

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6461314号
(P6461314)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 21/33 (2006.01) GO 1 N 21/33
GO 1 N 21/39 (2006.01) GO 1 N 21/39

請求項の数 19 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2017-510423 (P2017-510423)	(73) 特許権者	000005049
(86) (22) 出願日	平成27年8月21日 (2015. 8. 21)		シャープ株式会社
(65) 公表番号	特表2017-532535 (P2017-532535A)		大阪府堺市堺区匠町 1 番地
(43) 公表日	平成29年11月2日 (2017. 11. 2)	(74) 代理人	110000338
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/004222		特許業務法人HARAKENZO WOR LD PATENT & TRADEMA RK
(87) 国際公開番号	W02016/027473	(72) 発明者	スミートン ティム ミカエル
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		イギリス オーエックス4 4ジービー、 オックスフォードシャー、オックスフォー ド、オックスフォード サイエンス パー ク、エドモンド ハリー ロード (番地 なし) シャープ ラボラトリーズ オブ ヨーロッパ リミテッド内
審査請求日	平成29年2月20日 (2017. 2. 20)		
(31) 優先権主張番号	14/464, 964		
(32) 優先日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濃度を測定するためのセンサおよびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度を測定するセンサであって、

入射光の強度を測定する第 1 光検出装置と、

固体発光装置を含む第 1 光源と、を備え、

上記第 1 光源は、上記流体に入射する、240nm (ナノメートル) 未満の波長を有する光を放射し、上記第 1 光検出装置は上記流体を通過した光を受光し、

上記第 1 光源は、上記固体発光装置から出射された光を受光するように配置された周波数変換素子をさらに含み、

上記周波数変換素子は、上記固体発光装置から出射された光の周波数を240nm (ナノメートル) 未満の波長に周波数変換し、

上記固体発光装置から出射された光は、第 1 波長と、該第 1 波長より大きい第 2 波長とのあいだの範囲の波長を有し、

上記周波数変換素子の周波数変換プロセスは、第二高調波発生、第三高調波発生、第四高調波発生、第五高調波発生、和周波発生、および差周波発生の一つであり、上記周波数変換プロセスにおいて、上記第 1 波長未満の波長を有する光および上記第 2 波長よりも大きい波長を有する光は、周波数変換された光と位相整合されない光であることを特徴とするセンサ。

【請求項 2】

上記第 1 光検出装置と接続されて動作するコントローラを備え、

上記コントローラは、上記第 1 光源から出射した光が上記流体を通過する透過率に基づいて、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度を決定することを特徴とする請求項 1 に記載のセンサ。

【請求項 3】

上記第 1 光源から出射した光の少なくとも何れかを、上記流体を通過する前に受光するように配置された第 2 光検出装置を備え、

上記コントローラは、上記第 2 光検出装置と接続されて動作するとともに、

P_2 を、上記流体を通過し、上記第 1 光検出装置に入射する光の強度であって、上記第 1 光検出装置から出力されたデータに基づくものとし、

P_1 を、上記流体に入射する光の強度であって、上記第 2 光検出装置から出力されたデータに基づくものとしたとき、

P_2/P_1 に基づいて上記第 1 光源から出射した光が上記流体を通過する透過率を決定することを特徴とする請求項 2 に記載のセンサ。

【請求項 4】

上記流体を備えるサンプル処理部をさらに備えていることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のセンサ。

【請求項 5】

上記第 1 光検出装置および上記第 1 光源は第 1 のセンシング素子を構成し、

上記サンプル処理部および上記流体の少なくとも 1 つの特性を決定する第 2 センシング素子をさらに備え、

上記コントローラは、上記流体中のイオン、分子、または原子の濃度を決定するために、上記流体および/または上記サンプル処理部の上記特性を用いることを特徴とする請求項 4 に記載のセンサ。

【請求項 6】

上記第 2 センシング素子は、上記流体の混濁度、上記サンプル処理部の清潔さ、有機分子の濃度、および、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度の少なくとも 1 つを決定することを特徴とする請求項 5 に記載のセンサ。

【請求項 7】

入射光の強度を測定する少なくとも一つの補助的な光検出装置をさらに備え、

上記少なくとも一つの補助的な光検出装置は、上記流体によって散乱する光を受光するように配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 8】

上記固体発光装置は、発光ダイオード、半導体レーザ、レーザダイオード、および $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-y-x}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1; 0 \leq x \leq 1; 1-y-x \geq 0$) 半導体材料を含む固体発光装置の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 9】

上記固体発光装置から出射する光の波長を安定させる安定化装置をさらに備えていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 10】

上記安定化装置は、回折格子、二色性ミラー、上記固体発光装置の温度を調節する温度制御装置、波長フィルタ、上記固体発光装置に供給される電流を調節する電流調節器、および上記固体発光装置に供給される電圧を調節する電圧調節器の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 9 に記載のセンサ。

【請求項 11】

上記第 1 光源から出射された光の波長を示すデータを出力する波長センサをさらに備えていることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 12】

上記波長センサは、上記第 1 光源の温度を測定する温度センサ、上記第 1 光源に供給される電流を測定する電流センサ、および分光光度計の少なくとも一つを含むことを特徴と

10

20

30

40

50

する請求項 1 1 に記載のセンサ。

【請求項 1 3】

上記周波数変換素子は、 $-BaB_2O_4$ の結晶、 $Ba_{1-x}B_{2-y-z}O_4 \cdot Si_xAl_yGa_z$ ($0 < x < 0.15$; $0 < y < 0.10$; $0 < z < 0.04$; $x+y+z < 0$; $2-y-z > 0$)、 SiO_2 、 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0.5 < y < 1$)、 $CsLiB_6O_{10}$ 、 LiB_3O_5 、 $KBe_2BO_3F_2$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $LiRbB_4O_7$ 、または $MgBaF_4$ を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 1 4】

上記第 1 光源は、上記固体発光装置から出射された第 1 中心波長を有する光、および、周波数変換された、上記第 1 中心波長と異なる第 2 中心波長を有する光を出射し、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度は、上記第 1 中心波長を有する光の透過率、および上記第 2 中心波長を有する光の透過率に基づくことを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

10

【請求項 1 5】

上記第 1 光源は、少なくとも 2 つの動作条件下で動作するものであり、 P_a を上記第 1 光源から出射した第 1 波長の光の強度、 P_b を上記第 1 光源から出射した第 2 波長の光の強度としたとき、比率 P_a/P_b は、上記少なくとも 2 つの動作条件で異なることを特徴とする請求項 1 4 に記載のセンサ。

【請求項 1 6】

上記第 1 光源は、2nm (ナノメートル) 未満のスペクトル帯域幅の光を出射することを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

20

【請求項 1 7】

上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子による、上記第 1 光源から出射した光の吸光度は、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度と実質的に線形依存の関係にあることを特徴とする請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 1 8】

少なくとも一つの流体には、実質的に水、または、硝酸イオンを含むイオンが含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のセンサ。

【請求項 1 9】

流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度をモニタリングするシステムであって、

30

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載のセンサと、

上記センサと接続して動作する警告装置、および、上記センサと接続して動作するコントローラと接続して動作する濃度変動装置の少なくとも一つと、を備え、

上記警告装置は、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度が規定の濃度を外れたことを示す出力を生成し、

上記濃度変動装置は、上記流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度を変動させ、上記コントローラは、上記センサからのデータに基づき、上記濃度変動装置の動作を制御することを特徴とするシステム。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、流体分析に適用される固体光源を用いた光学センサに関する。

【背景技術】

【0002】

環境、衛生および産業に適用されることを含むような技術分野において、流体中の分子またはイオンのような粒子種の濃度を測定可能にすることは重要である。したがって、流体中の化学的な分子およびイオンのような粒子種の濃度測定に使用することができる、信頼性があり、低コストであり、かつ、長寿命のセンサの技術に対して大きな需要がある。

【0003】

50

例えば、飲料水および廃水における硝酸イオン (NO_3^-) の濃度を測定するためのセンサは、非常に大きな需要がある。硝酸イオンはヒトおよび動物に有害であると疑われており、飲用に適した水において見出される硝酸イオンの濃度には制限が設けられている。例えば、アメリカにおいては、窒素 (NO_3^- -N) 濃度のような硝酸イオンの濃度制限は 10mg/litre (リットル) であり、欧州においては硝酸イオン (NO_3^-) の濃度制限は 50mg/litre である。飲用水における硝酸イオンの濃度がこれらの制限よりも低いことを確認できるようにすることは重要である。貯水池の水、川の水、および地下水が、農業に使用された肥料に由来する硝酸イオンによって汚染されている可能性がある場合には、特に重要である。環境に排出される高濃度の硝酸イオンを有する廃水は、水中の酸素枯渇 (低酸素) を生じさせ、水の華のような富栄養化の原因となる可能性があり、生態系に対し負の影響を及ぼす。水の循環系に放出される水には、硝酸イオンの最高濃度に制限が設けられている。そのため、この水を分析するための有効な硝酸イオンセンサの技術に対する需要は大きい。

10

【0004】

イオンセンシングに着目する成長分野は、水産養殖および水栽培の食品産業である。水産養殖において、アンモニウムイオン、亜硝酸イオンまたは硝酸イオンの濃度が過剰の場合、魚の成長に不都合な影響を及ぼし、収穫を減少させる。水栽培において、供給原料に蓄えられ、作物に供給されるイオンの濃度、特に、硝酸イオン、リン酸イオン、およびカリウムイオンの濃度は、収穫量を最大にするために、最適なレベルに維持されなければならない。これらの両産業において現在普及している方法は、イオン濃度を測定するために水のサンプルを試験所に送付し、分析することである。これは、実施される分析および返信される結果を待つ、モニタリングすることを継続的にできないことを意味する、および、目標値に対するイオン濃度の即時の調整が常には可能ではない、ということを経験的に伴う。

20

【0005】

先行技術において、イオンの継続的なモニタリングの必要性を満たす技術が知られている。この技術には、イオン選択性電極法 (ISEs)、および光学センサが含まれる。硝酸イオンのセンシングの場合、光学的な取り組みが好ましい。なぜなら、イオン選択性電極法は、偏流を受けるために頻繁な再較正を必要とし、寿命も比較的に短いためである。

【0006】

現行の光学的な硝酸イオンのセンサは、硝酸イオンによる紫外線の直接的な吸光によるものであり、その光は、概ね 240nm より小さい中心波長を有するものである。そして、硝酸イオンの濃度は、サンプルを介して透過した光を測定することにより算出することができる。また、ランベルト・ベールの法則 ($A = \epsilon \cdot c \cdot L$) は公知である。ここで、 A は次式で与えられる吸光度である。

30

【0007】

【数1】

$$A = -\log_{10} \left(\frac{\text{透過光の光強度}}{\text{初めの光強度}} \right)$$

は硝酸イオンのモル吸光係数であり、 c は硝酸イオンの濃度であり、 L はサンプルの経路長である。硝酸イオンのモル吸光係数のスペクトルは先行技術において既知であり、図1に表示されている。波長がおよそ 240nm より大きい場合、吸光はとても小さく、波長が 240nm より減少すると吸光は急に増加する。硝酸イオンによって強く吸光される光の波長 (すなわち、およそ 240nm より小さい波長) を生じさせるために、先行技術では、光学的硝酸イオンセンサにおいて、キセノンランプまたは重水素ランプが概して使用されている。キセノンランプおよび重水素ランプは、両方とも、 240nm より小さい紫外線の放射を含む広帯域で放射 (すなわち、放射範囲には、波長の範囲が含まれている) する。また、 206nm にて放射するヨウ化水銀ランプのような、他のランプも提案されている。

40

【0008】

紫外線の吸光を用いた硝酸イオン濃度の測定の精度を改良するための先行技術において

50

は多くの特徴が開示されている。例えば、ランベルト・ベールの法則の式における「初めの光強度」の適切な値を定めるための光源の強さを決定するために基準測定が用いられる。この測定を行うための方法には、基準チャンネルを生成するようにビームを分離すること（例えば、DE4407332C2）、ビームの一部が検体を通過しないようにビームを拡げ、測定経路または基準経路のどちらも遮断するための可動のビームブロックを組み合わせること（例えば、AT408488B）、または、基準物質をビームの経路に挿入および除去すること（例えば、US3853407A、WO03067228A1）が含まれる。

【 0 0 0 9 】

複数の波長における硝酸イオンによる吸光の測定についても、先行技術に開示されている。例えば、波長における吸光の信頼度を決定するために、2つ以上の紫外線の波長を利用することが、DE3324606C2およびJP4109596B2に記載されている。

10

【 0 0 1 0 】

流体中の硝酸イオンの濃度が、200nmから240nmの範囲の波長を有する光の吸光から決定された場合、当該流体中の他の成分が、（硝酸イオンに加えて、）未知の量により同じ光を吸収したとすると、その測定結果は正確ではなくなる可能性がある。異なる波長における第2の吸光測定を使用することによって、この不正確さを軽減し得る。第1の例として、GB2269895B、JP3335776B2およびDE10228929A1を含む特許文献は、有機物の分子によって生じる吸光を補正するために、250nmから300nmの範囲の波長における吸光の測定を用いることを開示している。第2の例として、DE19902396C2、JP4109596B2およびJP3335776B2の特許文献に、浮遊している粒子によって生じる光散乱の計算の方法が詳述されている。これらの文献では、830nmにおける透過、633nmにおける透過、および光散乱の直接測定のそれぞれが用いられている。

20

【 0 0 1 1 】

特許文献DE19902396C2およびAT408488Bに、正確性を改善するための2つの異なる経路長を用いる硝酸イオンの濃度測定について記載されている。また、GB2269895Bに、可変の測定経路長の使用について記載されている。これは、特定の硝酸イオンの濃度に対する好ましい吸光度を得るために使うことができる。それゆえ、センサの測定可能な濃度の範囲を広げることができる。加えて、特許文献JP2000206039Aには、高濃度の硝酸イオンが存在する場合、吸光の測定には、より長い波長が使用されるべきであることが示されている。

30

【 0 0 1 2 】

先行技術に、硝酸イオンセンサのための2つの異なる検出器の構成が記載されている。第1の構成は以下の通りである（例えば、DE3324606C2）。UVランプ（例えば、キセノンランプまたは重水素ランプ）からの広帯域の光が検体の水を介して伝播する。当該水を介して伝播した光は、その後、中心波長周辺の波長の範囲を有する光を透過する帯域フィルタを用いてフィルタ処理される。そして、フィルタを伝播した光は、その後、光検出器を用いて検出される。好適な深紫外線波長(200nmから240nm)に対する帯域フィルタは、比較的、性能が乏しく、高価である。例えば、通過帯域である半値全幅（FWHM）が10nmの市販の利用可能なフィルタは、最大転送量が20%未満である。さらなる短所は、同じ波長において機能する基準チャンネルおよび測定チャンネルが使用される点で、適合した複数のフィルタが必要となり得ることである。第2の構成は以下の通りである（例えば、AT408488B）。UVランプからの広帯域の光は、検体の水を介して伝播する。当該水を伝播した光は、その後、透過光（すなわち、波長の機能としての光の強度）のスペクトルを測定する光検出器を用いて検出される。この第2の構成は、高精度の硝酸イオンの濃度測定を可能とするが、光検出器の構成はコストがかかる。

40

【 0 0 1 3 】

先行技術には、浸水センサおよびインラインセンサのどちらの硝酸イオンセンサも含まれている。浸水センサは、測定対象である検体となる水にセンサの一部または全てを浸すことによって、センサに当該水を供給するものである。インラインセンサは、検体となる水が当該センサに継続的に供給されるものであり、当該水は流入口と流出口との間を流れ

50

ているときに測定される。

【 0 0 1 4 】

先行技術には、キセノンランプおよび重水素ランプ以外の光源を用いる他の分野（硝酸イオンをセンシングするため以外のもの）における光学センサのための装置が含まれる。特許出願DE102011081317A1は、インラインセンサに用いられる代替光源を開示している。1つ以上の固体紫外線光源がハウジング内に保持され、240nmから400nmの範囲の波長で放射し、10nmから20nmの範囲のFWHMを有する。測定値を得るために、複数の光源を、順番にパルスングすることによって駆動させる方法が含まれている。

【 0 0 1 5 】

センサへ適用する固体光源を使用する他の例としては、特許出願US20130015362A1がある。当該特許では、細菌のような粒子の存在を検出するセンサの光源として周波数2倍化レーザの使用を開示している。DE102011081317A1およびUS20130015362A1のどちらも、水中における硝酸イオンの濃度の測定に適した装置を提供するものではない。固定光源を用いる光学的な硝酸イオンのセンサは先行技術に見出すことができない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 6 】

【特許文献1】DE4407332C2

【特許文献2】AT408488B

【特許文献3】US3853407A

20

【特許文献4】W003067228A1

【特許文献5】DE3324606C2

【特許文献6】JP4109596B2

【特許文献7】GB2269895B

【特許文献8】JP3335776B2

【特許文献9】DE10228929A1

【特許文献10】DE19902396C2

【特許文献11】GB2269895B

【特許文献12】JP2000206039A

【特許文献13】DE102011081317A1

30

【特許文献14】US20130015362A1

【発明の概要】

【 0 0 1 7 】

本開示の一態様によれば、流体中の一または複数種類のイオン、分子、または原子の濃度を測定するためのセンサは、入射光の強度を測定する第1の光検出装置と、固体発光装置を含む第1の光源とを備え、上記第1の光源は、上記流体に入射する、240nm（ナノメートル）未満の波長を有する光放射し、上記第1の光検出装置は上記流体を通過した光を受光する。

【 0 0 1 8 】

前述および関連する目的を完遂するために、本発明は、以下に十分に記載された特徴および特に請求項において示される特徴を含む。以下の記載および添付の図面は、本発明に係る特定の詳細な例示的な実施形態を示す。これらの実施形態は例示であり、本発明の原理における多様な用途のうちの一部が適用されてもよい。本発明の他の対象、利点および新規の特徴は、以下の詳細な本発明の記載を図面と共に考慮することにより明白となる。

40

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 9 】

先行技術における光学的な硝酸イオンセンサは、短所がいくつかある。例えば、ガス錯体で満たされている重水素ランプまたはキセノンランプを用いるため、硝酸イオンセンサは、高いコストで、大きな容量（2,000cm³）を占め、高電圧（400V）の駆動電子回路を必要とし、消費電力が高く（正確な出典および使用された構成によれば、2Wと7.5Wとの

50

間)、測定が行われる前に暖機時間を必要とし、効率が悪く高コストの帯域フィルタを必ず備えることとなる。これらの短所は、硝酸イオンセンシングを幅広く展開するときに、重大な障壁となる。

【0020】

水中の硝酸イオンの濃度を測定するための、新しく、低コストであるセンサ技術に対して長年にわたる需要がある。本発明よりも前の少なくとも15年間、この分野において顕著な進展はなかった。本発明に係る装置によってこの需要は満たされる。これにより、安全ではない飲用水(例えば、地下水)を、使用時に特定するというを含む、より幅広い用途において、硝酸イオンセンシングの実際の使用を可能にし、環境の測定を幅を広げ、水産養殖および水栽培における食品の生産性および廃液処理を改善する。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明に係る装置は、先行技術における1つ以上の短所を克服し、流体中のイオン、分子、または原子の濃度を測定できる。本発明に係る装置は、光源としての固体発光部材(例えば、発光ダイオード(LED)またはレーザーダイオード(LD)の形態における固体発光装置)を含み、流体中のイオン、分子、または原子の濃度を測定するために240nmより小さい波長の光の透過率の測定結果を用いる。当該装置は、水中の硝酸イオン濃度の測定に使用されてもよい。

【0022】

駆動中、光源から放射された強度 P_1 の光は検体に入射し、光検出手段により透過光の強度 P_2 が測定される。光の透過率 P_2/P_1 から、イオン、分子または、原子(以降、「対象物」とよぶ)による光の吸光度が測定可能となり、対象物の濃度は、ランベルト・ベールの法則を用いて決定され得る。任意ではあるが、強度 P_1 は第2光検出手段により測定されてもよい。

20

【0023】

水中の硝酸イオンの濃度を測定するための、新しく、低コストであるセンサ技術に対して長年にわたる需要がある。本発明よりも前の少なくとも15年間、この分野において顕著な進展はなかった。本発明に係る装置によってこの需要は満たされる。すなわち、使用時における安全ではない飲用水(例えば、井戸から引き上げた水に対する)の特定を含むさらに広い領域の適用における、硝酸イオンセンシングの実際の使用を可能にし、環境の測定を広げ、水産養殖および水栽培における食品の生産性および廃液処理を改善する。

