm の CO_2 であった。実験パラメータは以下の通りであった。

測定フィルタ 18 : Heilmann F4.26 - 180 フィルタ、中心波長 4.26 μ m。

参照フィルタ 18_{ref} : Heilmann F3.91 - 90 フィルタ、中心波長 3.91 μ m。

測定および参照の光検出器 20 、 20_{ref} : Heilmann HCM Cx2 Fx

10

20

30

40

50

サーモパイル。

【0049】

この試験では、測定フィルタ18は、発明者によって観察される経時変化を明確に示すことができるように、意図的に狭い測定スペクトルバンド20を画定した。なお、本発明は、他の測定スペクトルバンド20、特に参照スペクトルバンド r_{ref} よりも広い測定スペクトルバンド20にも適用可能であることは理解されよう。

【0050】

図1Aを参照して説明した光源と同様のテスト光源11'を、初期較正回 $k=0$ と最終較正回 $k=K$ との間の種々の回数 k において、パルス状に作動させた。各パルスの持続時間は300msであり、次のパルスとの時間間隔は300msであった。約2600万パルス

10

を発生させた。図2Aは、以下の時間変化を示す。
測定テスト光検出器20'によって測定された、測定スペクトルバンド20における測定強度 $I'(k)$;および

参照テスト光検出器20' r_{ref} によって測定された、参照スペクトルバンド r_{ref} における参照強度 $I'_{ref}(k)$ 。

【0051】

これらの変動は、初期較正回($k=0$)における測定強度と参照強度によってそれぞれ正規化された。

【0052】

$I'(k)$ および $I'_{ref}(k)$ の表記は、これらの強度が、テストセンサ、テスト光源、および既知のガスを用いて、較正段階で測定されるものであることを示す。較正段階では、テスト光源11'と同じ性質の光源11の経時変化を測定することができた。

20

【0053】

各曲線で観察された変動は、CO₂濃度の一時的かつ意図的な変動に対応する。

【0054】

較正の間、測定強度 $I'(k)$ および参照強度 $I'_{ref}(k)$ は、予想されたように、経時的に減少したことが分かるであろう。これは、光源11の経時変化に対応する。また、測定スペクトルバンド20と参照スペクトルバンド r_{ref} における減少がそれぞれ異なることが分かるであろう。このことは、測定スペクトルバンド20における光源11の経時変化が、参照スペクトルバンド r_{ref} における光源11の経時変化とは異なることを意味する。したがって、比率 $I'(k)/I'_{ref}(k)$ は回数 k の関数として変化する。このことは、光源11の経時変化に伴って、発光スペクトルにわずかな変化が生じることを意味する。

30

【0055】

図2Bは、参照スペクトルバンドにおける放射率の損失 EL_{ref} (x軸)の関数として、測定スペクトルバンドにおける放射率の損失 EL_{20} (y軸)を示す。各スペクトルバンドにおける放射率の損失(%)はそれぞれ、次式を用いて各回数 k について得られる。

【数10】

$$EL_{ref}(k) = \frac{I'_{ref}(k=0) - I'_{ref}(k)}{I'_{ref}(k=0)} \times 100 \quad (7)$$

40

【数11】

$$EL_{20}(k) = \frac{I'(k=0) - I'(k)}{I'(k=0)} \times 100 \quad (8)$$

【0056】

図2Bの曲線の変動は、CO₂濃度の一時的な変動、すなわち、図2Aを参照して述べ

50

たような変動に対応している。EL₂₀は、EL_{ref}の関数として、1より大きい傾きAで、直線的に変動することが分かるであろう。図2Bでは、曲線EL₂₀ = EL_{ref}は破線で描いた。

【0057】

光源11の供給電位Vを変化させて同様の試験を行った。3つの同一の光検出器を用い、それぞれを、同じタイプの3つの光源のうちの1つに対向させた。3つの光源の電位はそれぞれ、V = 1.48V（これは、図2Bで報告した試験で光源の上昇させた電位に対応している）、V = 1.28V、およびV = 1.18Vであった。図2Cは、各電位Vについてそれぞれ、EL_{ref}の関数として曲線EL₂₀を示す。電位が減少すると、光源11の経時変化がより目立たないため、放射率の損失は高電位するときよりも低くなる。ただし、3つの曲線が重なっていることが分かるであろう。したがって、測定スペクトルバンド₂₀および参照スペクトルバンド_{ref}における発光の経時変化の影響は、光源11の電位の上昇とは無関係であると考えられる。