30

【発明の効果】

【0024】

センサシステムの他の光学的な損失を計算することによって、対象物の吸光度をより正確に測定することができる。

【0025】

本発明の一態様によれば、濃度の計算の信頼性を改善するために、光源から放射された光の波長は、光源の動作条件が変化しても安定している。本発明のこの態様は、光源から放射された光の波長の小さなシフトにより、対象物の吸光係数が顕著に変わる場合、例えば、水中の硝酸イオンに対する205nmと240nmとの間のシフトの場合において、特に有効である。この問題は、固体発光素子が、動作条件(例えば、温度、駆動電流/電圧)に依存して、放射する光の中心波長を変化させるために生じる。先行技術における硝酸センサは、広帯域ランプおよび帯域フィルタを使用するため、吸光度の測定に用いる光の波長の変化による影響を受けない。しかし、この不正確性は、固体素子を含む光源より放射された240nmより小さい波長を有する光の吸光を使用する硝酸イオンセンサに対して重大な問題に成り得る。この光源の誤差は、吸光を測定するための240nmから400nmの範囲における波長を用いた固体紫外線光源の使用が開示されている先行技術(例えば、DE102011081317A1)には見出すことができない。

40

【0026】

本発明の一態様においては、センサ装置の正確性を改善するために、光源から放射され

50

た光の中心波長が直接的または間接的方法によって測定される。このことは、適切な吸光係数 () が決定され、濃度計算に用いられることにより、光源の波長の変化による誤差の影響を減らすことを示す。

【 0 0 2 7 】

本発明の一態様においては、光源から放射された光のスペクトルの帯域幅は狭い。これにより、製造および較正が容易で、信頼性の高いセンサ装置を提供できる。光源から放射された光の波長が異なるときに対象物の吸光係数が変化する場合、対象物の濃度に対する吸光度に望ましくない非線形な依存性が生じる。これは、特に、水中の硝酸イオンの濃度を測定するためのセンサ装置に生じる問題である。光のスペクトルの帯域幅が2nmよりも小さくならない限り、硝酸イオンの濃度に対する吸光度の依存性は高非線形となる。実際、対象物の濃度に対する吸光度の線形依存性は、大きな利点である。なぜなら、検体において着目するイオン、分子、または原子の濃度を算出するために、非線形を補正する要素を使用する必要がないためである。それゆえ、センサの較正工程を簡易化するとともに、幅広い濃度範囲において精度を高めることができる。

10

【 0 0 2 8 】

本発明の他の態様に係る装置は、固体発光素子および一つ以上の周波数変換素子を含む光源を使用する。周波数変換素子は、例えば、第二高調波発生プロセスによって、固体発光素子から放射された光の周波数を変換する。この装置は、周波数変換が、固体発光素子から放射されたものより短い波長の光を生じさせる場合、特に利点がある。この場合、動作条件の変化によって生じる光源から放射される中心波長のシフトの程度は、固体発光素子の中心波長のシフトより小さい。周波数変換素子を、特定の範囲の波長の光を優先的に周波数変換する構成とした場合、光源から放射された中心波長のシフトの程度はさらに減少し得る。光源に周波数変換素子を含めることにより、本発明に係る装置の信頼性を改善することができる。周波数変換された光源を使用することによる利点は、これまで、先行技術において認められておらず、水中の硝酸イオンの濃度を測定するセンサ装置に用いる場合に特に有効である。

20

【 0 0 2 9 】

本発明のさらなる態様では、一つ以上の補助的な光源、あるいは第2の光源を任意でセンサ装置に備え、これらを用いて、システムおよび検体を通る一つ以上の異なる波長を有する光の透過率を測定してもよい。一つ以上の補助的波長を有する光の透過率を用いて、第1の光源から放射された光の透過率に影響するかもしれない検体またはシステムの性質を決定してもよい。これにより、検出された対象物による吸光度の値をより正確とすることができ、よって、得られる対象物の濃度をより正確な値とすることができる。

30

【 0 0 3 0 】

本発明の諸態様に係るセンサ装置のような装置は、従来技術に記載されたセンサ技術、とりわけ、水中の硝酸イオン濃度を測定するセンサ向けのセンサ技術に対して大きな利点を提供するものである。

【 0 0 3 1 】

固体発光素子を用いて水中の硝酸イオン濃度をモニタリングするセンサは、これまで従来技術にはなかった。本明細書に教示したように固体発光素子を用いることで、従来技術のセンサに比べて大きな改良がもたらされる。例えば、本発明に係る硝酸イオンセンサは、従来技術のセンサに比べ、コストが低く、サイズが小さく、堅牢さが増し、信頼性が増し、消費電力が低減されている。

40

【 0 0 3 2 】

さらに、本発明に開示した、固体光源の発生させた光の波長を制御またはモニタリングするのに指標を用いることは、 $d(\)/d$ が大きい対象物の濃度を測定するよう構成されたセンサ装置の信頼性の欠如を解決するうえで重要である。この問題は、本明細書において初めて認識されたものであり、固体発光素子の発光波長が素子の動作条件に依存してもともと不安定であるため水中の硝酸イオン濃度を測定するのが難しいという特有の問題にとって重要なものである。狭いスペクトル帯域の固体発光素子(例えば、レーザダイオ

50

ード)の使用のため、有意に改善された濃度に対する吸光度の依存の線形性は、さらに、より高い確実性およびより容易に作成されるセンサを提供する。

【0033】

センサ装置用の光源に周波数変換素子を用いることで、本発明の利点をさらに増すことができる。とりわけ、固体発光素子の波長の変動によって生じる誤差および信頼性の欠如を減らすことができるという予期せぬ利点や、スペクトル帯域幅をさらに減らして濃度に対する吸光度の依存性における線形性を極めて高くするという予期せぬ利点である。粒子を利用して吸光を測定する従来技術のシステム(US20130015362A1)は、SHGを用いて吸光測定用の光を提供することを含んでいる。しかしながら、この従来技術に係るセンサ装置は、水中の硝酸イオン濃度を測定するには不向きである。とりわけ、US20130015362A1 10に係る装置は、周波数2倍化によって発生させた光の波長または発光のスペクトル帯域幅に対して何の制御も行わない。これらの特徴の両方ともが、本明細書において、実行可能な硝酸イオンセンサ装置の重要な諸態様であることが示されている。

【図面の簡単な説明】

【0034】

添付された図面において、同じ参照番号は、同じ構成または同じ特徴を示す。

【図1】図1は、先行技術に開示された水中の硝酸イオンのモル吸光係数スペクトルを示す図である。

【図2】図2は、本発明の一態様に係るセンサ装置の一例を示す図である。

【図3】図3は、光源から出射された光の中心波長のシフトにより、硝酸イオンの濃度測定に生じる誤差を示す図である。 20

【図4】図4は、異なるスペクトル帯域(中心波長=220nm、経路長=0.25mm)を有する光に対する、水中の硝酸イオンの濃度における吸光度の依存性を示す図である。

【図5】図5は、本発明の一態様に係る、周波数変換素子を備えているセンサ装置の一例を示す図である。

【図6】図6は、周波数変換の構成を備えていないセンサ装置(実線)と周波数2倍化素子を備えているセンサ装置(点線)とにおける、固体発光素子から出射された光の中心波長のシフトによるに硝酸イオンの濃度測定に生じる誤差の比較を示す図である。

【図7】図7は、異なる駆動電流の範囲において、周波数変換されていない光(a)と周波数が2倍に変換された光(b)との中心波長の比較を示す図であり、矢印は駆動電流の増加の方向を示す。 30

【図8】図8は、周波数変換されていない光および周波数が2倍に変換された光の帯域の比較を示す図である。

【図9】図9は、本発明の一態様に係る、補助光源を備えているセンサ装置の一例を示す図である。

【図10】図10は、パルス動作モードに使用される2つの光源のタイムラインを示す図である。

【図11】図11は、本発明の有利な一態様に係る、補助光源を備えているセンサ装置の一例を示す図である。

【図12】図12は、図11に示すセンサ(本発明)を用いて得られた結果、および100 mg/litre 未満の濃度の硝酸イオンを含むサンプルにおけるカドミウム比色定量分析から得られた結果を比較した図である。 40

【図13】図13は、図11に示すセンサを用いて得られた結果、および100mg/litreより高い濃度の硝酸イオンを含むサンプルにおけるカドミウム比色分析から得られた結果を比較した図である。

【図14】図14は、本発明の一態様に係る、光散乱の測定を含むセンサ装置の一例を示す図である。

【図15】図15は、飲料水システムにおいて、例示的なセンサ装置を配置可能な位置を示す図である。

【図16】図16は、自動濃度調節手段を備えている例示的なセンサ装置を配置可能な位 50

置を示す図である。

【図 1 7】図 1 7 は、検体処理手段を配置可能な位置配置を示す図であり、(a) はインライン型を示し、(b) は浸水型を示す。

【図 1 8】図 1 8 は、本発明の一態様に係る光源の一例を示す図である。

【図 1 9】図 1 9 は、本発明の一態様に係る、第 2 波長を測定するために使用されるポンプ光を含むセンサ装置の一例を示す図である。

【図 2 0】図 2 0 は、本発明の一態様に係る、第 2 波長の測定にポンプ光を使用するセンサ装置の一例を示す図である。

【図 2 1】図 2 1 は、ポンプ波長放射素子に供給される電流の作用としての、ポンプ光 Pa の光強度の出力の変化、および、周波数が 2 倍化された光 Pb の光強度の出力の変化を示す図である。

10

【図 2 2】図 2 2 は、既知の希釈 N I S T 標準硝酸によって調製された溶液の濃度と、図 1 1 に示すセンサを用いて得られた結果とを比較した図である。

【図 2 3】図 2 3 は、図 1 1 に示すセンサ(本発明)を用いて得られた結果と、N I S T 標準硝酸を標準的なラボ施設で調整し UV 質量分析により得られた結果とを比較した図である。

【図 2 4】図 2 4 は、異なるスペクトル帯域(中心波長 = 223nm、経路長 = 0.75mm)を有する光に対する、水中の硝酸イオンの濃度における吸光度の依存性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 5 】

20

本発明に係るセンサ装置は、従来技術のセンサの短所を克服しつつ、流体内のイオンまたは分子の濃度を測定することができる。本発明に係るセンサ装置は、固体発光部品(例えば、発光ダイオード(LED)またはレーザーダイオード(LD))を光源として備え、240nm 未満の波長を有する光の透過率の測定値を用いて、流体内に存在するイオンまたは分子の濃度を測定する。上記装置は、水中の硝酸イオン濃度を測定するのに用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明の一態様に係る例示的なセンサ装置を図 2 に示す。上記センサ装置は、検体 2 中の対象物 1 の濃度を測定するよう構成されている。対象物 1 は、一または複数種類のイオン、分子、原子、またはそれらの任意の組み合わせでよい。光源 3 は固体発光素子 4 (固体発光装置とも称する)を有し、240nm 未満の一または複数の波長を有する光 5 を発し、当該波長は少なくともその一部が対象物 1 に吸収される。光源の発した光 5 の一部またはすべてが検体 2 に入射し、検体 2 内を伝搬する。検体に入射する光を入射光 6 と称し、強度 P_1 を有する。当該光は検体の判明した距離 L を伝搬する。上記光の一部は、検体 2 内に存在する任意の対象物 1 に吸収される。検体 2 内を伝搬し終えると、上記光は透過光 8 と称され、強度 P_2 を有する。透過光 8 は第 1 光検出手段 9 に入射し、第 1 光検出手段 9 を用いて透過光 8 の強度を測定する(光源 3 および第 1 光検出手段 9 を第 1 センシング素子と称してもよい)。 P_1 および P_2 の値を用いて、光の透過率 (P_2 / P_1) を測定し、それによって、検体内の対象物による入射光 6 の吸光度を測定してもよい。それから、当該吸光度から、検体内の対象物の濃度を計算してもよい。すべての部材間での光の結合は、自由空間伝搬によって行ってもよいし、レンズのようなビーム成形手段によって行ってもよい。

30

40

【 0 0 3 7 】

光 6 の波長において実質的に透過性の二つの窓 1 0 および 1 1 (例えば、各窓は光の少なくとも 1 0 %、好ましくは少なくとも 5 0 % を透過する)のあいだに検体 2 を任意で配置し、入射光 6 が結合して、検体の判明した距離 L だけ通過するようにしてもよい。検体 2 は流体(例えば、液体または気体)である。例えば、検体は水でもよい。

【 0 0 3 8 】

入射光 6 の強度 (P_1) を、第 2 光検出手段 2 0 を用いて任意で測定してもよい。当該測定では、 P_1 は、第 2 検知手段 2 0 に入射した光の強度に比例する。第 2 光検出手段 2 0 を光源 3 内部に配置して、例えば、光源 3 内部の固体発光素子 4 が発した光 2 1 の強度を検知してもよい。あるいは、第 2 光検出手段 2 0 を光源 3 の外側に設置して、光 5 の強度を

50

検知してもよい。任意で、部分反射ミラー 22 のような光学部品が光 5 に作用し（例えば、光源 3 と検体 2 のあいだに配置されている）、光 5 の一部を第 2 光検出手段 20 に結合させてもよい（この例示的な構成を図 2 に示す）。第 2 光検出手段 20 を備える利点は、それを用いて光源 3 の発した光 5 の強度の変動を特定し、それによって光の透過率をより正確に測定できることである。

【0039】

あるいは、 P_1 は、光源 3 の動作条件（例えば、光源 3 に供給される電流および/または電圧）および光源 3 の動作条件に対する P_1 の判明した依存性に基づいて測定してもよい。

【0040】

第 1 光検出手段 9 の出力を用いて、入射光 6 が検体 2 の判明した距離 L を通過する際の対象物 1 による入射光 6 の吸光度 A を測定する。光の透過率 (P_2 / P_1) は、光がセンサ装置内を伝搬するあいだの全光損失に依存する。光損失の例としては、窓 (10、11) における反射損失や吸収損失、検体が起こす分散損失（例えば、濁度による）、検体内の吸収損失（例えば、対象物による吸収、または検体内の他のイオン、分子、または原子による吸収による）が挙げられる。 P_2 / P_1 の値は、次のように記載してもよい。

【0041】

【数 2】

$$\frac{P_2}{P_1} \approx T_A \times \prod_{i=1}^{i=n} T_i$$

(1 - T_A) は検体内の対象物により吸光された光の一部であり、対象物による吸光度は $A = -\log_{10}(T_A)$ である。(1 - T_i) ($i=1$ to n) は他の n 個の要因 (n other causes) それぞれによって損失した光の一部である。例えば、主要な損失が、第 1 の窓による反射および吸光 ($T_1 = 0.94$)、検体内の散乱 ($T_2 = 0.98$)、検体内の有機分子による吸光 ($T_3=0.90$)、第 2 の窓による反射と吸光 ($T_4 = 0.95$) によるものである場合、 $n=4$ であり、以下の式が成り立つ。

【0042】

【数 3】

$$\frac{P_2}{P_1} \approx T_A \times \{0.94 \times 0.98 \times 0.90 \times 0.95\}.$$

特定のセンサ装置については、 T_i の値は既知であるかもしれない（例えば、キャリブレーションプロセスによって）。 T_i の値のいくつかあるいはすべてを、センサ装置の動作中に、別個の測定手段を通して決定してもよい。したがって、対象物の吸光度 A は、光の透過率 (P_2 / P_1) を測定して決定してもよい。入射光 6 の一つ以上の波長 () における対象物 1 の吸光度 A 、判明した距離 L 、判明したモル吸光係数 () を用いて、検体中の対象物 1 の濃度を測定してもよい。

【0043】

センサ装置は、第 1 光検出手段 9 からの入力を受け取り、かつ任意で第 2 光検出手段 20 からの入力を受け取るコントローラ 23 を、任意で備えてもよい。コントローラ 23 は、これらの入力を用いて吸光度 A を測定してもよく、さらにアルゴリズムを用いて対象物 1 の濃度を測定してもよい。例えば、コントローラ 23 は、マイクロコントローラ/マイクロプロセッサおよび他の電子回路を備えてもよい。コントローラ 23 はさらに、電流を光源 3 の任意の部位（固体発光素子 4 を含む）に供給する電流発生手段を備えてもよい。

【0044】

本発明の一態様では、固体発光素子 4 は、中心波長が 240nm 未満の光 21 を発する一以上の LED または一以上のレーザダイオードでもよい。光の中心波長は 200nm より大きいことが好ましい。固体発光素子を用いると、従来技術のセンサで用いられるバンドパスフィルタを備えたランプに比べて大きな利点がある。例えば、堅牢性が増すこと、耐用年数が伸びること、電力消費が下がること、サイズが小さくなることである。

10

20

30

40

50

【0045】

本開示全体に渡って、波長の数値は、屈折率が約1である空気を伝搬する光の波長の数値である。LEDやレーザダイオードは通常、中心波長の周りに分布する波長範囲を有する光を発する。例えば、中心波長は、従来の最小二乗誤差法を用いる光の発光スペクトルに最も適したガウス関数の中心に等しくてもよい。

【0046】

本発明の一態様では、光源3の発する光5の中心波長(λ_c)を光源の動作条件の変動に対して安定させ、例えば、それによって、 λ_c が当初の値から $\pm 4\text{nm}$ 未満、好ましくは $\pm 2\text{nm}$ 未満、もっとも好ましくは $\pm 1\text{nm}$ 未満だけしか変動しないようにし、それにより、センサ装置の信頼性を高める。光源の動作条件の変動としては、周辺温度の変動、光源の温度の変動、および/または光源に供給される電流および/または電圧の変動が挙げられる。本発明のこの態様は、次のようなセンサ装置が信頼性の高い動作を行うのにとりわけ有益である。すなわち、光の波長(例えば、対象物の吸光係数スペクトルの「吸収端」の波長に類似した波長や、「吸収ピーク」の端部の波長)の小さな変化に対して対象物の吸光係数($\epsilon(\lambda)$)が大きく変動する、

【0047】

【数4】

(すなわち、 $\left. \frac{d\epsilon(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_c}$ は、大きな正の値、または大きな負の値を持つ)

ような対象物の濃度を測定するよう構成されているセンサ装置である。これは、対象物が硝酸イオンであり、検体が水であり、センサ装置が水中の硝酸イオン濃度を測定するよう構成されており、中心波長が約205nmから240nmであるとき、とりわけ重要である。この場合、 $d\epsilon(\lambda)/d\lambda$ は、205nmから240nmの波長に対しては大きな負の値となり、207nmから227nmの波長に対しては、約 $-200 \text{ litres} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ という極めて大きな負の値となり、約220nmの波長に対しては、約 $-664 \text{ litres} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ という群を抜いて大きな負の値となる。

【0048】

光源3の発した光の中心波長が変動に対して安定していない場合、測定された吸光度から濃度を決定するのに用いられる吸光係数($\epsilon(\lambda)$)が不適切なため、センサ装置の信頼性が低下するかもしれない。例えば、光源3の発した光5が中心波長 λ_c を有していると予測される場合、吸光度から濃度を求める計算は、吸光係数として($\epsilon(\lambda_c)$)を想定する(明瞭にするため、本段落では、光5は単一の波長 λ_c を有し、光5の帯域波長は無視できるほど小さいものとするが、一般にはそうではない)。しかしながら、固体発光素子4が発した光の波長がシフトしたために光源3の発した光5が中心波長 $\lambda_c + \Delta\lambda$ を有した場合、濃度計算は誤りとなる。これは、吸光係数($\epsilon(\lambda_c + \Delta\lambda)$)を用いた方がより適切なためである。例えば、水中の硝酸イオン濃度を測定する場合、図3に、中心波長が当初の220nmから $\Delta\lambda$ だけシフトしたために生じた硝酸イオン濃度の測定の相対的な誤差を示す。当該誤差は、 $|\Delta C/C| < 1 \text{ nm}$ という小さな値においてさえ大きい。この測定誤差の原因は従来技術の硝酸イオンセンサには当てはまらず、これまでは認識されてこなかった。従来技術の硝酸イオンセンサは、広帯域ランプ(例えば、キセノンランプや重水素ランプ)をバンドパスフィルタと組み合わせて、240nm未満の波長を有する光を提供する。当該フィルタは、240nm未満の波長を有する光の波長範囲を透過させる。これらのバンドパスフィルタによって透過される光の波長範囲は、動作条件の変化(例えば、周辺温度の変化)にさほど影響されない。したがって、従来技術の硝酸イオンセンサは、吸光度を測定するのに用いる光の波長のシフトに影響されない。

【0049】

固体光源は、光源の温度、光源に供給される電流および/または電圧などの動作条件の変化によって、発光の波長が大きくシフトするかもしれない。例えば、レーザとLEDでは

、温度変動の場合、発光の中心波長の通常シフトは1 nm/10 °Cである。さらなる例では、光源に供給される電流の変化の場合、発光の中心波長は、通常動作電流の範囲に渡って数nm変化するかもしれない。したがって、センサが固体発光素子4を含む光源3の発した240nm未満の波長の光の透過率から対象物の濃度を測定するよう構成されており、当該対象物の $d(\lambda)/d$ が240nm未満の波長に対して大きな正の値または大きな負の値を示す場合は、当該センサは、光源3の動作条件に変動があれば信頼性が欠如してしまうかもしれない。

【0050】

こうした信頼性の欠如は、固体発光素子4を含む光源3の発した240nm未満の波長の光の透過率を用いる硝酸イオンセンサにとっては重大な問題である。

10

【0051】

この誤差の原因は、吸光度の測定に波長240nmから400nmの固体UV光源を使用することを記載している従来技術では見出されていない(例えば、DE102011081317A1)。

【0052】

この問題を解決するため、本発明の一態様では、光源3の発した光5の中心波長を、光源の動作条件の変動に対して安定させる。本発明の一態様によれば、これを実現しうるものとしては、以下に掲げるもののうち一つまたはそれらの任意の組み合わせが考えられるが、これらに限定されるものではない。

1) 光学波長安定素子24の使用。波長安定素子24は、固体発光素子4の発した光の中心波長が、動作条件の変動により変動するのを低減する。例えば、波長安定素子は、表面回折格子、ポリウムブラッグ格子、他の回折格子、あるいは固体発光素子4の発した光の一部を固体発光素子4に戻し固体発光素子4が特定波長を発光するのを優先的に促進する2色性ミラーでよく、それにより、動作条件が変化するときの発光波長の変化を、波長安定素子がない場合に比べて低減する。例えば、固体発光素子4がレーザダイオードを備えており、波長安定素子24が表面回折格子である場合、当該表面回折格子を用いて外部共振器型ダイオードレーザ(例えば、リトロウ型またはリットマン・メトカーフ型)を構成してもよい。これは、図2に概略的に示される、例示的な構成である。レンズのような光学素子を、固体発光素子4と波長安定素子24のあいだに配置してもよい(この光学素子は図2には示していない)。波長安定素子24は、図2の例のように、必ずしも固体発光素子4と検体2のあいだに配置しなければならないわけではない。

20

2) 任意の温度制御手段25の使用。温度制御手段25は、固体発光素子4の温度を特定範囲内に保ち、それにより、固体発光素子の発した光の波長が動作条件の変化により変動するのを低減する。例えば、固体発光素子4の温度を中心温度から $\pm 1^\circ\text{C}$ の特定範囲内に保つてもよく、それにより、周辺温度および/または固体発光素子4に供給される電流が変動する際の発光の波長の変動が、温度制御手段25がない場合より低減される。温度制御手段25は、任意のコントローラ23から制御入力を受け取ってもよい。図2に概略的に示す例示的な構成は、温度制御手段25を含む。

30

3) 光学波長フィルタ26の使用。波長フィルタ26は、ある範囲内の一つ以上の波長を有する光を、その範囲外の波長よりもよく透過する。したがって、固体発光素子の発した光の波長が動作条件の変化により変化した場合でも、フィルタ内を伝搬した光の波長の変動を低減する。適切な波長フィルタの例としては、バンドパスフィルタ、ショートパスフィルタ、ロングパスフィルタ、回折格子、およびプリズムが挙げられる。

40

【0053】

本発明の一態様では、光源3の発した光5の中心波長は、直接的または間接的な方法によって決定され、それによってセンサ装置の信頼性を高める。本発明のこの特徴を用いて、図3に示した誤差の影響を低減してもよい。固体発光素子4の発した光の波長が動作条件の変化で変化した場合でも、中心波長 λ_c が決まったならば、適切な吸光係数 (μ_c) を用いて、吸光度から対象物の濃度を決定することができる。本発明の一態様によれば、これを実現しうるものとしては、以下に掲げるもののうち一つまたはそれらの任意の組み合わせが考えられるが、これらに限定されるものではない。

50

1) 光学温度検知手段 27 の使用。温度検知手段が、固体発光素子 4 または光源 3 の温度を測定してもよい。固体発光素子 4 または光源 3 の温度を、固体発光素子 4 の発した光の中心波長の間接的な指標として用いてもよい。例えば、固体発光素子 4 の温度を、温度に伴う発光中心波長の判明変化量または推定変化量と比較してもよい。例えば、温度検知手段はサーモカップルまたはサーミスタでもよい。

2) 電流検知手段の使用。電流検知手段が、固体発光素子 4 に供給された電流を測定してもよい。固体発光素子 4 に供給された電流の判明値を、固体発光素子 4 の発した光の中心波長の間接的な指標として用いてもよい。例えば、固体発光素子 4 に供給された電流を、電流に伴う発光中心波長の判明変化量または推定変化量と比較してもよい。光波長を安定させるため、電流調節器および/または電圧調節器を使用して、発光装置に供給される電流および/または電圧を調節してもよい。

3) 固体発光素子 4 の発した光の中心波長の、分光光度手段(本明細書では波長センサとも呼ぶ)による測定。

【0054】

光の中心波長を直接または間接に決定する任意の手段により、任意のコントローラ 23 に入力を行い、吸光度から定められた対象物の濃度の精度を高めるのに用いてもよい。例えば、温度検知手段で測定した温度を、コントローラ 23 に入力してもよい。

【0055】

本発明の一態様では、光源 3 の発した光は、狭スペクトル帯域幅(例えば、2nm未満、好ましくは約1nmのスペクトル帯域幅)を有し、それにより、製造が容易で、キャリブレーションが容易で、信頼性の高いセンサ装置を提供する。本発明のこの態様は、光の波長の小さな変化に対して光の吸光係数()が大きく変動するような対象物の濃度を測定するよう構成されたセンサ装置の動作を信頼できるものにするのにとりわけ重要である。

【0056】

光のスペクトル帯域幅は、当該光に存在する波長範囲の指標である。本開示では、スペクトル帯域幅は、光のスペクトルの半値全幅(FWHM)として定義される。例えば、スペクトル帯域幅は、従来の最小2乗誤差法を利用する光のスペクトルに適したガウス関数のFWHMに等しい。

【0057】

対象物の吸光係数()が入射光 6 の異なる波長ごとに変動する場合、吸光度は対象物の濃度に対し、望ましくない非線形の依存性を持っている。入射光 6 のスペクトル帯域幅内で吸光係数がより多く変化するほど、反応はそれだけ非線形になる。これは、水中の硝酸イオン濃度を測定するよう構成されているセンサ装置にとってはとりわけ問題である。この場合、硝酸イオンの()の値は、240nmの波長と200nmの波長のあいだで、(=240 nm) 100 litres.mol⁻¹.cm⁻¹の値から(=200 nm) 10,000 litres.mol⁻¹.cm⁻¹の値へと、急速に変化する。この場合、硝酸イオン濃度に対する吸光度の依存性は、入射光 6 のスペクトル帯域幅が2nm未満でなければ、極めて非線形である。非線形性は、図4のプロットから明らかである。このプロットは、中心波長が220nm、スペクトル帯域幅が10nm、2nm、1nm、0.1nmである入射光 6 における、硝酸イオン濃度に対する吸光度の依存性を示している。このプロットは、スペクトル帯域幅が10nmである入射光 6 において、吸光度が硝酸イオン濃度に対して実質的に非線形の依存性を持っていることを示している。それに対して、スペクトル帯域幅が2 nm未満、とりわけスペクトル帯域幅が1 nmか0.1 nmの入射光 6 において、当該依存性は実質的に線形である。

【0058】

対象物の濃度に対する吸光度の実質的に線形の依存性は大きな利点である。そうすれば、検体中の所定のイオンまたは分子の濃度を計算するのに非線形修正因子(nonlinear correction factor)を必要としなくなるからである。したがって、センサのキャリブレーションプロセスが単純化され、広い濃度範囲に渡って高い精度を達成することができる。

【0059】

本発明によれば、センサ装置で用いられる入射光 6 のスペクトル帯域幅は2 nm未満であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。これにより、従来技術のセンサ（例えば、硝酸イオンセンサ）に比べて線形性という大きな利点が得られる。優先的には、例えば、半導体レーザ（例えば、レーザダイオード）または光ポンプレーザのような固体レーザを、固体発光素子4として用いる。このようにレーザを用いることにより、ずっと大きなスペクトル帯域幅を有するLEDのような光源に比べて大きな利点が得られる。LEDまたはレーザを用いることにより、従来技術に見られるような、UVランプ（例えば、重水素ランプまたはキセノンランプ）にバンドパスフィルタを組み合わせたものに比べて、大きな利点が得られる。レーザダイオードからの発光はスペクトル帯域幅が非常に小さく、通常は2 nm未満であり、「単色」と称されることもある。これは、検体によるレーザ光の吸収が、対象物の吸光係数スペクトルに関係なく、濃度に対して実質的に線形であることを意味する。それに対して、LEDの発光は通常、約10nmから20nmのスペクトル帯域幅を有する。従来技術のセンサに見られるような、UVランプ（例えば、重水素ランプまたはキセノンランプ）にバンドパスフィルタを組み合わせたものの発光は通常、10 nmを超えるスペクトル帯域幅を有する。

【0060】

本発明に係る他の一態様を図5に示す。このセンサ装置は、図2に関連して上記したセンサ装置と、いくつかの特徴、および利点の大部分またはすべてを共有している。図5の構成部品が図2の構成部品と類似している、あるいは類似の機能を有している場合、それらは同じ番号を与えられ、再度説明することはしない。本発明のこの態様によれば、光源30は、固体発光素子4と、一つ以上の周波数変換素子31とを備える。固体発光素子4の発する光21は、第1中心波長(λ_1)を含む。第1中心波長を有するこの光21の一部またはすべてが、周波数変換素子によって第2中心波長(λ_2)に変換される。好ましい例では、光21は、例えば第二高調波発生(SHG)プロセスによって、周波数変換素子31によって周波数二倍化され、第2中心波長を第1中心波長の約半分($\lambda_1/2$)にする。周波数変換素子の発した光32は、240nm未満の第2中心波長を有する光を含んでいる。好ましくは、光32は200nmを超える第2中心波長を有する光を含んでいる。この例では、周波数変換がSHGプロセスを含んでいる場合、光21は、480 nm未満の第1波長を有する光を含んでおり、好ましくは、400 nmを超える第1中心波長を有する光を含んでいる。代替例では、光32は、他の周波数変換によって光21から変換されてもよい。そうした他の周波数変換としては、第三高調波発生($\lambda_1/3$)、第四高調波発生($\lambda_1/4$)、第五高調波発生($\lambda_1/5$)、和周波発生、差周波発生が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

一例では、固体発光素子4はレーザダイオードを含む。例えば、固体発光素子4は、400nmから480nmの範囲、好ましくは420 nmから470 nmの範囲の第1中心波長を有する光を発するレーザダイオードを含んでもよい。他の例では、固体発光素子4は、ドープレザ結晶の利得媒体を含むダイオードポンプ固体レーザであってもよい。

【0062】

任意で、光源30はさらに、波長安定素子24を備えてもよい。この特徴は図5に含まれている。波長安定素子24は、固体発光素子4の発した光の波長が、動作条件の変動により変動するのを低減することができる。このようにして、波長安定素子24は、第1中心波長を有する光21（周波数変換素子31に対する「ポンプ」光である）の波長の変動を低減することができる。その結果、波長安定素子24は、光32中の、第2中心周波数を有する周波数変換光の変動を低減するという効果を奏する。これは、周波数変換光の波長が、光21の波長で定まるからである（例えば、周波数変換素子31のSHGプロセスの例では、光32の波長は、光21の波長の約半分である）。例えば、波長安定素子は、表面回折格子、ポリウムブラッグ格子、他の回折格子、あるいは固体発光素子4の発した光の一部を固体発光素子4に戻し固体発光素子4が特定波長を発光するのを優先的に促進する2色性ミラーでよく、それにより、動作条件が変化するときの発光波長の変動を、波長安定素子がない場合に比べて低減する。例えば、固体発光素子4がレーザダイオードを備えており、波長安定素子24が表面回折格子である場合、当該表面回折格子を用いて外

10

20

30

40

50

部共振器型ダイオードレーザ（例えば、リトロウ型またはリットマン・メトカーフ型）を構成してもよい。これは、図5に概略的に示される、例示的な構成である。レンズのような光学素子を、固体発光素子4と波長安定素子24のあいだに配置してもよい（これは図5には示していない）。波長安定素子24は、図5の例のように、必ずしも固体発光素子4と周波数変換部品31のあいだに配置しなければならないわけではない。さらに、周波数変換素子31は、固体発光素子4と波長安定素子24のあいだに配置してもよい。この後者の構成（図5には示さず）では、固体発光素子4へと戻され固体発光素子の特定波長の発光を優先的に促進する光の部分が、周波数変換素子31内を伝搬してもよい。

【0063】

任意で、温度制御手段25は、固体発光素子4の温度を特定範囲内に保ち、それにより、固体発光素子の発した光の波長が動作条件の変化により変動するのを低減してもよい。例えば、固体発光素子4の温度を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の特定範囲内に保ち、それにより、周辺温度および/または固体発光素子4に供給される電流が変動する際の発光の波長の変動が、温度制御手段25がない場合より低減される。温度制御手段は、このようにして第1および第2中心波長の変動を低減することができる。温度制御手段25は、任意のコントローラ23から制御入力を受け取ってもよい。

10

【0064】

任意で、固体発光素子4の発した光21の第1中心波長および/または周波数変換光の第2中心波長は、直接的または間接的な方法で定め、それによってセンサ装置の信頼性を高めてもよい。例えば、温度検知手段、電流検知手段、または分光光度手段を、発明の詳細な説明において図2のセンサ装置に関連して上述したのと同じやり方で用いることによってである。

20

【0065】

周波数変換素子の発した光32は、第2中心波長を有する光と、第1中心波長を有する未変換の「ポンプ」または「基本波」光を含んでもよい。フィルタ33を周波数変換素子31と検体2とのあいだに配置してもよい。図5では、フィルタ33は光源30の内部に配置されているが、フィルタは光源の外部に配置してもよい。フィルタ33は、第1中心波長を有する光の強度を、第2中心波長を有する光の強度を減衰するよりも多量に減衰する。フィルタ33は、一つ以上のバンドパスフィルタを含んでもよい。例えば、フィルタ33は一つ以上のミラーを備え、ミラーが第2中心波長を有する光は実質的に反射するが第1中心波長を有する光は実質的に透過させ、反射した光の一部またはすべてがフィルタから光5として現れるようにしてもよい。第1中心波長を有する光はフィルタ33によって大きく減衰されることが好ましい。検体に入射する入射光6は、大部分が第2中心波長を有する光であることが好ましい。例えば、検体2に入射する入射光6は、第2中心波長を有する光の強度が、第1中心波長を有する光の強度より2.5倍、10倍、50倍、100倍、500倍、または1000倍大きくてもよい。

30

【0066】

図2のセンサ装置（すなわち、光源3を有するが周波数変換素子31を有しない）について記載したのと同様、検体に入射する入射光6を用いて、光の透過率(P_2/P_1)を決定し、それによって対象物による光の吸光度を決定し、それによって検体中の対象物の濃度を決定してもよい。

40

【0067】

検体中の対象物の濃度を光の吸光度から決定するよう構成されたセンサ装置が、固体発光素子4を含む光源30と、一つ以上の周波数変換素子31を備え、検体2に入射した入射光6が周波数変換光を含むようにするのが有利である。第1中心波長(λ_1)を有する光21が、第2中心波長(λ_2)を有する周波数変換光に変換され、第2中心波長は第1中心波長より小さく($\lambda_2 < \lambda_1$)、例えば $\lambda_1/2$ であることがとりわけ有利である。

【0068】

光源30が一つ以上の周波数変換素子31を含んで入射光6が周波数変換光を含むようにすることの第一の利点は、このセンサ装置（すなわち、図5）は、固体光源を含んでい

50

るが周波数変換部品を含んでいない光源の発した光の吸光度から検体中の対象物の濃度を測定するセンサ装置（すなわち、図2）に比べて、濃度測定の情報度を高められることである。この利点は、次のようなセンサ装置が信頼性の高い動作を行うのにとりわけ有益である。すなわち、光の波長（例えば、対象物の吸光係数スペクトルの「吸収端」の波長に類似した波長や、「吸収ピーク」の端部の波長）の小さな変化に対してイオンまたは分子による光の吸光係数（ ϵ ）が大きく変動する、

【0069】

【数5】

(すなわち、 $\left. \frac{d\epsilon(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_c}$ は、大きな正の値、または大きな負の値を持つ)

10

ような対象物の濃度を測定するよう構成されているセンサ装置である。これは、本発明に係るセンサが水中の硝酸イオン濃度を測定するよう構成されているときとりわけ有益である。

【0070】

第一の利点は図6から理解することができる。固体光源は、動作条件の変化のため、発光の波長に大きなシフトを示すかもしれない。このふるまいについては、いくつかはすでに詳述している。検体2に入射した入射光6の中心波長の変動がもたらす不利な結果もすでに説明している。すなわち、吸光度から決定される対象物の濃度が、入射光6の中心波長の小さな変化に対して大きな誤差を示すため、センサ装置の信頼性が低減することである。センサ装置が水中の硝酸イオン濃度を決定するよう構成された例に関して、図3のプロットは、当初の値から波長が少しシフトする（ $\Delta\lambda$ ）することで大きな誤差が導入されることを示している。本発明の一態様に従って、固体発光素子の発した光の波長を安定化させて変動を低減してもよい。しかしながら、波長はなおもいくらかは変動するため、センサ装置の測定する硝酸イオン濃度に誤差が生じる。

20

【0071】

周波数変換素子31を光源30に含ませて、周波数変換光の第2中心波長（ λ_2 ）が固体発光素子4の発した光の第1中心波長（ λ_1 ）より小さくなるようにすると、第2中心周波数の変動は、第1中心周波数のいかなる変動よりも小さくなる。例えば、第1中心周波数が ν_1 だけ変動し、 λ_2 が（ $\lambda_2 + \Delta\lambda_2$ ）に変化し、周波数変換光が第2中心波長 λ_2 / nを有している場合、第2中心波長の変動は $\Delta\lambda_2 / n$ であり、 λ_2 は（ $\lambda_2 + \Delta\lambda_2$ ）に変化する。例えば、周波数変換がSHGプロセスであり $n = 2$ の場合、第2中心周波数の変動は、第1中心周波数の変動の約半分である。

30

【0072】

本発明の他の一態様では、周波数変換素子31が、特定範囲の波長を有する光を優先的に周波数変換するよう構成されている場合、第2中心波長の変動をさらに低減できる（例えば、周波数変換がSHGプロセスである場合、第1中心波長の変動の半分未満まで低減できる）。これは、センサ装置の光源30に周波数変換素子31を含ませることのさらなる利点である。周波数変換素子31は、周波数変換光32のかなりの量が、実質的に λ_1 と λ_2 （ $\lambda_1 < \lambda_2$ ）のあいだの波長のみ有して作られるよう構成されてもよい。例えば、波長が λ_1 から λ_2 のあいだである周波数変換光が、（ $\lambda_1 - 0.5\text{nm}$ ）と（ $\lambda_2 + 0.5\text{nm}$ ）のあいだの波長に対して得られる周波数変換光の最大強度の少なくとも1%の強度、好ましくは少なくとも10%の強度を有し、この範囲以外の波長では強度が低減するように、周波数変換素子を構成してもよい。この場合、センサ装置は、検体に入射する入射光6は常に λ_1 と λ_2 のあいだの範囲にあるという判明した条件下で動作し、それにより、光源の動作条件に関わらず、対象物の適切な吸光係数に高い信頼性を与える。（ $\lambda_2 - \lambda_1$ ）の値は2nm未満でも、1nm未満でも、0.5nm未満でも、または0.1nm未満でもよい。（ $\lambda_2 - \lambda_1$ ）の値は小さいことが好ましい。

40

【0073】

50

例えば、周波数変換素子 3 1 が SHG プロセスを提供する場合、周波数が二倍になった光のかなりの量は、 λ_1 と λ_2 (ただし、 $\lambda_1 < \lambda_2$) のあいだの範囲の波長を有する光 2 1 からのみ生じるよう、周波数変換素子を構成してもよい。これらの波長を有する光は、SHG プロセスによって、約 λ_1 および λ_2 の波長をそれぞれ有する光に変換される。したがって、光 2 1 の第 1 の中心波長が λ_1 より大幅に低い値または λ_2 より大幅に高い値に変動した場合でも、周波数変換光の中心波長は λ_1 および λ_2 のあいだの範囲以外では大して変動しない。

【0074】

周波数変換素子が適切な λ_1 と λ_2 を有するよう構成する一つの方法は、周波数変換プロセスが、 $\lambda < \lambda_1$ または $\lambda > \lambda_2$ の波長を有する周波数変換光の発生のために「位相整合」されないことである。「位相整合」とは、周波数変換プロセスにおいて、ポンプ光の光波と周波数変換光とが、周波数変換素子内を伝搬する際、互いにほぼ同位相である状態である。周波数変換プロセスが同位相でないならば、周波数変換光の強度は極めて低い(例えば、周波数変換プロセスが位相整合している場合に得られる強度の 10% 未満または 1% 未満である)。