10

【0058】

図2A～図2Cを参照して説明した試験は、参照スペクトルバンド_{ref}に対する測定スペクトルバンド₂₀における光源11の経時変化差を測定した較正試験と考えることができる。この試験は、未知のガスを分析するためのセンサが備えているものと同様の構成要素を有するテストセンサを用いて実施した。

【0059】

このような較正試験は、2つのスペクトルバンド₂₀および_{ref}における相対的な放射率の変化を特徴づける補正関数を決定することを可能にする。補正関数は、各回数kにおける、参照強度と測定スペクトルバンドの強度との比較を含む。

20

【0060】

第1のアプローチでは、補正関数は次式のようなものであることができる。

【数12】

$$I^*(k) = \delta(I(k)) = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{EL_{ref}(k)}{100}} = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{I_{ref}(k=0) - I_{ref}(k)}{I_{ref}(k=0)}} \quad (9)$$

30

【0061】

Aは、図2Bおよび図2Cに示すデータに線形回帰を適用して得られる直線の傾きである。Aは、各スペクトルバンドにおける光源の経時変化差を表すスカラー値である。

【0062】

図3に測定強度I(k)の時間変化の例を示す。この変動は図2Aで測定した変動に対応する。測定信号I(k)に対する以下の2つの補正を、図3に示した。

従来技術に対応する第1の補正(曲線1)。この補正は、次式のように、一定の補正係数を適用して得られる。

【数13】

$$I^*(k) = \frac{I_{ref}(k=0)}{I_{ref}(k)} I(k) \quad (6)$$

40

本発明の実施に対応する第2の補正(曲線2)。この補正は、次式のように、時間(time、回数)の関数として、I_{ref}(k)に対して変化する補正関数を適用して得られる。

【数14】

50

$$I^*(k) = \delta(I(k)) = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{EL_{ref}(k)}{100}} = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{I_{ref}(k=0) - I_{ref}(k)}{I_{ref}(k=0)}} \quad (10)$$

【 0 0 6 3 】

V = 1 . 4 8 V で実施した試験の間に、回数 K において I (k) の補正に影響するドリフト (K) を算定し、図 3 に示す。ドリフト (K) は、次式に従って % で表される。

【 数 1 5 】

$$\varepsilon(K) = \frac{I(k=0) - I^*(K)}{I(k=0)} \times 100 \quad (12)$$

10

【 0 0 6 4 】

以下のことが分かるであろう。

式 (6) に従って第 1 の補正を適用する場合、 (K) 値は 1 . 3 4 % である；

式 (1 0) に従って第 2 の補正を適用する場合、 (K) 値は 0 . 0 8 % である。

【 0 0 6 5 】

図 4 は、本発明を実施する測定方法の主な工程を示す。

【 0 0 6 6 】

工程 1 0 0 : ある回数 k において、ガスを照明する。

【 0 0 6 7 】

工程 1 1 0 : 参照光検出器 2 0 _{ref} を用いて、参照スペクトルバンド _{ref} における参照強度 $I_{ref}(k)$ を測定する。

【 0 0 6 8 】

工程 1 2 0 : 測定光検出器 2 0 を用いて、測定スペクトルバンド ₂₀ における、ガスによって伝達された放射光 1 4 の強度 $I(k)$ を測定する。

【 0 0 6 9 】

工程 1 3 0 : チャンバ内にガスが存在しない状態で、測定光検出器 2 0 によって測定スペクトルバンド ₂₀ において検出されるであろう強度

20

30

【 数 1 6 】

$$\hat{I}_0(k)$$

を算定する。この算定は、補正関数 (k) を考慮し、次式を適用して実行される。

【 数 1 7 】

$$\hat{I}_0(k) = \delta(I_{ref}(k)) = \hat{I}_0(k=0) \left(1 - A \times \frac{EL_{ref}(k)}{100} \right) = \hat{I}_0(k=0) \left(1 - A \times \frac{I_{ref}(k=0) - I_{ref}(k)}{I_{ref}(k=0)} \right) \quad (13)$$