10

【0075】

本発明の一態様によれば、周波数変換が位相整合される波長範囲(例えば、 λ_1 と λ_2 の値)をさまざまな方法で制御して、適切な λ_1 および λ_2 または適切な $(\lambda_2 - \lambda_1)$ の値を求めてもよい。適切な方法の第 1 の例では、周波数変換素子に入射するポンプ光の焦点化の強度を選択して、適切な λ_1 および λ_2 または適切な $(\lambda_2 - \lambda_1)$ の値を求めてもよい。ポンプ光が平行にコリメートされたビームであるか、あるいは当該ビームの一面または両面においてゆるく焦点化されている場合(すなわち、一または両面におけるポンプ光の収束角が小さい場合)、 $(\lambda_2 - \lambda_1)$ は、ポンプ光がきつく焦点化されている場合(すなわち、一または両面におけるポンプ光の収束角がより大きい場合)に得られる $(\lambda_2 - \lambda_1)$ よりも小さくてよい。適切な方法の第 2 の例では、周波数変換素子を通るポンプ光の方向を選択して、適切な λ_1 および λ_2 または適切な $(\lambda_2 - \lambda_1)$ の値を求める。これは、位相整合がいわゆる「複屈折位相整合」によって得られる周波数変換素子にとりわけ適している。適切な方法の第 3 の例では、周波数変換素子の構造を選択して、適切な λ_1 および λ_2 または適切な $(\lambda_2 - \lambda_1)$ の値を求める。例えば、周波数変換素子の長さが増した場合(すなわち、ポンプ光の方向に平行に測られた長さ)、 $(\lambda_2 - \lambda_1)$ の値を減らすことができる。

20

30

【0076】

光源 3 0 に周波数変換素子を含ませることによるこうした有益な効果の一例を図 7 にプロットする。図 7 (a) は、光源 3 0 内の固体発光素子 4 からの発光スペクトルを示す。当該固体発光素子 4 は、 $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 半導体材料を含むレーザダイオードを有していた。

【0077】

【数 6】

$$(0 \leq y \leq 1; 0 \leq x \leq 1; x + y \leq 1).$$

温度制御手段 2 5 を固体発光素子 4 に適用し、レーザダイオードを含むパッケージの温度を $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った。16 のスペクトルを、各データ間で垂直オフセット (vertical offsets) した上でプロットする。各スペクトルは、その下のスペクトルよりも、より高い電流がレーザダイオードに供給されて得られた。温度制御手段 2 5 が備えられていたけれども、レーザダイオードに供給される電流が増すにつれて、レーザダイオードの発した光の中心波長が大きく変動したのは明らかである。例えば、下端のスペクトル(最小の電流)の中心波長は約 438.4 nm であり、上端のスペクトル(最大の電流)の中心波長は約 441.0 nm であり、2.6 nm の値に相当する。矢印は、レーザに供給される電流が増大する方向を示し、光の中心波長のおおよその傾向を示す。光源 3 0 はさらに、周波数変換素子 3 1 を備えていた。周波数変換素子 3 1 は、レーザダイオードの発した光の位相整合タイプ I の SHG を与えるよう構成した $\text{-BaB}_2\text{O}_4$ の結晶を含んでいた。図 7 (b) は

40

50

、図7(a)のスペクトルに対応する、周波数変換素子31で生成された周波数変換光のスペクトルを示す。図7(b)における光の中心波長の変動が、図7(a)における変動に比べて極めて小さいのは明らかである。例えば、下端のスペクトル(最小の電流)の中心波長は約219.3 nmであり、上端のスペクトル(最大の電流)の中心波長は約220.3 nmであり、1.0 nmの値に相当する。周波数変換光の波長の変動が有利なほどに小さいのは、周波数変換($\lambda = \lambda_0/n$ 、本例では $n = 2$)の効果によるものであり、また、この構成では、この特定の周波数変換素子が、波長約440 nmの光を波長約220 nmの光に優先的に変換したからである(より具体的には、 $\lambda_1 = 439$ nmであり $\lambda_2 = 441$ nm; すなわち、 $\lambda_1 = 219.5$ nmであり $\lambda_2 = 220.5$ nm)。 $\text{-BaB}_2\text{O}_4$ の結晶を含む周波数変換素子31を使うととりわけ有利である。これは、そうした周波数変換素子が、SHGプロセスの位相整合により($\Delta k = 0$)の小さな値を与えるよう構成されており、動作条件の変化により $\text{-BaB}_2\text{O}_4$ の結晶の温度が変化しても、選ばれた構成に対する λ_1 および λ_2 の値があまり変動しないからである。

【0078】

周波数変換を用いて検体2に入射する入射光6を提供することで、動作条件の変化により固体発光素子の発する光の中心波長が変化して信頼性が低減するのを防ぐ。

【0079】

したがって、周波数変換素子を備えることで、本発明に係るセンサ装置の信頼性が増す。とりわけ、センサ装置の周辺温度のような動作条件が変動する際の信頼性が増す。周波数変換光源を用いることによるこのような利点は、従来技術ではこれまで認識されてこなかったものであり、水中の硝酸イオン濃度を測定するよう構成されたセンサ装置に用いるととりわけ有益である。

【0080】

センサ装置が水中の硝酸イオン濃度を測定するよう構成されており、周波数変換素子31における周波数変換がSHGプロセス(すなわち、 $n=2$)である実施例について、本発明のこの態様に係る改善を図6に見ることができる。図6は、硝酸イオン濃度の誤差の、固体発光素子4の波長のシフトに対する依存を、周波数変換を行わない光源3の固体発光素子4(固体発光素子の波長のシフト = ;実線)と、周波数変換素子31を備えた光源3の固体発光素子4(固体発光素子の波長のシフト = ;破線)のそれぞれについて示したものである。図6では、周波数変換素子により、はの半分になっている。硝酸イオン濃度の誤差は、SHGプロセスを含む周波数変換素子を備えることにより、およそ半分になる。

【0081】

光源30が一つ以上の周波数変換素子31を備えて入射光6が周波数変換光を含むようにした構成の第2の利点は、当該光源30は、スペクトル帯域幅が小さい第2の中心波長を有する光を提供する点である。周波数変換光源を用いることによるこうした第2の利点も、従来技術ではこれまで認識されてこなかった。上記の記載および図4からわかるように、これが利点であるのは、対象物(図4の例では硝酸イオン)の濃度に対する吸光度の依存が実質的に線形になり、それにより、製造が容易で、キャリブレーションが容易で、信頼性が高いセンサ装置を提供できるからである。

【0082】

上記利点の第一の態様を以下に説明する。固体発光素子4の発した、第1の中心波長(λ_c)を有する光のスペクトル帯域幅が b_1 (波長nm単位で測定)である場合、当該光のスペクトル帯域幅は、 $\lambda_{min} = \lambda_c - b_1/2$ と $\lambda_{max} = \lambda_c + b_1/2$ のあいだの波長となる。周波数変換がSHGプロセスである場合、これらの波長を有する光は、以下のような第2の中心波長 λ_c と約 b_2 のスペクトル帯域幅を有する周波数変換光に変換される。

【0083】

10

20

30

40

【数7】

$$\lambda_{min} = \lambda_c - \frac{b_2}{2} \sim \frac{\Lambda_{min}}{2} = \frac{\Lambda_c}{2} - \frac{b_1}{4}$$

$$\lambda_{max} = \lambda_c + \frac{b_2}{2} \sim \frac{\Lambda_{max}}{2} = \frac{\Lambda_c}{2} + \frac{b_1}{4}$$

$$\lambda_c \approx \frac{\Lambda_c}{2}$$

したがって、 $b_2 \sim b_1/2$ であり、周波数変換光のスペクトル帯域幅は、固体発光端子の発した光のスペクトル帯域幅よりも大幅に小さい。一般に、固体発光素子4の発する光の第1の中心波長よりも小さな第2の中心波長を有する周波数変換光を発生させる周波数変換素子31において、第2の中心波長を有する光のスペクトル帯域幅は、第1の中心波長を有する光のスペクトル帯域幅よりも低い。

10

【0084】

上記利点の第二の態様は、特定範囲の波長を有する光を優先的に周波数変換するように周波数変換素子を構成するならば、光21のスペクトル帯域幅は、周波数変換素子31によってさらに低減できることである。上記したように、周波数変換素子31は、周波数変換光のかなりの量を、 λ_1 と λ_2 のあいだの波長だけを有するように発生させるよう構成してもよい。例えば、SHGプロセスを提供する周波数変換素子を、周波数変換光のかなりの量が、 λ_1 から λ_2 の範囲の波長を有する光21のみから発生するよう構成してもよい。これらの波長を有する光は、SHGプロセスによって変換されると、約 $\lambda_1 - \lambda_1/2$ および $\lambda_2 - \lambda_2/2$ の波長をそれぞれ有する周波数変換光となる。したがって、第1の中心波長を有する光21のスペクトル帯域幅が $\lambda_2 - \lambda_1$ より大幅に大きくても、第2の中心波長を有する光32のスペクトル帯域幅は $\lambda_2 - \lambda_1$ より大幅に大きくはならない。

20

【0085】

上記利点の第三の態様は、光21のスペクトル帯域幅は、周波数変換素子31によってさらに低減できることである。これは、任意の周波数の周波数変換の効率は、その波長の光の強度に依存するからである。これは、周波数変換プロセスが、SHGのような非線形光学プロセスを含む場合に当てはまる。SHGの場合、例えば、強度の大きな光の波長（例えば、ガウシアン様スペクトルピークの中心波長 λ_G の近く）は、強度の低い光の波長（例えば、 $\lambda_G + b_G/2$ または $\lambda_G - b_G/2$ で、 b_G はガウシアン様スペクトルピークのスペクトル帯域幅）よりも、効率よく変換することができる。その結果、周波数変換光のスペクトル帯域幅は、固体光源4の発した光のスペクトル帯域幅に比べてさらに低減することができる。

30

【0086】

光源30に周波数2倍化素子（frequency-doubling element）を備えることによるこうした有益な効果の一例を図8にプロットする。図8（a）は、光源30内の固体発光素子4からの発光スペクトルを示す（これは、上記で図7に関連して説明した光源と同じものである）。図8（b）は、周波数変換素子31で生成された光の発光スペクトルを示す。概算のスペクトル帯域幅を b_1 および b_2 とする。周波数変換素子で発生した光の帯域（ $b_2 = 0.4$ nm）は、固体発光素子の発した光の帯域（ $b_1 = 1.2$ nm）に比べて大幅に狭い。この場合、レーザは約440 nmの波長を有する光を発したが、帯域は、多くの可視および紫外波長でのレーザダイオード発光に典型的なものである。

40

【0087】

本発明のさらなる態様では、一つ以上の補助的な光源を任意でセンサ装置に備え、これらを用いて、システムおよび検体を通る一つ以上の異なる波長を有する光の透過率を測定してもよい。これらの補助的な光源は、240 nmより大きな波長を含む任意の波長を有する光を発してもよい。上記一つ以上の補助的な光源の発する光の測定透過率を用いて、対象物1の濃度が、検体を通過する入射光6（つまり、光源3または30の発した光の一部またはすべて）の測定透過率から決定される際の精度を向上させてもよい。一つ以上の補助的な

50

光源 40 を備えるセンサ装置を図 9 に示す。図 9 に示すセンサ装置は、図 5 に示すセンサ装置と共通の特徴をいくつか有する。二つのセンサ装置に共通の特徴は、以下の記載では同じ番号を与え、再度説明することはしない。好ましい実施例では、光源 40 は固体発光素子 41、例えば LED またはレーザダイオードを備えている。光源 40 は、第 1 の補助的中心波長を有する光を発する。光源 40 は、温度制御手段 42 および / または温度検知手段 43 を備えてもよい。

【 0088 】

補助的光源 40 の発した第 1 の補助的中心波長を有する光の一部またはすべてが、入射光 49 として検体 2 に入射する。当該光は検体および任意の窓 10 と 11 を通って伝搬し、透過光の強度が第 3 光検出手段 46 によって決定される。入射光 49 の強度を、入射光 49 の強度に比例する光の強度を受け取る第 4 光検出手段 47 を用いて、任意で部分反射ミラー 48 のような光学素子も介して、決定してもよい。第 3 光検出手段 46 と補助的光源 40 を合わせたものを、ここでは補助検知素子とも記載する。

10

【 0089 】

例えば、一つ以上の補助的波長を有する光の透過率を用いて、入射光 6 の透過率に影響するかもしれない検体またはシステムの性質を決定してもよい。そうした性質としては、検体の濁度（光散乱）、検体中の他のイオンまたは分子（例えば、有機分子）の濃度、または窓 10 および / または 11 の清潔度（すなわち、一つ以上の T_i の値を決定するため）が挙げられる。それから、このデータを用いて、検体 2 中の対象物 1 による吸光度の値をより正確に計算できることによって、より正確に対象物 1 の濃度を決定してもよい。上記データをを用いて、検体の第二の性質を決定してもよく、この第二の性質はセンサの結果として出力されてもよい（例えば、検体中の対象物以外のイオンまたは分子の濃度）。補助的光源は、任意の数だけ備えてよい。

20

【 0090 】

例えば、センサ装置が水中の硝酸濃度を測定するよう構成されている場合、250 nm から 1000 nm（好ましくは 250 nm から 700 nm）の第 1 の補助的中心波長を有する第 1 の補助的光源を備えさせてもよい。第 1 の補助的中心波長を有する光の測定透過率を用いて、硝酸イオンによる吸光度を入射光 6 の透過率 (P_2/P_1) から決定する際の精度を高めてもよい。これは、窓 10 および 11 の一方または両方にできた汚れ層（contaminant layer）での吸光や、検体 2 の濁度による光の散乱や、検体 2 中の有機分子による吸光のような現象を考慮することを含んでもよい。

30

【 0091 】

他の例では、200 nm から 240 nm の第 1 の補助的中心波長を有する第 1 の補助的光源を備えさせてもよい。第 1 の補助的中心波長を有する光の測定透過率を用いて、硝酸イオンによる吸光度を入射光 6 の透過率から検体 2 中の亜硝酸 (NO_2^-) による吸光を考慮して決定する際の精度を高めてもよい。

【 0092 】

光源 3 または光源 30 の発した光 5 の波長および検体 2 を通る光路の長さ 7 を選択して、対象物による吸光度が好ましくは 0.05 を超え 2 未満であるようにしてもよい。

【 0093 】

好ましくは、吸光度は 2 以下である。これは、この値を上回るならば、濃度に伴う吸光度の上昇が、吸光断面 (absorption cross-sections) の重なりにより極めて非線形になり、測定の精度を落とすかもしれないためである。より好ましくは、吸光度は 1.5 以下である。それゆえ、光 5 の最適な光路の長さ L と波長を選択して、センサ装置が分析する対象物の最大濃度に対して吸光度が約 1.5 であるようにしてもよい。

40

【 0094 】

対象物の最小気体濃度や、最小または最大希望光路長のような付加的な考慮事項 (additional considerations) を用いて、波長と光路長の適切な組み合わせをさらに特定することができる。

【 0095 】

50

一例として、ヒトが摂取することが意図された水の硝酸イオン濃度を測定して飲んでも安全かどうか決定するのに用いるセンサ装置を検討する。世界保健機関（WHO）が定めた、飲用水中の硝酸イオンの最大安全濃度の上限は50 mg/litre NO_3^- であるので、上記センサ装置は、0 mg/litre NO_3^- から100 mg/litre NO_3^- の範囲で正確な測定値を出すことが期待される。水流に対する抵抗が小さいことや、窓の清掃が簡単であること、その一方でコンパクトさを維持するといった実用上の考慮事項から、光路長は $L=5$ mmが好ましい。光路長が $L=5$ mmならば、ランベルト・ベールの法則、および水中の硝酸イオンの吸光係数の既知の波長依存性を用いて、適切な波長を推定できる。この場合、適切な波長は、 $c = 100$ mg/litreであり $L = 5$ mmであるときに $A = \epsilon \cdot c \cdot L = 1.5$ となるような吸光係数 ϵ を有する。したがって、上記センサ装置は、中心波長約225 nmとするのが適切な選択肢である。

10

【0096】

なお、特定の濃度範囲には、光路長や波長として適切なさまざまな選択肢がある。上記の例は、スペクトル帯域幅が2 nm未満である光5を想定している。光5がより大きなスペクトル帯域幅を有するなら、スペクトル帯域幅が光5に対する吸光係数全体に与える影響を考慮してもよい。

【0097】

本発明の諸態様に係るセンサ装置は、従来技術に記載されたセンサ技術、とりわけ、水中の硝酸イオン濃度を測定するセンサ向けのセンサ技術に対して大きな利点を提供するものである。

20

【0098】

固体発光素子を用いて水中の硝酸イオン濃度をモニタリングするセンサは、これまで従来技術にはなかった。本明細書に教示したように固体発光素子を用いることで、UVランプ（例えば、キセノンランプや重水素ランプ）とバンドパスフィルタを組み合わせる従来技術のセンサに比べて大きな改良がもたらされる。例えば、本発明に係る硝酸イオンセンサは、従来技術のセンサに比べ、コストが低く、サイズが小さく、堅牢さが増し、信頼性が増し、消費電力が低減されている。さらに、本発明に開示した、固体光源の発生させた光の波長を制御またはモニタリングするのに指標を用いることは、 $d(\lambda)/d\lambda$ が大きな正の値または大きな負の値である対象物の濃度を測定するよう構成されたセンサ装置の信頼性の欠如を解決するうえで重要である。この問題は、本明細書において初めて認識されたものであり、固体発光素子の発光波長が素子の動作条件に依存してもともと不安定であるため水中の硝酸イオン濃度を測定するのが難しいという特有の難題にとって重要なものである。スペクトル帯域幅が狭い固体発光素子（例えば、レーザダイオード）を用いることで、濃度に対する吸光度の依存の線形性は大幅に改善され、これによって、より精度が高くより製造が容易なセンサをさらに提供することができる。

30

【0099】

センサ装置用の光源に周波数変換素子を用いることで、本発明の諸利点をさらに増すことができる。とりわけ、固体発光素子の波長の変動によって生じる誤差および信頼性の欠如を減らすことができるという予期せぬ利点や、スペクトル帯域幅をさらに減らして濃度に対する吸光度の依存性の線形性を極めて高くするという予期せぬ利点である。粒子を利用して吸光を測定する従来技術のシステム(US20130015362A1)は、SHGを用いて吸光測定用の光を提供することを含んでいる。しかしながら、この従来技術に係るセンサ装置は、水中の硝酸イオン濃度を測定するには不向きである。とりわけ、US20130015362A1に係る装置は、周波数倍加によって発生させた光の波長または発光のスペクトル帯域幅に対して何の制御も行わない。これらの特徴の双方とも、本明細書において、実行可能な硝酸イオンセンサ装置の重要な諸態様であることが示されている。

40

【0100】

水中の硝酸イオン濃度を測定する新しい低コストのセンサ技術が、長年に渡って求められてきた。本発明以前には、少なくとも十五年間、本技術分野では大きな進捗は何もなかった。本発明はこの求めに応えるものであり、より広範囲な用途で硝酸イオン検知を実用

50

することを可能にするものである。そうした用途としては、安全でない飲用水を、使用場所で鑑定すること（例えば、井戸水や市の水処理設備の水に対して）、広範囲の環境モニタリング、養殖食糧生産や水耕食糧生産における生産性の向上、排水処理が挙げられる。

【0101】

第1の実施例

本発明の第1の実施例は、飲料水中の硝酸イオンの濃度を検出するためのセンサ装置である。上記センサ装置は、波長が240nm未満の光を放射する固体発光素子を使用する。上記センサ装置は、最大50mg/litreまで NO_3^- を測定するように構成されている。

【0102】

上記センサ装置の概略図が図2に示される。上記センサ装置は、光源3、検体2、および検体処理手段12（サンプル処理手段とも称される）を備える。光源3は、光21を放射する固体発光素子4を備える。検体処理手段12は、第1窓10および第2窓11を備える。光21の全部または一部が、放射光5として光源3から放射される。光5の全部または一部は、入射光6として第1窓10に入射する。入射光6は、第1窓10、検体2、そして第2窓11を伝播する。透過光8は、第1光検出手段9に入射する。第1窓10および第2窓11は、光6に対してほぼ透明である。上記センサ装置は、部分反射ミラー22を備えてよい。部分反射ミラー22は、光5の一部を反射して、その光5の一部を付加的に設けた第2光検出手段20に向ける。コントローラ23は、第1光検出手段9から入力を受ける。コントローラ23は、第2光検出手段20から入力を受けてもよい。コントローラ23は、光源3の運転を制御する。

【0103】

固体発光素子4は、中心波長が200nmから240nmの光を放射するLEDであってよい。例えば、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 < y < 1$) 半導体材料を含むLEDは、中心波長が約210nmから240nmの光を放射する。好ましくは、上記LEDは、pドープされた $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層 ($0 < a < 1$) とnドープされた $\text{Al}_b\text{Ga}_{1-b}\text{N}$ 層 ($0 < b < 1$) の間に設けられた $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 層 ($0.6 < y < 1$) を含む光放射領域を備える。他の例では、固体発光素子4は、窒化ホウ素または $\text{Al}_c\text{Ga}_d\text{B}_{1-c-d}\text{N}$ ($0 < c < 1$; $0 < d < 1$) を有してもよい。第1の実施例におけるその他の例として、固体発光素子4は、中心波長が約225nmの光21を放射する、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 半導体材料を有する。上記光源から放射される光の光強度 P_0 は、 $10\mu\text{m}$ よりも大きいことが好ましい。さもなければ、第1光検出手段の感度を高くする必要がある。この例において、光源3は、図2に示される、波長安定素子24またはフィルタ26を備えていない。

【0104】

第1窓10および第2窓11は、入射光6に対して10%から100%の透過率を有するのが好ましい（この例では、波長は約225nm）。第1窓10および第2窓11は、UV溶融石英（UVFS）を含んでよい。UV溶融石英は、波長 $\lambda=225\text{nm}$ において90%以上の透過率を有する。第1窓10および第2窓11の他の好適な材料には、水晶、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素重合体、フッ化エチレンプロピレン（FEP）、CYTOP、およびポリメタクリル酸メチル（PMMA）が含まれる。入射光6は、第1窓10および第2窓11に対してほぼ垂直に通過する。検体2内を伝播する光の距離 L は0.1mmから100mmであり、好ましくは0.5mmから20mmであり、最も好ましいのは約1mmから約10mmである。検体処理手段12は検体入口および検体出口を有し、検体入口と検体出口との間に第1窓10および第2窓11が設けられる。これにより、第1窓10と第2窓11との間を伝播する光を通過する検体の連続的な流れがもたらされ、図17(a)に示される直列センサが提供される。例えば、検体処理手段12は、第1窓10および第2窓11を備えたチューブ（例えば、PVCまたは他のポリマー、もしくは、ステンレス鋼または他の合金）であってよい。あるいは、検体処理手段12として、図17(b)に示される液浸センサを用いてもよい。

【0105】

入射光6は、光強度 P_1 で第1窓10に入射する。透過光8は、光強度 P_2 で第1光検出手段9に入射する。光検出手段は、入射光に比例した電気信号を生成するフォトダイオードを含んでよい。例えば、第1光検出手段9は、シリコンベースのフォトダイオード、 Al_yG

$a_{1-y}N$ ベースのフォトダイオード（ $0 < y < 1$ ）、またはGaPベースのフォトダイオードを含んでよい。あるいは、第1光検出手段9は、シリコンベースのアバランシュダイオード、光電子増倍管、またはマイクロ光電子増倍管を含んでよい。上記フォトダイオードは、吸収光に応じてフォトダイオードにより生じた電位差が出力として監視されるように電気回路として構成されてもよい。他の例では、上記フォトダイオードは、吸収光に応じてフォトダイオードにより生じた電流値が出力として監視されるように電気回路として構成されてもよい。上記出力は、無線手段または有線手段によりコントローラ23に輸入される。コントローラ23は、マイクロコントローラまたはマイクロプロセッサを含む。

【0106】

次に、コントローラ23は、第1光検出手段9からの入力を用いて検体2中の硝酸イオン濃度を決定する。好適な計算方法の一例は以下のとおりである。較正プロセスにおいて、硝酸イオン濃度が既知である検体（好ましくは、硝酸イオン濃度が0の消イオン水）を測定する。この測定において、第1光検出手段9により検出された透過光8の光強度は P_2' である。次に、Beer-Lambertの法則、既知の定数（波長225nmに対する硝酸イオンの場合、 $1870 \text{ litres}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）および L （10mm）に従って、第2光検出手段により検出された光強度 P_2 に基づいて未知の検体の硝酸イオン濃度が計算される。

【0107】

【数8】

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot L}, \text{ ここで } A = -\log_{10} \left(\frac{P_2}{P_2'} \right)$$

この計算は、記憶されていた値および P_2' 値を用いてコントローラ23により実行される。これら値および P_2' 値は、個々のセンサ装置の適性値である。上記の較正ステップは、代表的な装置に対して一回のみ実施されてよく、その較正結果は同様のセンサにも適用される。上記較正ステップは、未知の検体に対して上記センサが初めて使用される場合に実施されてよい。あるいは、上記較正ステップは、所望の回数だけ実施されてよい。

【0108】

LEDは、典型的には10nm~20nmのスペクトル帯域幅の光を放射する。その結果、上述したセンサ装置は、濃度に対して非線形の吸光度反応を有する（図4）。それゆえ、少なくとも上記センサ装置が動作する範囲をカバーする硝酸イオン濃度を有する複数の参照サンプルを測定するために上記センサ装置が使用される場合に、較正処理の使用は有利となる。次に吸光度に対する硝酸イオン濃度のおよその数学的依存性が、決定され、上記計算を改善するために用いられる。その計算は、例えばコントローラ23にて実行される。続いて、検体2中の硝酸イオン濃度が $C=f(A)$ から計算される。 $f(\)$ は、吸光度に対する濃度の数学的依存性である。較正カーブもまた、光源3から放射された光の既知のスペクトル、および波長（ λ ）における硝酸イオンの吸光度係数についての既知の変量から推定される。

【0109】

あるいは、光源3と検体処理手段12との間に部分反射ミラー22が設けられてもよい。部分反射ミラー22は、波長225nmの光に対して1%から70%の反射率を有する。部分反射ミラー22は、波長225nmの光に対して10%から50%の反射率を有するのが好ましい。部分反射ミラー22が反射した光は第2光検出手段20に入射する。部分反射ミラー22を透過した光の光強度は、部分反射ミラー22へ入射した光の光強度の50%から90%であるのが好ましい。部分反射ミラー22を透過した光の光強度を P_1 、部分反射ミラー22で反射した光の光強度を P_R とする（図2参照）。第1光検出手段9および第2光検出手段20は、入射光に比例した電気信号を生成するフォトダイオードであってよい。例えば、シリコンベースのフォトダイオードである（上記の第1光検出手段9と同様の設計が考慮される）。 P_1/P_R 値は一定であり、それゆえ、測定された P_R が、入射光6の光強度における変動を、測定し、把握するのに用いられる。入射光6の光強度における上記変動は、対象物による吸光度を計算するうえで、光源3により放射される光の光強度が変動することにより生

10

20

30

40

50

ずる。例えば、検体が硝酸イオン濃度 0 の消イオン水である場合、第 2 光検出手段 20 へ入射する光の光強度は P_R' であり、第 1 光検出手段 9 へ入射する光の光強度は P_2' である。次に、未知の検体 2 中の硝酸イオン濃度が次式に基づいて計算される。この式は光源 3 における光強度の変動を説明する。

【 0 1 1 0 】

【 数 9 】

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot L}, \quad \text{ここで } A = -\log_{10} \left(\frac{P_2}{P_R} \cdot \frac{P_R'}{P_2'} \right)$$

上記計算はコントローラ 23 にて実行される。ここで詳しく説明した複数校正サンプル法は、同じようにこの精度の高い吸光度の値を用いて、部分反射ミラー 22 およびフォトダイオード 20 との組み合わせで使用される。

10

【 0 1 1 1 】

また、センサ装置は、光源 3 が放射した光の波長を安定させる手段を備えてよい。この構成は、固体発光素子 4 と熱的に接触する温度制御素子 25 を付加的に用いることで実現できる。温度制御素子 25 は、予想される動作条件の全範囲にわたって固体発光素子 4 の温度が所定の範囲内に維持されるように動作する（例えば、 ± 1 ）。これにより、固体発光素子 4 から放射される光の波長の変動が抑えられる。温度制御素子はペルティエ部材であってよい。このペルティエ部材は、一方の面が固体発光素子 4 と熱的に接触し、他方の面がヒートシンクと熱的に接触している。これにより、固体発光素子 4 およびヒートシンクは、ペルティエ部材を介する以外は実質的に互いに熱的に分離されている。他の例では、温度制御素子は、ファン、または液体熱交換部材（例えば、安定温度を維持するために、固体発光素子 4 の方向へ、または固体発光素子 4 から離れる方向へ熱を移動させるために検体の流れを用いる。）を含んでよい。あるいは、温度検知手段 27 と固体発光素子 4 とを熱的に接触させてもよい。コントローラ 23 は、温度検知手段 27 からの出力を用いてペルティエ部材の正確な動作条件を決定する。これにより固体発光素子 4 の温度が所定の範囲内に維持される。他の例では、別の電気回路（例えば PID 回路）が、温度検知手段の出力を使用して、ペルティエ部材の正確な動作条件を決定する。温度検知手段は、サーミスタ、熱電対、または半導体温度センサであってよい。

20

【 0 1 1 2 】

センサ装置が温度検知手段 27 を備えている場合、温度制御手段 25 を使用して、または温度制御手段 25 を使用することなく、固体発光素子 4 により放射された光の中心波長を間接的に推定するために固体発光素子 4 または光源 3 の温度を用いてよい。例えば、計算で使用する適正な吸光度係数を正確に推定するために固体発光素子 4 から放射された光の波長の温度依存性（既知）を用いてよく、これにより吸光度から硝酸イオンの濃度が決定される。

30

【 0 1 1 3 】

あるいは、センサ装置は、第 1 光検出手段 9 および / または第 2 光検出手段 20 に対して、環境光が全く入射しない、または環境光が殆ど入射しないように構成される。環境光とは、光源 3 が放射した光以外の光である。第 1 光検出手段 9 または第 2 光検出手段 20 に対して入射する環境光の光強度は、第 1 光検出手段 9 および第 2 光検出手段 20 に対して入射する光源 3 が放射した光の光強度の 10% 未満であることが好ましい。また、第 1 光検出手段 9 または第 2 光検出手段 20 に対して入射する環境光の光強度は、第 1 光検出手段 9 および第 2 光検出手段 20 に対して入射する光源 3 が放射した光の光強度の 1% 未満であることが最も好ましい。センサ装置は、環境光が第 1 光検出手段 9 または第 2 光検出手段 20 に入射することを防止するシールドを備えていてよい。第 1 窓 10 および第 2 窓 11 は、囲われているのが好ましく、例えば、チューブにより囲われ、環境光が効果的に遮断される。センサ装置は、それゆえ、第 1 光検出手段 9 または第 2 光検出手段 20 に対してある波長の光の入射を制限するためのバンドパスフィルタを必要としない。

40

【 0 1 1 4 】

50

上記の第1の実施例では、センサのあらゆる部材間を光で結びつけるときに、光線を成形する光学部品（例えばレンズ）は使用されない。しかしながら、センサ装置の性能を改善するために光の伝播を変化させることを目的として、光線の経路上いずれかに一以上の光学部品を配置する構成も評価される。

【0115】

第2の実施例

本発明の第2の実施例は、固体発光素子4がレーザを備える点を除き、第1の実施例と同様である。多くの構成が第1の実施例と同じであり、それらの説明は改めて行わない。第2の実施例は図2に記載されている。

【0116】

固体発光素子4は、 $Al_yGa_{1-y}N$ 材料（ $0 < y < 1$ ）、または $Al_yGa_{1-y}N$ （ $0 < y < 1$ ）半導体材料を含むレーザダイオードを有する光励起レーザであってよい。第2の実施例におけるその他の例として、固体発光素子4は、中心波長が約225nmの光21を放射する、 $Al_yGa_{1-y}N$ 半導体材料を含むレーザダイオードである。

【0117】

光源3における固体発光素子4としてレーザを選択することは好ましい。その理由として、レーザは、(1)より狭い周波数帯域の光を放射する、(2)LEDよりも変化に対してより安定的な波長の光をもたらす、(3)ほぼ直線偏光の光をもたらす、(4)光線の質が高く、平行光を容易に形成することができる、点が挙げられる。

【0118】

光源3が放射した光5のスペクトル帯域幅は2nm未満であるが、約1nmであることが好ましい。狭いスペクトル帯域幅であれば、吸光度は、検体中の硝酸イオン濃度に対してほぼ線形依存の関係となる。これにより、センサ装置の信頼性が高まり、センサを較正する際の複雑さが低下する、または、較正が全く不要となる。

【0119】

また、光源3がレーザダイオードを含むことにより、光源3により放射された光の波長を安定させる追加の選択的な方法を使用できる（第1の実施例で説明した方法に加えて）。その方法は、レーザダイオード4から放射された光21の経路に波長安定素子24を付加的に配置することで実現する。この例において、波長安定素子24は表面回折格子であるが、波長安定素子24は、アルミニウム層を表面に有し、かつ、3,600本/mmのラインを有するホログラフィック回折格子であることがより好ましい。しかしながら、他の回折格子を用いて同様の性能を得ることもできる。例えば、(1)3,600本/mmよりも多い、または少ないラインを有するホログラフィック回折格子、(2)シルバー層または他の材質からなる層の表面を有するホログラフィック回折格子、(3)刻線回折格子、または、(4)体積型ホログラフィック回折格子、である。さらに、ダイクロイックミラー、または固体発光素子の方向に向かって狭い波長域の光を反射する他のミラーと組み合わせられたバンドパスフィルタを用いることによっても同様の性能を得ることができる。固体発光素子4と上記表面回折格子との間にレンズが配置される。当該レンズは、固体発光素子4から放射された光をほぼ平行に集光する。その平行光は、上記表面回折格子の方向に伝播する。当該表面回折格子は、固体発光素子4からの光21が一次回折（または、高次回折）を経て固体発光素子4の方向に伝播するように方向付けされている（すなわち、同じ光の経路の反対方向）。これは、リトロウ型外部共振型ダイオードレーザの構成である。その回折された光により、固体発光素子4は、上記表面回折格子から固体発光素子4の方向へ伝播してきた光の波長と同様の波長を有する光を選択的に放射するが、これは、格子の配置された向きに依る。例えば、格子が3,600本/mmのラインを有する場合、上記表面回折格子に対する光21の入射角は、約220nmの波長に対しては約23.3°であり、約225nmの波長に対しては約23.9°である。それゆえ、放射光の波長は、上記表面回折格子による作用とは関係なく発生する波長の変動に対して安定する。上記表面回折格子からの0次回折の光（すなわち、上記表面回折からの正反射）は、検体に向かって結合し、対象物の吸光度を測定するのに用いられる。固体発光素子4から上記表面回折格子に入射し、上記表面回

10

20

30

40

50

折格子から固体発光素子4の方向に戻る光の光強度の割合は5%から95%の範囲であるが、10%から50%の範囲であるのがより好ましい。固体発光素子4の方向に戻る割合が高いと、波長はさらに安定する。このように波長を安定化させる方法は、第1の実施例で説明した補助的な温度制御素子25などの手段と組み合わせられてよい。

【0120】

固体発光素子4としてレーザダイオードを用いることで、高品質な光線としてのレーザ光を容易に平行光に成形できるというさらなる利点もたらされる。検体に入射する入射光6は、このようにして小さな断面領域（光の伝播方向に対して垂直な平面を基準とした領域）に封じ込められうる。このことは、低コストセンサにとっては極めて重要な効果をもたらす。第1窓10および第2窓11は小断面領域を有してよい。波長200nmから220nmの光に対して高い透過率を有する窓に好適な材料は比較的成本が高く、したがって、小型の窓を使用できることは重要な利点である。さらに、センサ装置の運転中に第1窓10および第2窓11を手入れする手段は、低コストであり、窓が小型であるとさらにコンパクトになる。それゆえ、センサ装置全体のコストおよびサイズを抑えられる。この例において、第1窓10および第2窓11は、約2mm×2mmのサイズである。レーザダイオードによって放射される光の品質が高いことで、レンズによりレーザ光が集光され、その集光された光を小さなスポットに集めることができる、というさらなる効果もある。それゆえ、第1光検出手段（選択的に、第2光検出手段）を、小型で、低コストの装置にすることができる。この例において、第1光検出手段は、1mm²未満の断面積を有するシリコンベースのフォトダイオードである。

【0121】

固体発光素子4としてレーザダイオードを用いることで、レーザダイオードから放射された光は直線偏光性が高い、というさらなる効果もたらされる。したがって、この例において、入射光6がp偏光であり、入射光6が第1窓10に対してプリュースター角で入射し、第1窓10および第2窓11が互いに平行であるように、第1窓10および第2窓11は構成される。プリュースター角で光が入射することにより、反射損失を抑え、それにより第1光検出手段9へ入射する光の光強度を高めることができる。UV溶融石英製の第1窓10および第2窓11では、空気中での光の入射角は約56°である。

【0122】

第3の実施例

次に本発明の第3の実施例を説明する。第3の実施例は、第1の実施例および第2の実施例と類似しており、第1の実施例および第2の実施例と共通する構成についての説明は繰り返さない。図5に記載される第3の実施例では、200nmから240nmの波長域の遠紫外線が、固体発光素子により放射されたより長い波長の光を周波数変換することにより生成される。上記固体発光素子は、半導体レーザであり、一例としてレーザダイオードが挙げられる。

【0123】

センサ装置は光源30を備える。光源30において、固体発光素子4は、1以上の周波数変換素子31を通過する光21を放射する半導体レーザである。当該半導体レーザは、中心波長が約400nm以上かつ約480nm以下となる光を放射する。本実施例において、上記半導体レーザは、中心波長が約450nmの光21を放射する。本実施例において、上記半導体レーザは、 $Al_yIn_xGa_{1-x-y}N$ 半導体材料、および $Al_yIn_xGa_{1-x-y}N$ 発光層（ $0 < x < 1$ かつ $0 < y < 1$ ）を有するファブリー・ペロレーザダイオードである。しかしながら、他の種類の半導体レーザを用いることもできる。そのような他の種類の半導体レーザには、垂直共振器面発光レーザダイオード、DBRレーザダイオード、DFBレーザダイオード、他の材料を有するレーザが含まれる。上記レーザダイオードにより放射された光は、レンズによってほぼ平行光に集光され、波長安定素子に入射する。好適なレンズの一例として、焦点距離が2mmから5mmの成型ガラス非球面レンズが挙げられる。本実施例において、波長安定素子24は、表面回折格子であるが、アルミニウム層を表面に有し、かつ、3,600本/mmの

ラインを有するホログラフィック回折格子であることがより好ましい。しかしながら、他の回折格子を用いて同様の性能を得ることもできる。例えば、(1) 3,600本/mmよりも多い、または3,600本/mmよりも少ないラインを有するホログラフィック回折格子、(2) シルバー層または他の材質からなる層の表面を有するホログラフィック回折格子、(3) 刻線回折格子、または、(4) 体積型ホログラフィック回折格子、である。さらに、ダイクロミックミラー、またはレーザダイオードの方向に向かって狭い波長域の光を反射する他のミラーと組み合わされたバンドパスフィルタを用いることによっても同様の性能を得ることができる。上記表面回折格子は、レーザダイオードの光21(レンズによって集光された後の光)が一次回折(または、高次回折)を経てレーザダイオードの方向に伝播するように方向付けされている(すなわち、同じ光の経路の反対方向)。これは、リトロウ型外部共振型ダイオードレーザの構成である。その回折された光により、レーザダイオードは、上記表面回折格子からレーザダイオードの方向へ伝播してきた光の波長と同様の波長を有する光を選択的に放射するが、これは、格子の配置された向きに依る。例えば、格子が3,600本/mmのラインを有する場合、上記表面回折格子に対する光21の入射角は、約430nmの波長に対しては約50.7°であり、約440nmの波長に対しては約52.4°であり、約450nmの波長に対しては約54.1°であり、約460nmの波長に対しては約55.9°である。それゆえ、放射光の波長は、上記表面回折格子による作用とは関係なく発生する波長の変動に対して安定する。上記表面回折格子からの0次回折の光(すなわち、上記表面回折からの正反射)は、1以上のレンズを使って周波数変換素子31に向かって結合せらる。好適なレンズは、焦点距離が5mmから200mm、好ましくは30mmから150mmの球面レンズである。その他として、好適なシステムは2つの円柱レンズを備える。その2つの円柱レンズはそれぞれ、焦点距離が5mmから200mmである(その2つのレンズの焦点距離は互いに異なっているてもよい)。ここで、第1の円柱レンズは第1平面に集光し、第2の円柱レンズは、上記第1平面に対して垂直な平面である第2平面に集光する。レーザダイオードから上記表面回折格子に入射し、上記表面回折格子からレーザダイオードの方向に戻る光の光強度の割合は5%から95%であるが、より好ましくは5%から20%である。固体発光素子4の方向に戻る割合が高いと、波長はさらに安定する。レーザダイオードは自身の表面を通して光を放射するが、その表面は反射率が2%未満となるように非反射コーティングが施されてよい。これにより、波長はさらに安定しうる。しかしながら、レーザダイオードの表面は必ずしも非反射コーティングを施されている必要はなく、本例では、レーザダイオードの表面には非反射コーティングは施されていない。