40

【 数 1 8 】

$$\hat{I}_0(k=0)$$

は、k = 0 における強度

【 数 1 9 】

$$\hat{I}_0(k)$$

の算定に対応する。

50

【 0 0 7 0 】

工程 1 4 0 : 測定スペクトルバンド 2 0 における吸収

【数 2 0】

$$abs(k) = 1 - \frac{I(k)}{\hat{I}_0(k)}$$

を算定する。

【 0 0 7 1 】

工程 1 5 0 : 吸収に基づいて、式 (1) を適用して、比から、ガス種 G_x の量 $c_x (k)$ を算定する。

10

【 0 0 7 2 】

工程 1 6 0 : 測定回数 k を増加させて、工程 1 0 0 ~ 1 5 0 を繰り返す、または、アルゴリズムを終了する。

【 0 0 7 3 】

この実施形態は、各測定回 k で測定される参照強度 $I_{ref}(k)$ の各測定に対して補正関数を適用できるようにするために、較正に続いて、経時変化差 A の値のみを保持すればよいので、有利である。

【 0 0 7 4 】

補正関数には他の式を考えることも可能である。例えば、補正関数は次式であってもよい。

20

【数 2 1】

$$\delta(k) = \frac{\frac{I'_{ref}(k)}{I'_{ref}(k=0)}}{\frac{I'(k)}{I'(k=0)}} \quad (14)$$

30

【 0 0 7 5 】

次に、工程 1 3 0 において、

【数 2 2】

$$\hat{I}_0(k)$$

の算定値が、次式によって得られる。

【数 2 3】

$$\hat{I}_0(k) = \delta(k) I_{ref}(k) \frac{I(k=0)}{I_{ref}(k=0)} \quad (15)$$

40

【 0 0 7 6 】

一変形例によれば、工程 1 3 0 において、測定センサによって測定される強度の値 $I(k)$ は、補正関数を用いて補正される。補正された強度 $I^*(k)$ が得られる。補正関数は、式 (9) のように表すことができる。

【数 2 4】

50

$$I^*(k) = \delta(I(k)) = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{EL_{ref}(k)}{100}} = \frac{I(k)}{1 - A \times \frac{I_{ref}(k=0) - I_{ref}(k)}{I_{ref}(k=0)}}$$

補正関数 はまた、式 (1 4) で表すことができ、この場合、
【数 2 5】

$$I^*(k) = \delta(k)I(k) \frac{I_{ref}(k=0)}{I_{ref}(k)} \quad (16)$$

10

である。

【0077】

この変形例によれば、工程 1 4 0 において、次式を用いて吸収が得られる。

【数 2 6】

$$abs(k) = 1 - \frac{I^*(k)}{I_0(k=0)} \quad (17)$$

20

【0078】

したがって、一般的に、較正段階は、参照スペクトルバンドおよび測定スペクトルバンドにおいて光源によって生成される照明放射の強度の相対的な経時的減少を評価することを可能にする。補正関数は、各スペクトルバンドにおける減少の比較を含む。補正関数 (k) の使用は、2つのスペクトルバンドにおける照明放射 1 2 の強度の減少の変動を考慮し、以下のものを得ることを可能にする。

ガスの非存在下で、測定光検出器によって測定されるであろう強度

【数 2 7】

$$\hat{I}_0(k)$$

30

の算定;

または、光源の経時変化がない場合に測定光検出器によって測定されるであろう補正強度 $I^*(k)$ 。

【0079】

本発明は、吸収スペクトル λ_{20} が測定スペクトルバンド λ_{20} に含まれるガス種 G_x の量を検出するために用いることができる。測定スペクトルバンド λ_{20} は、上述の実験例におけるように、狭くてもよい。測定スペクトルバンド λ_{20} はまた、例えば、複数の異なるガス種の吸収スペクトルバンド λ_x を含むように、広くてもよい。