【0124】

周波数変換素子31は、レーザダイオードから放射された光の第2高調波発生(SHG)のタイプ1位相整合条件をもたらすBaB₂O₄クリスタルを含む。BaB₂O₄クリスタルは、長さ(クリスタルを通過する光の伝播方向と平行な方向で測定された長さ)が1mmから20mmであり、より好ましくは、5mmから15mmである。(1)第2高調波発生(SHG)のタイプ1位相整合条件をもたらす、BaB₂O₄におけるポンプ光の好ましい方向、(2)ポンプ光の好ましい偏光方向、は何れも先行技術である。例えば、レーザダイオードから放射された光の波長が約450nmであり、波長約450nmの光は、BaB₂O₄クリスタルの光軸から約63°離れた角度(BBO)を伝播する。光の主電場は上記光軸に対して垂直である。周波数変換素子31は、中心波長約450nmの光の一部を、中心波長約225nmの光に変換する。中心波長約225nmの光は、少なくとも1μWの光強度を有していることが好ましく、少なくとも10μWの光強度を有していることがさらに好ましい。

【0125】

第1中心波長450nmおよび第2中心波長225nmを有する光32が周波数変換素子31から放射される。その光は、レンズによってほぼ平行に集光される。光32はフィルタ33により濾光される。フィルタ33は、上記第1中心波長の光の光強度を上記第2中心波長の光の光強度よりも低減させる。フィルタから放射される光5の大部分が第2中心波長を有することが好ましい。光5の光強度の少なくとも90%が上記第2中心波長の光であることが最も好ましい。周波数変換(例えば、SHG)は相対的に低効率かもしれない。したがっ

て、光 5 における上記第 1 中心波長の光の光強度は 0.01% 未満であり、光 3 2 における上記第 1 中心波長の光の光強度は 0.001% 未満または 0.0001% 未満かもしれない。フィルタは、D B R (distributed Bragg reflector) を有する 1 以上のミラーを備えてよい。D B R は、上記第 2 中心波長の光に対して高反射率を有し ($R > 90\%$ 、好ましくは $R > 99\%$)、かつ、上記第 1 中心波長の光に対して低反射率を有する ($R < 1\%$)。好適な DBR ミラーは、UV 溶融石英基板上の MgF2 および LaF3 層を用いて作製される。フィルタはまた、分散性部材を備える。上記分散性部材は、例えば UV 溶融石英プリズム (すなわち、Pellicle-Broca プリズムまたは等辺プリズム) である。上記分散性部材は、 $\lambda = 450\text{nm}$ の光と $\lambda = 225\text{nm}$ の光とが空間的に分離するよう設けられる。

【 0 1 2 6 】

第 1 の実施例のように、入射光 6 が検体に入射し、検体を通過する光の透過率が第 1 光検出手段 9 により測定される。さらに、検体に入射する入射光 6 の光強度が、光源 3 により放射された光 5 の一部を検出する第 2 光検出手段 2 0 を使って判定される。第 2 光検出手段 2 0 は、光 5 の光強度の変動を判定するのに使われてもよいが、この判定は、先述の実施例で説明した他の方法により行われてもよい。このようにして、硝酸イオンは、詳細な説明、および第 1 の実施例で説明された方法に従って判定される。

【 0 1 2 7 】

第 2 の実施例と同様に、第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 は、約 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ と小型であることが好ましい。これは、光 6 の伝播方向に対して垂直な方向で測定されたサイズである。これにより、周波数変換素子で生成された第 2 波長の光が有する高い品質を利点として享受することができる。しかしながら、さらに小さなサイズ、または、より大きなサイズ (例えば、 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、またはさらに大きなサイズ) の第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 が使用されてもよい。第 2 の実施例と同様に、第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 は、p 偏光された上記第 2 波長の光に対してブリュースター角の方向に配置されてよい。これにより、周波数変換素子で生成された上記第 2 波長の光がほぼ直線偏光される、という利点を享受することができる。さらに、光源 3 0 が周波数変換素子 3 1 を備えることにより、(1) 周波数変換された光の直線偏光の程度が極めて高くなり、かつ、(2) 周波数変換された光の直線偏光の程度は、一般的な固定光源 (例えば、レーザダイオード) によって放射された光の直線偏光の程度よりも高い、といったさらなる利点もある。第 1 光検出手段および第 2 光検出手段はシリコンベースのフォトダイオード (例えば、UV 強化シリコンフォトダイオード) を含む。

【 0 1 2 8 】

上述した本実施例におけるセンサ装置が備える光源 3 0 は、レーザダイオードと周波数変換素子 3 1 との間に配設された波長安定素子 2 4 を備える。光源 3 0 の他に採用しうる構成として、周波数変換素子 3 1 およびフィルタ 3 3 はそれぞれ、レーザダイオードと波長安定素子 2 4 との間に配設される。光源 3 0 の当該他に採りうる構成が図 1 8 に記載されている。レーザダイオード 4 により放射された光 2 1 は、第 1 中心波長を有し、周波数変換素子 3 1 に入る。周波数変換素子 3 1 から伝播される光 3 4 は、上記第 1 中心波長の光と、第 2 中心波長の周波数変換光とを含む。光 3 4 は、フィルタ 3 3 によって、光 3 5 と光 5 とに分離される。光 3 5 は、上記第 1 中心波長の光を、少なくとも 10%、好ましくは 80% 含む。光 5 は、上記第 2 中心波長の光を含む。光 3 5 は、波長安定素子 2 4 に入射する。波長安定素子 2 4 は、光 3 5 の一部をレーザダイオードの方向に戻す。上記光 3 5 の一部は、波長安定素子 2 4 に入射した経路と同じ経路を進むが、反対方向に進み、フィルタ 3 3 および周波数変換素子 3 1 を通過する (上述した例に記載するとおり)。周波数変換素子 3 1 と波長安定素子 2 4 との間に、分岐した光をほぼ平行な光に集光するレンズ、または、波長安定素子 2 4 に集光するレンズを配設することが好ましい。光 5 は、第 1 の実施例または第 2 の実施例で説明したように、センサ装置において用いられる。図 1 8 に記載された光源に含まれる部品群は、図 2 に記載された光源について本例で説明したのと同じ種類であるが、波長安定素子として使用される上記表面回折格子が当該表面回折格子に入射する光の少なくとも 60% (より好ましくは、少なくとも 80%) をレーザダイオード

10

20

30

40

50

の方向へ戻す、という点は相違する。

【0129】

本実施例を通して、波長安定素子24は、レーザダイオードから直接放射された光に対して作用するのであり、周波数変換された光に対しては作用しない点は強調しておく。

【0130】

入射光5に含まれる上記第2波長の周波数変換光の波長をさらに安定させるために、温度制御素子が周波数変換素子31に適用されてもよい。この構成は効果的である。なぜならば、周波数変換素子を狭い温度範囲(例えば、 ± 5)に維持すると、周波数変換素子における周波数変換で得られる第2中心波長の光の波長をさらに安定させるためである。

10

【0131】

これに加えて、または本実施例で説明した波長安定素子24を用いた波長安定化の代替として、第1の実施例で説明した他の手段(補助的な温度制御素子25など)も第3の実施例に含まれてもよい。

【0132】

第1の実施例の方法2のように温度制御素子25が使用される場合、温度制御素子は固体発光素子4(本実施例では、レーザダイオード)に対して作用する。1つ以上の周波数変換素子31は、レーザダイオードと熱的に接触してよい。1つ以上のフィルタ33は、レーザダイオードと熱的に接触してよい。

【0133】

あるいは、すべての周波数安定手段が省略されてもよい。この場合、周波数変換による効果が得られる。つまり、固体発光素子による波長変動が検体に入射する光の波長変動に与える影響を抑制する、という効果が得られる。あるいは、温度検知手段27、および第1中心波長および/または第2中心波長の気温に伴う周知の変化を使用することも有利であろう。

20

【0134】

第1の実施例および第2の実施例のように、第1光検出手段9と、場合によっては第2光検出手段20からの入力を受け付けるコントローラ23が含まれてもよい。コントローラ23は、吸光度Aを測定するために第1光検出手段および第2光検出手段20からの入力を受け付けてよい。さらに、コントローラ23は、対象物1の濃度を決定するために、あるアルゴリズムを使ってもよい。例えば、コントローラ23は、マイクロコントローラ/マイクロプロセッサ、および他の電気回路を含んでよい。さらに、コントローラ23は、固体発光素子4を含め、光源3のいずれかの部分に電流を供給する電流生成手段を含んでよい。

30

【0135】

第3の実施例では、 BaB_2O_4 を含む周波数変換素子を説明した。周波数変換素子は、所望の第2中心波長の光を生成することが可能なあらゆる材料を含む。例えば、周波数変換素子は、以下の1つ以上の材料を含む。 BaB_2O_4 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{B}_{2-y-z}\text{O}_4 \cdot \text{Si}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z$ ($0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0 \leq z \leq 0.04$ 、 $x + y + z \leq 0$)、 SiO_2 (例えば、擬似位相整合変換をもたらす周期双晶構造を含む)、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$) (例えば、擬似位相整合変換をもたらす周期分極反転構造)、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 、 LiB_3O_5 、 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiRbB_4O_7 、または MgBaF_4 (例えば、擬似位相変換をもたらす周期分極反転構造)。

40

【0136】

第4の実施例

次に本発明の第4の実施例を説明する。第4の実施例は、第3の実施例と類似しており、第3の実施例と共通する構成についての説明は繰り返さない。図9に記載される第4の実施例において、センサ装置は、第1の実施例から第3の実施例に記載された何れかのセンサ装置を含む(ここで、第1の実施例から第3の実施例に記載された何れかのセンサ装置を「第1センサ」と称する)。1つ以上の補助的なセンサを「第2センサ」と称する。第

50

2 センサの測定値は、第 1 センサが検体中の対象物濃度を判定する精度を高めるのに用いられる。第 2 センサは、第 1 の実施例から第 3 の実施例に記載された何れの構成を含んでもよい。しかし、加えて、第 2 センサの光源 4 0 は、約 240nm よりも大きい波長の光を放射する。

【 0 1 3 7 】

第 4 の実施例において、第 1 センサは第 3 の実施例に記載されたセンサ装置と同一である。例えば、光源 3 0 は、第 3 の実施例と同一である。第 4 の実施例では第 2 センサは 1 つ用いられ、それが図 9 に記載されている。この第 2 センサは、中心波長約 375nm の光が検体を透過する、その透過率を測定する。第 2 センサは、センサ装置の特性を判定するのに使用される（例えば、第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 の清潔さ）、または、検体の特性（例えば、検体の混濁度、または検体中の対象物以外の化学物質の濃度）。第 1 センサが測定する光透過率についての 1 以上のこれらの周知または推定される特性は、続いて、センサ装置が対象物濃度を判定する精度を高めるのに用いられる。具体的に、第 1 センサにおける好適な損失 T_i 値を判定するために第 2 センサが使用される。これにより、第 2 センサは、第 1 センサからの出力を用いて検体中の対象物濃度を計算する際に T_i 値を考慮する。この構成は、センサの使用中に T_i 値が変化する場合、例えば、第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 が時間の経過とともに汚れた場合、時間の経過とともに検体の混濁度が大きく変化する場合など、に特に有利である。

10

【 0 1 3 8 】

第 4 の実施例において、第 2 センサは、検体の混濁度を測定するために使用される。第 1 センサおよび第 2 センサは、同一の検体 2 に作用するよう配置されている。第 1 センサおよび第 2 センサは、一つの検体処理手段 1 2 を共有してもよい。第 1 センサおよび第 2 センサは、同一の第 1 窓 1 0 を使用してよい。第 1 センサおよび第 2 センサは、同一の第 2 窓 1 1 を使用してよい。

20

【 0 1 3 9 】

光源 4 0 は、固体発光素子 4 1 を備える。固体発光素子 4 1 は、中心波長約 375nm の光を放射する。本実施例において、固体発光素子は LED である。例えば、LED は、 $Al_y In_x Ga_{1-x-N}$ 材料を含む ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$)。光源 4 0 は、さらに、温度制御手段 4 2、および/または温度検知手段 4 3 を備える。第 2 センサは、光源 4 0 が放射する光の検体中の透過率を測定するために、第 3 光検出手段 4 6 と、補助的な第 4 光検出手段 4 7 とを備える（つまり、図 9 を参照して、測定値 P_4 および追加的な P_5 から P_4/P_3 比率を測定する。ここで、第 3 光検出手段 4 6 および第 4 光検出手段 4 7 は、第 1 センサが備える第 1 光検出手段 9 および第 2 光検出手段 2 0 と同様に動作する）。第 3 光検出手段 4 6 および第 4 光検出手段 4 7 は、第 1 の実施例におけるフォトダイオードと同様の設計が考慮されたフォトダイオードである（例えば、シリコンベースのフォトダイオード）。

30

【 0 1 4 0 】

検体 2（本実施例では水）中の対象物 1（本実施例では硝酸イオン）の濃度が、例えば、第 1 光検出手段 9、第 3 光検出手段 4 6、そして、付加的に第 2 光検出手段 2 0 および第 4 光検出手段 4 7 からの入力を用いてコントローラ 2 3 により決定される。その計算は、第 1 の実施例に以下の追加的な処理を加えて実行される。第 1 の実施例で説明した計算処理中の第 3 光検出手段 4 6 および第 4 光検出手段 4 7 に入射する光の光強度をそれぞれ P_4' 、 P_5' とする。上記計算処理で使用された検体は、センサ装置によって次に分析される検体と比べて、その混濁度が無視できる程度であることが好ましい。検体は、消イオン水であることが好ましい。センサ装置が検体を分析する間、測定された光強度 P_4 、および補助的な強度 P_5 に基づいて、検体を通過する中心波長約 375nm の光の透過率 T^{375nm} が計算される。

40

【 0 1 4 1 】

【数 1 0】

$$T^{375nm} = \frac{P_4}{P_4'} \cdot \frac{P_5'}{P_5}$$

補助的な第 4 光検出手段 4 7 が存在しない場合、 P_5' / P_5 の値を推定してよい（例えば、 $P_5' / P_5 = 1$ ）。第 1 センサにおいて検体を通過する光の透過度に対して混濁度が与える影響を判定するために T^{375nm} が用いられる。例えば、第 1 センサにおける入射光 6 の中心波長が約 225nm である場合、波長 225nm の光に対する混濁度に起因して生じる analyte 中の光損失 T^{225nm} は、 $T^{225nm} = g(T^{225nm})$ と決定される。ここで、数学的な関数 $g(\)$ は、理論的、経験的、半経験的に決定される。続いて、 T^{225nm} は、第 1 センサにて透過した一部の光の光強度についての方程式の複数の分母 T_i の一つとして用いられる。この方程式は、対象物による光吸収に起因しない光損失を含み、かつ、詳細な説明で先述されている。例えば、対象物の濃度は次の方程式を用いて計算される。

10

【0 1 4 2】

【数 1 1】

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot L}, \text{ ここで } A = -\log_{10} \left(\frac{P_2}{P_R} \cdot \frac{P_R'}{P_2'} \cdot \frac{1}{T^{225nm}} \right)$$

これにより、詳細な説明で説明したように、値の推定ではなく実際に測定が行われた場合に、対象物による吸収ではない 1 以上の原因による第 1 センサでの光の一部の損失が定量化される、という利点が享受される。

20

【0 1 4 3】

複数のセンサはデータを同時に測定する必要はない。連続監視のためにセンサが直線状に置かれ、1 のセンサの測定位置が別のセンサの測定位置の後流にある場合、測定間に時間的遅れがあるのは都合がよい。検体の流量を把握することにより、両方のセンサの測定経路に同量の検体が存在するように測定のタイミングが計られる。これにより、急速な条件の変化に対してもシステムは耐性を持つ。検体の流量は流量センサを用いて測定され、その情報がコントローラ 2 3 に入力される。これにより、既知の流量に基づいて、測定間で様々な時間的遅れが許容される。

【0 1 4 4】

30

本実施例では、第 2 センサにおいて波長約 375nm の光が用いられている。しかし、他の波長の光が用いられてもよい。第 2 センサが用いる光の波長は対象物に大きく吸収されない波長が好ましい。他の効果を得るために同様の補正をもたらす他の波長が用いられてもよい。例えば、波長約 250nm の光を放射する LED が、システム（例えば、検体 2、第 1 窓 1 0、第 2 窓 1 1）中に存在する有機物に起因する第 1 センサ (T_i) での光損失を測定するために使用されてもよい。複数の第 2 センサが、第 1 センサに対する 1 以上の T_i の推定値を取得するために使用されてもよい。これにより、第 1 センサの精度を高めることができる。

【0 1 4 5】

第 5 の実施例

40

次に本発明の第 5 の実施例を説明する。第 5 の実施例は、第 4 の実施例と類似している。共通の構成は、同一の参照番号が付されており、それらの説明は繰り返さない。例えば、光源 3 0 および光源 4 0 は第 4 の実施例で使われる光源と同じである。第 5 の実施例が図 1 1 に記載されている。第 5 の実施例において、第 1 光検出手段 9 が、光源 3 0 から放射されて検体を透過した光の光強度 (P_2)、および光源 4 0 から放射されて検体を透過した光の光強度 (P_4) を測定するために使用される。補助的な第 2 光検出手段 2 0 が、光源 3 0 により放射された光の光強度 (P_R)、および光源 4 0 の光強度 (P_5) を測定する。補助的なミラー 2 8 が、光源 3 0 および光源 4 0 から放射された光を第 1 光検出手段 9 および第 2 光検出手段 2 0 の方向へ向けるように構成されている。

【0 1 4 6】

50

一つの考えうる構成が図11に記載されている。この構成において、ミラー28は、1%から99%、好ましくは40%から90%の反射率で光源40から放射された光を反射する。反射された光が、光強度 P_3 の入射光49である。入射光49は、検体に入射し、そして第1光検出手段9に入射する。光源40から放射された光のうち、ミラー28で反射されなかった光の全部または一部がミラー28を透過し、第2光検出手段20に入射する。その透過した光の光強度が P_5 である。このように、第1光検出手段9および第2光検出手段20はそれぞれ、第4の実施例における第3光検出手段46および第4光検出手段47と同様に機能する。ミラー28は、1%から99%、好ましくは10%から60%の反射率で光源30から放射された光を反射する。反射した光は第2光検出手段20に入射する。その透過した光の光強度が P_R である。光源30から放射された光のうち、ミラー28で反射されなかった光の全部または一部がミラー28を透過する。その透過した光が光強度 P_1 の入射光6である。入射光6は、検体に入射し、そして第1光検出手段9に入射する。

10

【0147】

入射光6および入射光49は検体中の同じような光学経路、例えば第1窓10および第2窓11の同じような位置を伝播することが好ましい。こうして、少ない部品数で、第4の実施例に係る第1センサシステムおよび第2センサシステムが第5の実施例に組み込まれる(すなわち、第3光検出手段および第4光検出手段は必要とされない)。

【0148】

第5の実施例では、光源30および光源40は同時に光を放射しないことが好ましい。一つの考えうる運転方法が図10に記載されている。以下説明する。時刻 t_1 において光源30に通電し、光源30の電源がON状態となる。これにより光源30は光を放射する。その後の時刻 t_2 ($t_2 > t_1$)において光源30への給電が終了し、光源30の電源がOFF状態に戻る。 t_1 と t_2 の間に第1光検出手段9の測定値(P_2)が取得される。 t_1 と t_2 の間に第2光検出手段20の測定値(P_R)が取得されてもよい。また、時刻 t_3 において光源40に通電し、光源40の電源がON状態となる。これにより光源40は光を放射する。その後の時刻 t_4 ($t_4 > t_3$)において光源40への給電が終了し、光源40の電源がOFF状態に戻る。 t_3 と t_4 の間に第1光検出手段9の測定値(P_4)が取得される。 t_3 と t_4 の間に第2光検出手段20の測定値(P_5)が取得されてもよい。コントローラ23が光源30および光源40の運転と第1光検出手段9および第2光検出手段20からの入力を受け付けるのに用いられてもよい。図10に記載されるように、連続的な測定が時刻 t_5 で開始してよい。

20

30

【0149】

第4の実施例と同様に、 t_1 と t_2 の間および t_3 と t_4 の間に取得された測定値(P_2 、 P_R)、(P_4 、 P_5)が検体中の対象とするイオンの濃度計算に用いられる。

【0150】

光源30および光源40が同時に運転されないように、 t_1 と t_2 の間および t_3 と t_4 の間は互いに重ならないのが好ましい($t_3 > t_2$ および $t_5 > t_4$)。 t_1 、 t_2 、 t_3 、および t_4 は極めて範囲の広い値であることが好ましい。例えば、($t_2 - t_1$)および($t_4 - t_3$)はともに、1 μ sから1s、より好ましくは0.1msから50msの範囲である。($t_3 - t_2$)は1s未満であることが好ましい。第5の実施例において、($t_2 - t_1$)および($t_4 - t_3$)は約20msであり、($t_3 - t_2$)が約2sである。

40

【0151】

特に入射光6および入射光49が検体中の同様の光路を伝播する場合、第5の実施例には複数の利点がある。第一に、検体処理手段12の第1窓10および第2窓11は最小化され、それがコスト削減につながる。第二に、生物が成長するなどの理由により第1窓10および第2窓11の少なくとも一方が汚れに起因して吸光度が高くなった場合、第1の光(つまり、光源30からの光)および第2の光(つまり、光源40からの光)は同程度の汚れに接する。このことは、光源40から放射されて第1窓10、第2窓11および検体2を伝播する光の透過率を測定する目的が、光源30から放射されて第1窓10、第2窓11および検体2を伝播する光の透過率に与える第1窓10および第2窓11の汚れの影響を測定する場合に特に利点となる。

50

【 0 1 5 2 】

第三に、測定間の時間 (t_3-t_2) が小さい場合、それぞれのセンサが測定する検体の箇所はほぼ同じである。これにより、検体の不均一性に起因する、補正ファクター T_i 中のあらゆる誤差が最小化され、目的とするイオン濃度を計算する際に精度が高くなる。

【 0 1 5 3 】

第5の実施例に係るセンサ装置は、硝酸イオン濃度が低い (100mg/litre未満) および硝酸イオン濃度が高い (100mg/litreより大きい) 複数の異なる水サンプル検体中の硝酸イオン濃度を測定するために使用される。それぞれの検体について、図11に記載されるセンサ装置により測定される硝酸イオンが、硝酸イオン濃度を測定する方法として十分に確立されたカドミウム比色定量分析によって取得される測定値と比較された。

10

【 0 1 5 4 】

硝酸イオン濃度が低い検体向けに使用されるセンサ装置は、光源30の光および光源40の光が検体中を距離 $L=10\text{mm}$ 伝播するように構成されている。硝酸イオン濃度が低い複数の検体は、3つの“参照” (硝酸カリウム濃度が既知の消イオン水)、5つの“水道水” (欧州の幾つかの場所から採取した飲料用水道水)、およびイギリスのある井戸から採取した“地下水”を含む。比色定量分析、および本発明を含む装置により測定された硝酸イオン濃度が図12に記載される。比色定量分析、および本実施例のセンサ装置を使用して取得したそれぞれの検体の測定結果が、互いに隔たりなく隣り合う棒グラフとしてプロットされている。

【 0 1 5 5 】

硝酸イオン濃度が低い検体向けに使用されるセンサ装置は、光源30の光および光源40の光が検体中を距離 $L=1\text{mm}$ 伝播するように構成されている。硝酸イオン濃度の高い複数の検体は、“養魚場水” および“水耕栽培水”を含む。養魚場水は、地表にある海水養魚場の魚タンクから採取した。水耕栽培水は、水耕栽培プラントへ供給された水から採取した。比色定量分析、および本発明を含む装置により測定された硝酸イオン濃度が図13に記載される。

20

【 0 1 5 6 】

すべての検体について、本発明に係るセンサ装置により測定された硝酸イオン濃度とカドミウム比色定量分析により取得された硝酸イオン濃度との間で極めて高い合致が見られた (図12、図13)。カドミウム比色定量分析と第5の実施例との間の優れた相関関係は本発明の有効性を証明する。

30

【 0 1 5 7 】

本第5の実施例に係る他のセンサ装置が、硝酸イオン濃度 0mg/litre (消イオン水) から $1,550\text{mg/litre}$ の範囲にある、水中の硝酸イオン濃度を測定するために使用された。これらの検体は、国立標準技術研究所 (the National Institute of Standards and Technology (NIST)) から提供された標準硝酸溶液を様々な体積のピペットを使用して消イオン水により希釈することで作製された。センサ装置は、光源30の光および光源40の光が検体中を距離 $L=0.75\text{mm}$ 伝播するように構成されている。光源30から放射される光の中心波長は 223nm である。測定結果が図22に点で示される。図22において破線は理想的なセンサ性能を示す。

40

【 0 1 5 8 】

加えて、ある水耕栽培会社における2つの地点から採取された2つの検体が測定された。1つの検体は、成長植物に供給される前の水である。他方の検体は、成長植物に供給された後の戻り水である。この水耕栽培会社は、図13の測定結果をもたらした会社とは異なる。測定結果が図23中に点のデータとして記載される。実際の硝酸イオン濃度は、NIST標準硝酸で調整されたPerkin-Elmer社製のLambda950分光光度計を使用して、UV質量分析により測定された。

【 0 1 5 9 】

上記2段落に記載されたすべての検体について、本発明に係るセンサ装置により測定された硝酸イオン濃度と既知の希釈NIST標準硝酸 (図22) または標準的なラボ施設での調

50

整後UV質量分析（図23）により取得された硝酸イオン濃度との間で極めて高い合致が見られた。これらの方法と第5の実施例に係るセンサ装置との間の優れた相関関係は本発明の有効性をさらに証明する。

【0160】

本センサ装置は、極めて高い線形性を保持しつつ、公知のセンサ装置よりも高い硝酸イオン濃度を測定することもできる。この改良された性能は図24から理解される。本発明に係るセンサ装置に使用される光源は、FWHM 0.1nmの幅狭のスペクトル帯域幅を有する。これに対して、公知のセンサ装置はFWHMが0.5nm以上である。図24は、中心放射波長が $\lambda=223\text{nm}$ 、検体中の経路距離 $L=0.75\text{mm}$ 、しかしながら異なるスペクトル帯域幅を有する複数の光源について、硝酸イオン濃度に対する吸光度の依存性を示す。図24から見て分かるように、スペクトル帯域幅が大きくなると非線形性が大きくなり、硝酸イオン濃度が高くなると理想的なセンサ性能から逸脱してゆく。線形性能が高いと、簡素化された較正プロセスを利用でき、幅広い濃度範囲で硝酸イオン濃度を精度よく測定することができる。

10

【0161】

第6の実施例

次に本発明の第6の実施例を説明する。第6の実施例は図19に記載される。第6の実施例は、第3の実施例、第4の実施例、および第5の実施例と共通の構成を有する。共通の構成は、同一の参照番号が付されており、それらの説明は繰り返さない。第6の実施例に係るセンサ装置は、周波数変換素子31を含む光源30を備える。光源30は、光源30により放射された光が第1中心波長（つまり、固体発光素子4により放射された光の一部。図19の光36として記載）および第2中心波長（つまり、周波数変換された光。図19の光5として記載）を有するように構成されている。この第6の実施例において、光36は、第4の実施例の光源40により放射された光と同様に使用される。第4の実施例との類似性として、図19を参照して説明すると、光5は第1センサ（第1光検出手段9、補助的な第2光検出手段20、および補助的なミラー22を使用）で用いられ、光36は第2センサ（第3光検出手段46、補助的な第4光検出手段47、および補助的なミラー37を使用）で用いられる。第6の実施例は、光源40を必要としない点において第4の実施例よりも有利である。

20

【0162】

光36および光5の両方に対してフィルタ33が与えられる点を除き、第6の実施例の光源30は第4の実施例に記載された光源と同一である。フィルタ33は、光36の光強度が、光5の光強度に0.01を積算した値よりも大きく、かつ、光5の光強度に10を積算した値未満となるように構成されているのが好ましい。フィルタ33は、第3の実施例で説明された1以上のミラーを備えてよい。

30

【0163】

図19において光36および光5は別々の線で記載されている。しかしながら、光36および光5はほぼ同じ経路を伝播してよい。第2光検出手段に入射した光から第2中心波長の光の光強度が測定されるように、補助的なミラー22は、第1中心波長の光よりも第2中心波長の光をより強く反射するように構成されている。第4光検出手段に入射した光から第1中心波長の光の光強度が測定されるように、補助的なミラー37は、第2中心波長の光よりも第1中心波長の光をより強く反射するように構成されている。

40

【0164】

第7の実施例

次に本発明の第7の実施例を説明する。第7の実施例は図20に記載される。第7の実施例に係るセンサ装置は、第6の実施例に係るセンサ装置と類似している。第6の実施例では、固体発光素子4により放射された第1中心波長を有する光の一部が、第1センサにより測定される対象物の濃度の精度を高めるために使用される第2センサへの光として用いられる。光源30は、第6の実施例における光源と同じであってよい。光源30は、2以上の互いに異なる動作条件下で運転される。光源30により放射される光は、第1中心

50

波長の光 3 6 (光強度 P_a)、および第 2 中心波長の光 5 (光強度 P_b)を有する。比率 P_a / P_b は、光源 3 0 の上記 2 以上の互いに異なる動作条件ごとに相違する。例えば、上記 2 以上の互いに異なる動作条件には“固体発光素子 4 に供給される 2 以上の異なる電流”が含まれる。

【 0 1 6 5 】

比率 P_a / P_b の異なる値は、固体発光素子 4 から放射された光 2 1 の光強度に対する周波数変換素子 3 1 で生成された周波数変換光の光強度の非線形依存性を活用することで取得される。光 3 6 の光強度 (P_a) は光 2 1 の光強度に比例する。光 5 の光強度 (P_b) は、周波数変換素子 3 1 で生成された周波数変換光の光強度に比例する。

【 0 1 6 6 】

例えば、図 2 1 中のプロットは、光源 3 0 の固体発光素子 4 に供給される電流に対する P_a および P_b の依存性を概略的に説明する。電流 (I) が増えるにつれ、第 1 波長を有する光の光強度 (P_a) は高くなる。この例によると、 P_a は電流にほぼ線形依存する ($P_a = a_1 + a_2 I$ 、 a_1 および a_2 は定数)。ただし、本例において、線形依存性は必須ではない。第 1 電流 ($I = I_1$) における第 1 波長を有する光の光強度は、第 2 電流 ($I = I_2$; $I_2 > I_1$) における光強度よりも低い ($P_a(I_1) < P_b(I_2)$)。第 2 波長を有する光の光強度 (P_b) は第 1 波長を有する光の光強度 (P_a) に対して非線形に依存する ($P_b = b_1 P_a$; ここで b_1 は定数)。この特定の例において、 P_b の P_a に対する依存性は $P_b = b_2 P_a^2$ である (ここで b_2 は定数)。この近似依存性は、SHG による周波数変換を含む光源 3 0 の典型である。 P_b の P_a に対する非線形依存性を用いてもよい。

【 0 1 6 7 】

P_b の P_a に対する非線形依存性のため、比率 $P_a(I_1) / P_b(I_1)$ は比率 $P_a(I_2) / P_b(I_2)$ と異なる。例えば図 2 1 に記載されるように、 $P_a(I_1) / P_b(I_1) > P_a(I_2) / P_b(I_2)$ である。光源 3 0 は、 $P_a(I_1) > h_1 P_b(I_1)$ 、および $P_b(I_2) > h_2 P_a(I_2)$ であることが好ましい ($h_1 > 1$ 、 $h_2 > 1$)。より好ましくは、 $h_1 > 2$ および / または $h_2 > 2$ である。さらに好ましくは、 $h_1 > 2$ および / または $h_2 > 2$ である。

【 0 1 6 8 】

光 5 および光 3 6 は、同じような光路を通して、検体の方向へ伝播し、検体を通過する。例えば、光 5 および光 3 6 は、第 1 窓 1 0 および第 2 窓 1 1 の同じような位置を通過する。検体 2 を通過した後、第 1 中心波長および第 2 中心波長を有する透過光 3 9 は第 1 光検出手段 9 に入射する (図 2 0 参照)。第 1 光検出手段に入射する光の光強度は P_7 であり、 P_7 は、第 1 中心波長を有する透過光の光強度 (P_4) と第 2 中心波長を有する透過光の光強度 (P_2) の合計値である ($P_7 = P_2 + P_4$)。第 1 光検出手段 9 は、光源 3 0 の少なくとも 2 つの動作条件における P_7 を決定するために使用される。例えば、2 つの電流値である ($P_7(I_1)$ および $P_7(I_2)$)。

【 0 1 6 9 】

検体に入射する光の光強度は P_6 であり、 P_6 は、第 1 中心波長を有する光の光強度 (P_3) と第 2 中心波長を有する光の光強度 (P_1) の合計値である ($P_6 = P_3 + P_1$)。光源 3 0 の 2 以上の動作条件での P_1 および P_3 の値が特定の光源のために決定される。その後、第 1 中心波長を有する光および第 2 中心波長を有する光がシステムおよび検体を透過する透過率をそれぞれに測定するために、光源 3 0 の 2 以上の動作条件についての測定値 P_7 が用いられる。これにより、先の実施例における“第 2 センサ”および“第 1 センサ”に類似する機能が実現する。

【 0 1 7 0 】

光強度 P_R を決定するために第 2 光検出手段 2 0 が使用される。先の実施例に記載されるように、 P_R は P_1 に比例する。光は、ミラー 2 2 によって第 2 光検出手段 2 0 の方向に結びつけられる。好ましくは、ミラー 2 2 は、第 2 中心波長を有する光の一部を反射し、第 1 中心波長を有する光をさほど反射せず、第 1 中心波長を有する光および第 2 中心波長を有する光の一部を透過する。この場合、第 2 光検出手段 2 0 に入射する光は P_1 に略比例する。あるいは、第 2 光検出手段 2 0 に入射する第 1 中心波長を有する光の総量を抑制するた

10

20

30

40

50

めにフィルタ（例えば、バンドパスフィルタ）が使用されてもよい。

【0171】

光強度 P_5 を決定するために第4光検出手段47が使用される。先の実施例に記載されるように、 P_5 は P_3 に比例する。光は、ミラー38によって第4光検出手段47の方向に結びつけられる。好ましくは、ミラー38は、第1中心波長を有する光の一部を反射し、第2中心波長を有する光をさほど反射せず、第1中心波長を有する光および第2中心波長を有する光の一部を透過する。この場合、第4光検出手段47に入射する光は P_3 に略比例する。あるいは、第4光検出手段47に入射する第2中心波長を有する光の総量を抑制するためにフィルタ（例えば、バンドパスフィルタ）が使用されてもよい。

【0172】

第2光検出手段20および/または第4光検出手段47が使用される場合、第1中心波長を有する光の透過率および第2中心波長を有する光の透過率を測定するその精度を高めるために、光源30の2以上の動作条件での P_R および/または P_5 の測定値が当該2以上の動作条件での測定値 P_7 とともに用いられてもよい。

【0173】

第1中心波長を有する光のシステムおよび検体の透過率が第1運転電流(I_1)を用いた測定を左右するように（つまり、先の実施例における“第2センサ”に類似する機能）、および第2中心波長を有する光のシステムおよび検体の透過率が第2運転電流(I_2)を用いた測定を左右するように（つまり、先の実施例における“第1センサ”に類似する機能）、 $P_a(I_1) \gg P_b(I_1)$ および $P_b(I_2) \gg P_a(I_2)$ であることが好ましい。

【0174】

光源30を2以上の動作条件で運転することにより（本実施例では電流）、第1中心波長を有する光の窓および検体の透過率、および第2中心波長を有する光の窓および検体の透過率が測定される。それゆえ、少ない部品数で第6の実施例に係る利点が得られる（すなわち、第3光検出手段は必要とされない）。

【0175】

第8の実施例

次に本発明の第8の実施例を説明する。図14に記載される第8の実施例では、検体により散乱する光の光強度を測定するために補助的な光検出手段が付加される。当該補助的な光検出手段は、先述の実施例の何れかに従って構成されたセンサ装置に付加されうる。先述の実施例と共通する構成についての説明は繰り返さない。

【0176】

光源3により放射され、そして非散乱光8に対しての角度で検体2にて散乱した光が検体処理手段12からほぼ透過されるように、検体処理手段12に補助的な窓50が備えられる。窓50は、第1窓10および第2窓11と同一の基準を満たす。窓50は、第1窓10および第2窓11と同一の材料で形成されてもよい。散乱光51は少なくとも一つの光検出手段52に結びつけられる。光検出手段52は、第1光検出手段9と同様の設計が考慮されている。光検出手段52は、1以上の位置に配設された1以上のフォトダイオードを備えてよく、これにより1以上の角度をつけて検体で散乱した光を検出することができる。例えば図14に1つの散乱角が記載される。上記1以上の角度は、透過光8が光検出手段52に影響を与えないように十分に大きな角度が選択される。角度は 5° から 180° であり、好ましくは 60° から 120° である。角度は約 90° であることがさらに好ましい。

【0177】

光検出手段52の出力は、無線手段または有線手段により、コントローラに対して入力として伝達される。コントローラは、第1光検出手段9からの信号を受信するコントローラ23と同一であってよい。センサ装置により測定される対象物濃度の精度を高めるために使用されるシステムまたは検体の特性（例えば、検体の混濁度）を決定するために光検出手段52に入射する光の光強度が用いられてよい。第4の実施例で説明したのと同様に、この測定結果は、センサ装置にて透過した一部の光の光強度についての方程式の複数の

10

20

30

40

50

分母 T_i のうちの一つを取得し、かつ、センサ装置により測定される検体中の対象物濃度の精度を高めるために使われてよい。

【0178】

第1の実施例で説明したように、第1光検出手段9に入射する透過光8に対して行ったのと同様に、補助的な第2光検出手段20を使って光源3から出力される光の光強度の変動を補正してもよい。

【0179】

検体の特性（例えば混濁度）を決定するために光源3の光のみを用い、第2の光源40を必ずしも必要としない点がこの装置の利点である。

【0180】

レーザを含む固体発光素子4を備えた光源3を使用することが好ましい（光源30の代替として周波数変換素子31を含む光源30が使用された場合には、光源30は、レーザである固体発光素子4を備えることが好ましい）。レーザは高いビーム品質を有する、および/またはレーザは直線偏光の程度が高いため、レーザの使用には利点がある。高いビーム特性を有する入射光（例えば、平行化されたレーザビーム）からの散乱光は、光検出手段52の位置によって入射光から効率的に区別される。直線偏光の程度が高い入射光から散乱された光は、散乱光がランダムな直線偏光性を有するため、入射光から効率的に区別される。

【0181】

第9の実施例

次に本発明の第9の実施例を説明する。第9の実施例は、検体処理手段12に対してなされた改良に関するものであり、いくつかの用途においてセンサ装置の運転に有利となる。センサシステムは、先述の実施例の何れかに類似してよく、先述の実施例と共通する構成についての説明は繰り返さない。

【0182】

センサの運転中に検体2と接触する窓10および窓11の表面が光源3、光源30、および光源40の何れかから放射される光を吸収または散乱する物質に覆われることがある。この物質にはバクテリア、塩堆積物、有機分子、および他の汚れ（汚物、泥、粘土など）が含まれる。システムのこの追加的な光損失（先の詳細な説明で説明した複数のファクター T_i のうちの一つ）が考慮されない場合には、その光吸収分が対象物1に誤って寄与してしまうことから、センサが判定する対象物濃度に誤りが含まれる。したがって、窓10および窓11を、可能な限り上記物質に汚染されない状態に保持することが望ましい。あるいは、窓10および窓11を、汚染による影響が大きく変化しない状態に保持することが望ましい。このことは、検体処理手段12が窓清掃手段を含むことで実現する。

【0183】

上記窓清掃手段は、検体と接触する窓10および窓11の一方または両方の表面と物理的に接触するワイパーであってよい。上記ワイパーは、例えば、ニトリルゴム、シリコン、またはナイロンを含んでよい。上記ワイパーは、窓10および窓11の表面、その表面には光源3または光源30からの光が伝播し、かつ、検体2と接触する窓の表面全体が含まれる、を定期的に拭く。上記ワイパーは、電機モータにより駆動してよい。あるいは、上記モータは、空気または油圧（水圧）で駆動してよい。

【0184】

上記窓清掃手段は、圧縮性の流体が供給されるノズルであってよい。当該流体は空気であってよい。あるいは、上記流体は水であってよい。上記ノズルは、窓10および窓11の一方または両方の表面、その表面には光6および光8が伝播し、かつ、検体2と接触する窓の表面全体が含まれる、を上記液体の噴射物が流れるように角度が付けられている。

【0185】

上記窓清掃手段は、窓10および窓11の一方または両方を振動させるように設計された1以上の部材であってよい。例えば、当該部材は、超音波を生成するために20kHzよりも大きい周波数で駆動するチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）ベースの材料であってよい。上

10

20

30

40

50

記 1 以上の部材は、窓 1 0 および窓 1 1 に直接取り付けられていてもよい。あるいは、上記 1 以上の部材は、窓 1 0 および窓 1 1 と物理的に接触するセンサのどこかに取り付けられていてもよい。

【 0 1 8 6 】

上記窓清掃手段が動作する時間間隔はユーザが任意に設定してよい。例えば、上記窓清掃手段は、1 分毎、1 5 分毎、1 時間毎、または毎日動作してよい。あるいは、上記窓清掃手段は、検体中の対象物濃度の測定値を取得するためにセンサ装置が使用される前に動作してよい。上記窓清掃手段は、補助的なコントローラ 2 3 によって動作してよい。上記窓清掃手段は、センサ装置が透過率の測定値を取得している間は動作しないのが好ましい。