40

50

【図面】

【図 1 A】

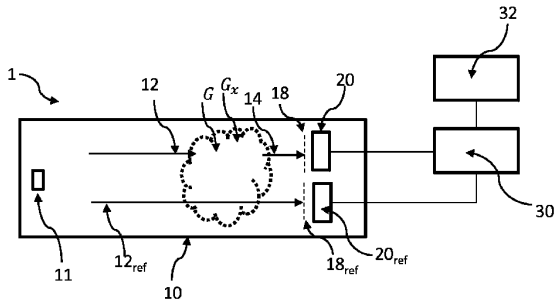


Fig. 1A

【図 1 B】

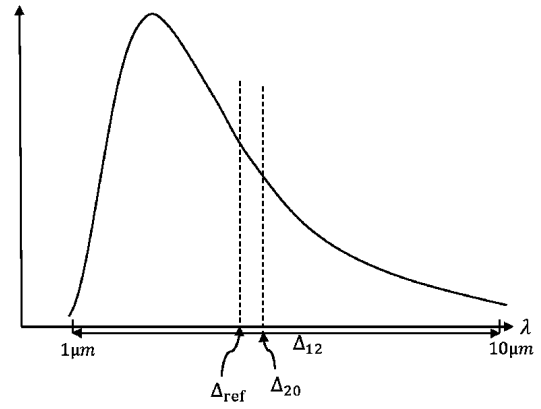


Fig. 1B

10

【図 2 A】

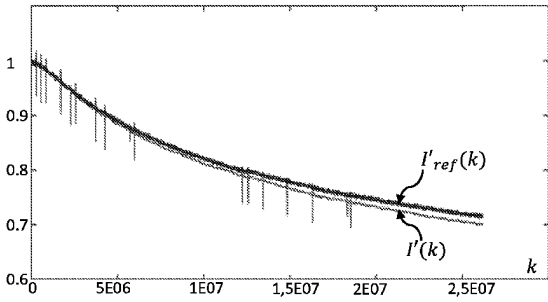


Fig. 2A

【図 2 B】

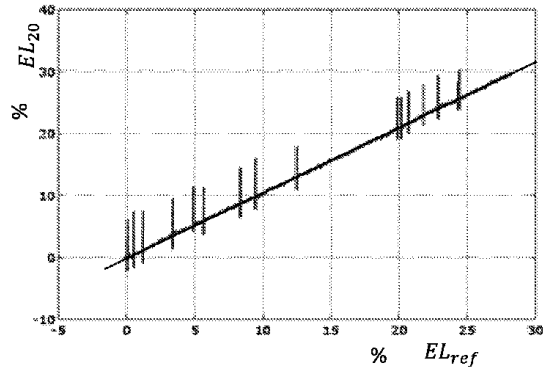


Fig. 2B

20

30

40

50

【 2 C 】

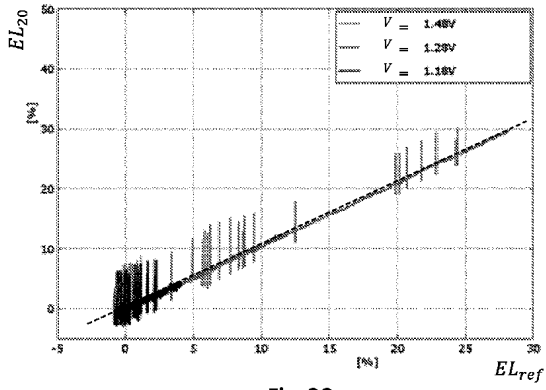


Fig. 2C

【 3 】

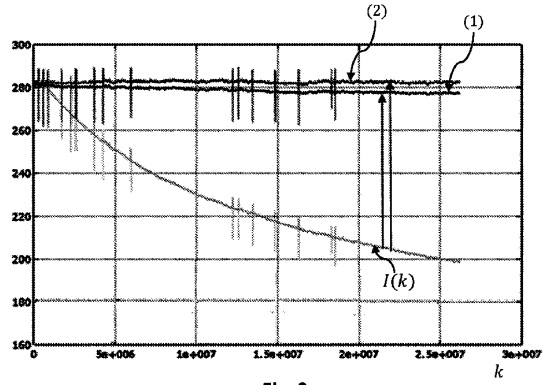


Fig. 3

【 4 】

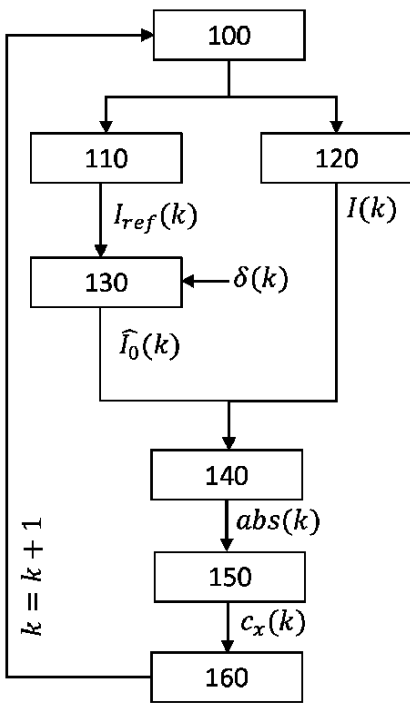


Fig. 4

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-055049(JP,A)
特開平11-304706(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0338339(US,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G01N 21/00 - G01N 21/61
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)