10

【 0 1 8 7 】

第 1 0 の実施例

次に本発明の第 1 0 の実施例を説明する。第 1 0 の実施例が図 1 5 に記載されている。検体中のイオン、分子、または原子の濃度を監視するために、および、上記濃度が、第 1 設定限界値を上回った場合、および/または、第 2 設定限界値を下回った場合に警告を発するために、第 1 0 の実施例では先述の実施例の何れかに従って構成されたセンサ装置を使用する。人が消費するための水に含まれる硝酸イオン濃度を測定するために構成されたセンサ装置を参照して本実施例を説明する。

【 0 1 8 8 】

センサ装置 1 0 0 が、水源 6 0 と 1 以上の使用場所 6 1 との間の飲料用水道に沿って配置される。飲料用水道は、自治体の浄水場であってよい。飲料用水道は、地下水源の井戸であってよい。例えば、センサ装置は、飲料水が家に入る地点の水道管上に設置されてよい。あるいは、センサ装置は、蛇口近く（例えば、台所のシンクの下）に設置されてよい。あるいは、センサ装置は、浄水場内に設置されてよい。

20

【 0 1 8 9 】

センサ装置によって実行される濃度測定の結果は、コントローラ 6 2 により第 1 設定限界値（例えば、飲料水中の硝酸イオン濃度の上限値 WHO 50mg/litre）と比較される。この比較処理は、補助的なコントローラ 2 3 と同一のコントローラによりセンサ装置内部で実行される。測定値が上記第 1 設定限界値を上回っている場合には、警報器 6 3 を作動させる信号が送信される。警報器 6 3 は、例えば、1 以上の使用場所 6 1 の近傍に設置され、水が飲料用として安全ではないことをユーザに報知する。上記信号は、無線手段または有線手段により送信される。警報器は、音声警報器、視覚警報器、または音声・視覚警報器であってよい。

30

【 0 1 9 0 】

第 1 1 の実施例

次に本発明の第 1 1 の実施例を説明する。第 1 1 の実施例が図 1 6 に記載されている。検体中のイオン、分子、または原子の濃度を監視するために、および、その濃度が設定範囲外であった場合に上記検体を処理するために、第 1 1 の実施例では第 1 - 9 の実施例の何れかに従って構成された 1 以上のセンサ装置 1 0 0、およびセンサ装置 1 0 1 を使用する。あるいは、上記 1 以上のセンサ装置 1 0 0、およびセンサ装置 1 0 1 との組み合わせで、開示された発明以外のタイプの補助センサ装置 6 5 が使用されてもよい。

40

【 0 1 9 1 】

1 以上のセンサ装置 1 0 0、センサ装置 1 0 1、およびセンサ装置 6 5 は、検体源 6 0 と検体の使用場所 6 1 との間に設置される。第 1 のセンサ装置 1 0 0 は、検体源 6 0 から供給された検体中の対象物濃度を測定する。第 1 のセンサ装置 1 0 0 により判定される検体中の対象物濃度が設定限界値よりも高い場合、検体及使用場所 6 1 に供給される前に、検体中の対象物濃度を低減するために濃度調整手段 6 4 が使用される。あるいは、第 2 のセンサ装置 1 0 1 が使用場所 6 1 に供給される検体中の対象物濃度を測定してもよい。センサ装置 1 0 0、センサ装置 1 0 1、およびセンサ装置 6 5 による測定結果は、濃度調整手段 6 4 の動作を制御するコントローラ 6 2（例えば、マイクロプロセッサ、またはマイ

50

クロコントローラ)に受信される。対象物濃度が設定範囲内の状態で検体を使用地点に供給するために濃度調整手段を適切に利用し、かつ、濃度調整手段を最適に使用(例えば、濃度調整手段の使用電力を最小化する)するために第1のセンサ装置および第2のセンサ装置が使用される。

【0192】

第11の実施例の第1利用法において、検体は水であり、検体源60は地下水源の井戸である。使用場所61は、設定値(例えば、上限がWHO 50mg/litre)以下の硝酸濃度の水を供給する蛇口である。センサ装置100、およびセンサ装置101は、水中の硝酸イオン濃度を測定するために第1-9の実施例の何れかに従って適切に構成されたセンサ装置である。濃度調整手段64(ここでは濃度変動装置とも称する)は、水中の硝酸濃度を低減することの可能な、逆浸透圧精水装置、イオン交換精水装置、または他の精水装置である。センサ装置100、およびセンサ装置101により判定される水中の硝酸濃度は、使用場所61に供給される水中の硝酸イオン濃度が上記設定値以下であることを保証するために用いられる。また、濃度測定値は、濃度調整手段が不必要に使用されないことを保証するために用いられる(例えば、検体源60から供給される水中の硝酸濃度がすでに上記設定値以下である場合)。この利用方法により、濃度調整手段(例えば、逆浸透圧精水装置、イオン交換精水装置)を動作させるエネルギーおよび消耗品を最小に抑えた飲料水源が提供される。あるいは、例えば濃度調整手段64の故障に起因して、使用場所61に供給される水中の硝酸イオン濃度が上記設置値より大きい場合に警報を発する、第10の実施例と同様の警報器63が含まれていてもよい。

【0193】

第11の実施例の第2利用法において、検体は、再循環水中の硝酸イオン濃度が設定値以下に維持される再循環水産養殖システム(RAS; recirculating aquaculture system)の水である。検体源60は、魚または他の水生生物を含むタンクから(直接、または貯留タンクを介して)供給される水である。使用場所61は、魚または他の水生生物を含むタンクに(直接、または貯留タンクを介して)戻された水である。センサ装置100、およびセンサ装置101は、水中の硝酸イオン濃度を測定するために第1-9の実施例の何れかに従って構成されたセンサ装置である。濃度調整手段64は、別の水源から供給される水が入る入口部を有する。別の水源は、硝酸イオン濃度が上記設定値よりも低い水を供給する。これにより、別の水源の水を検体源60の水に加えると、使用場所61に供給される水中の硝酸イオン濃度を低減することができる。センサ装置100、およびセンサ装置101により判定される水中の硝酸濃度は、使用地点に供給される水中の硝酸イオン濃度が上記設定値以下であることを保証するために用いられる。濃度測定値は、濃度調整手段が不必要に使用されないことを保証するために用いられる。例えば、必要でなければ、上記別の水源の水は検体源の水に加えられない。この利用法により、上記別の水源の水を加えることに関連するエネルギーと水使用量を最小限に抑えつつ、例えば魚を生産的に成長させるために、硝酸イオン濃度が上記設定値以下であるRASシステムがもたらされる。水が少ない場合、またはRASシステムに水を加える前にその水を熱処理および/または消毒しなければならない場合、特にこの方法に利点が認められる。水は海水であってよい。センサ装置100、およびセンサ装置101は、水中の、他のイオン、他の成分、または他の分子の濃度を監視するセンサ装置65と組み合わせられてもよい。

【0194】

第11の実施例の第3利用法において、検体は、農業施設内の植物に供給される水である。例えば、水は、水耕栽培、アクアポニックス、または空中栽培で栽培する植物に供給される。本利用法として、水耕栽培による植物の栽培は一例であって、硝酸イオン濃度は下限値と上限値の間で維持される。検体源60は栽培する植物の側から(直接、または貯留タンクを介して)供給された水である。使用場所61は、栽培する植物に(直接、または貯留タンクを介して)戻された水である。センサ装置100、およびセンサ装置101は、水中の硝酸イオン濃度を測定するために第1-9の実施例の何れかに従って構成されたセンサ装置である。濃度調整手段64は、保存栄養液を含む1以上のタンクからの1以

上の入口部を有する。1以上の保存栄養液は、硝酸イオン源を含む。硝酸イオン源は、例えば、硝酸アンモニウム、または硝酸カリウムである。従って、水に加える1以上の硝酸イオンを含む栄養液の割合を増加または低下させることで、使用場所61における水中の硝酸イオン濃度は、検体源から供給される水中の硝酸イオン濃度に対して、それぞれ増加または低下する。センサ装置100、およびセンサ装置101により判定される水中の硝酸濃度は、使用地点に供給される水中の硝酸イオン濃度が特定の範囲内であることを保証するために用いられる。濃度測定値は、水への保存栄養液の添加量を最適化するのに用いられる。1以上の補助センサ装置65が使用されてもよい。そのようなセンサ装置65として、PHセンサおよび/または電気伝導度センサが挙げられる。コントローラ62は、1以上の硝酸イオンを含む栄養液の添加量を変化させることにより生ずる変化に応じて他の保存栄養液の添加量をさらに最適化するために、こういった補助的なセンサからの情報を用いてもよい。本利用法により、保存栄養液の使用を最小化（運転コストを軽減する）し、かつ、植物に対して十分な量の硝酸イオンを確実に供給（収率を最適化し、利益を最大化する）しつつ、水中の硝酸イオン濃度が一定の範囲に維持される水耕栽培が提供される。

10

【0195】

本発明は、ある実施形態または複数の実施形態について図示し、説明した。しかしながら、本明細書および添付図面を読み、理解することで、当業者であれば同等の変更、改良を加えることが可能であろう。特に、上述した部材（部品群、アセンブリ、装置、構成物など）により実行される種々の機能について、そのような部材を説明するために用いた文言（“手段”についての参照を含む）は、指摘されない限り、たとえここで例示した実施形態、または本発明に係る実施形態において上記機能を実行する開示構造と同等の構造を有していなくても、上述した部材の特定の機能を実行するあらゆる部材に対応することが意図されている（つまり、同等の機能）。さらに、本発明に係る特定の構造は、1つのみまたは幾つかの実施形態に対して説明されたかもしれないが、そのような構造は、所与のまたは特定の用途について、要請され、利点が享受されるように、他の実施形態に係る1以上の構造と組み合わせられてよい。

20

【産業上の利用可能性】

【0196】

本発明に係るセンサ装置は、イオン濃度（例えば水中の硝酸イオン）を測定するために使用される。上記センサ装置は、水が人の摂取に安全でないかを判定するために、ある装置内で使用されてよい。上記センサ装置は、排水処理プロセスを最適化するために使用されてよい。また、上記センサ装置は、水中の硝酸イオン濃度が高いため養魚場の魚にとってその水が有害であるかを判定し、そして収率を改善するために、ある装置内で使用されてよい。また、上記センサ装置は、水中の硝酸イオン濃度が水耕栽培場での植物栽培に最適なレベルにあるかを判定し、そして収率を改善するために、ある装置内で使用されてよい。

30

【符号の説明】

【0197】

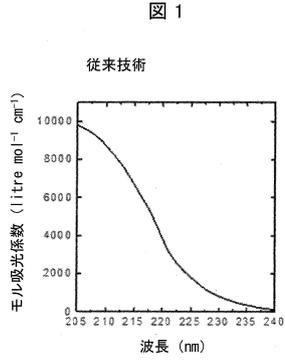
- 1 対象物
- 2 検体
- 3 光源
- 4 固体発光素子
- 5 光
- 6 入射光
- 8 透過光
- 9 光検出手段
- 10 窓
- 11 窓
- 12 検体処理手段

40

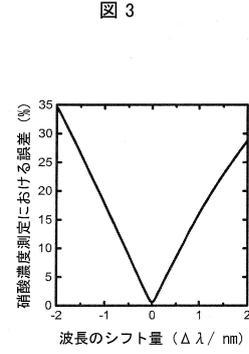
50

2 0	光検出手段	
2 1	光	
2 2	部分反射ミラー	
2 3	コントローラ	
2 4	波長安定素子	
2 5	温度制御手段	
2 6	波長フィルタ	
2 7	温度検知手段	
2 8	ミラー	
3 0	光源	10
3 1	周波数変換素子	
3 2	光	
3 3	フィルタ	
3 4	光	
3 5	光	
3 6	光	
3 7	ミラー	
3 8	ミラー	
3 9	透過光	
4 0	光源	20
4 1	固体発光素子	
4 2	温度制御手段	
4 3	温度検知手段	
4 6	光検出手段	
4 7	光検出手段	
4 8	部分反射ミラー	
4 9	入射光	
5 0	窓	
5 1	光	
5 2	光検出手段	30
6 0	水源	
6 1	水の使用場所	
6 2	コントローラ	
6 3	警報器	
6 4	濃度調節手段	
6 5	補助センサ装置	
1 0 0	本発明に係るセンサ装置	
1 0 1	本発明に係るセンサ装置	

【 図 1 】

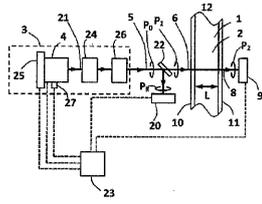


【 図 3 】

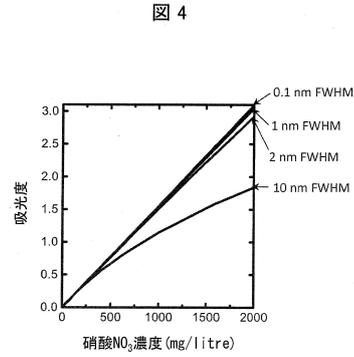


【 図 2 】

Figure 2:

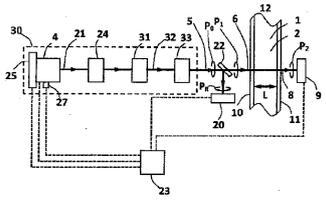


【 図 4 】



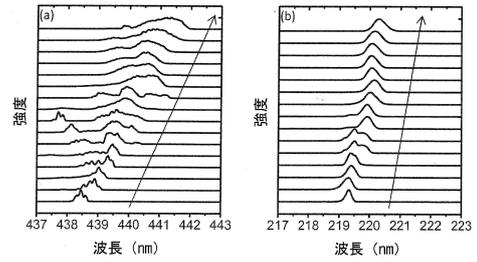
【 図 5 】

Figure 5:



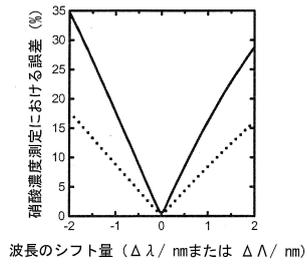
【 図 7 】

図 7



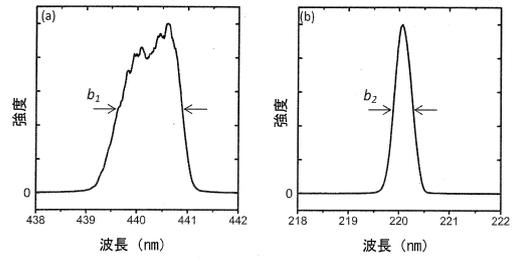
【 図 6 】

図 6



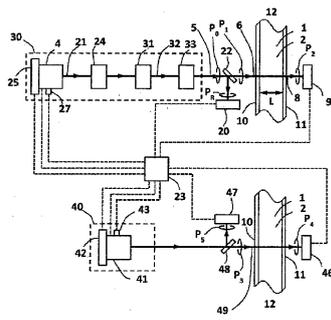
【 図 8 】

図 8



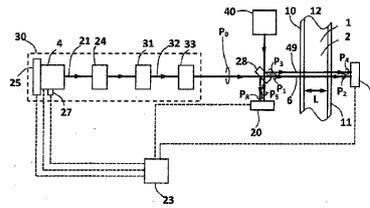
【図9】

Figure 9:



【図11】

Figure 11:

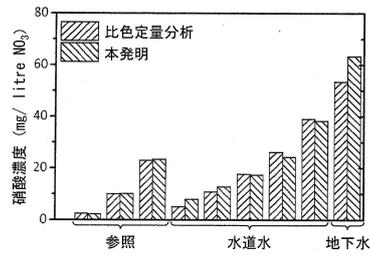
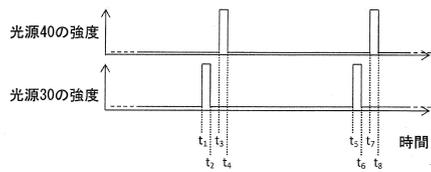


【図12】

図12

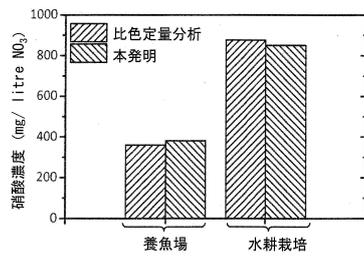
【図10】

図10



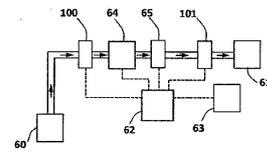
【図13】

図13



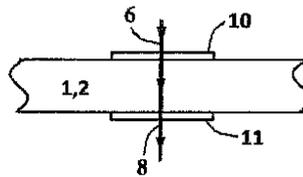
【図16】

Fig 16:



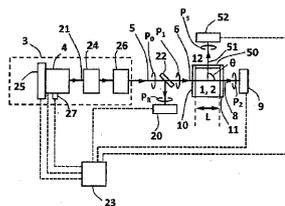
【図17(a)】

(a)



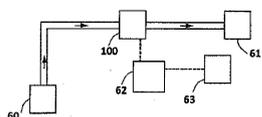
【図14】

Figure 14:

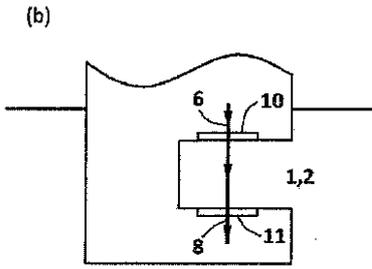


【図15】

Fig 15:

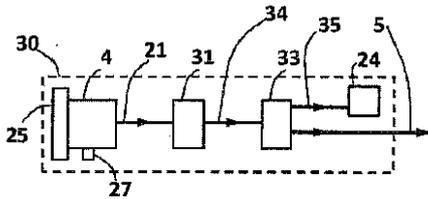


【 図 17 (b) 】



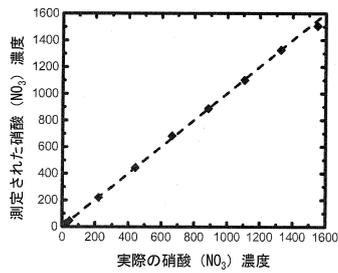
【 図 18 】

Fig. 18:



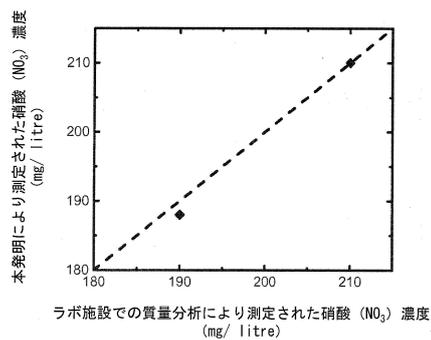
【 図 22 】

図 22



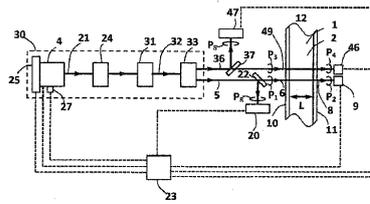
【 図 23 】

図 23



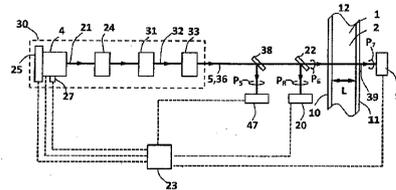
【 図 19 】

Fig. 19:



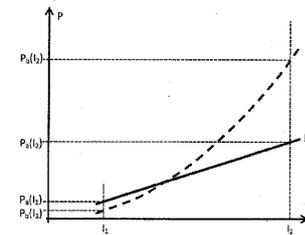
【 図 20 】

Fig. 20:



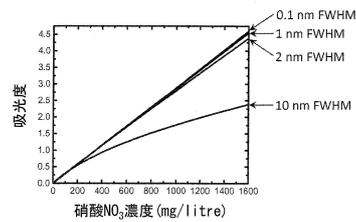
【 図 21 】

Fig. 21:



【 図 24 】

図 24



フロントページの続き

(72)発明者 ボードマン エドワード アンドリュー
イギリス オーエックス4 4ジービー, オックスフォードシャー, オックスフォード, オックス
フォード サイエンس パーク, エドモンド ハリー ロード (番地なし) シャープ ラボラ
トリーズ オブ ヨーロッパ リミテッド内

(72)発明者 森 淳
大阪府堺市堺区匠町1番地 シャープ株式会社内

審査官 吉田 将志

(56)参考文献 国際公開第2005/041771(WO, A1)
特開2013-019894(JP, A)
特開2010-117133(JP, A)
特開2014-113547(JP, A)
特開平05-240789(JP, A)
特開平08-285834(JP, A)
国際公開第2013/178770(WO, A1)
実開昭52-115268(JP, U)
特開2009-264975(JP, A)
特開2013-088822(JP, A)
特開平09-304272(JP, A)
特開平04-260404(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00-74