

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199511 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 21/64 (2006.01) *G01N 33/18* (2006.01)
G01N 21/47 (2006.01)

奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2017/006951

(74) 代理人: 青木 宏義, 外(AOKI, Hiroyoshi et al.);
〒1020076 東京都千代田区五番町5番地1
J S市ヶ谷ビル5F Tokyo (JP).

(22) 国際出願日 :

2017年2月23日(23.02.2017)

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(26) 国際公開の言語 :

日本語

(30) 優先権データ :

特願 2016-100435 2016年5月19日(19.05.2016) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

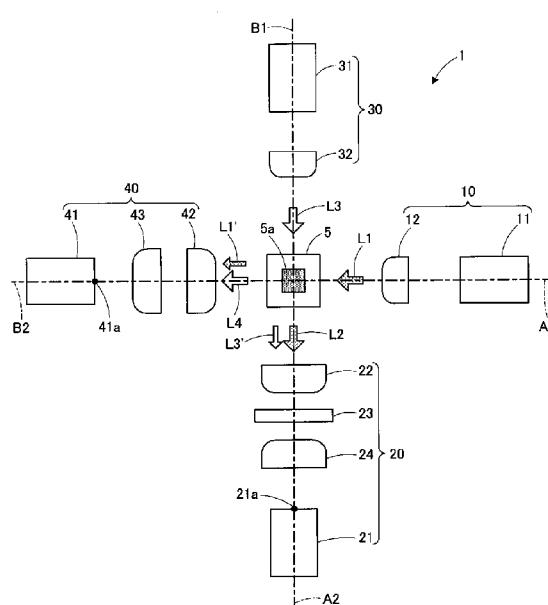
(71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(72) 発明者: 長谷川 祥樹(HASEGAWA, Yoshiki);
〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
小泉 和裕(KOIZUMI, Kazuhiro); 〒2109530 神

(54) Title: WATER QUALITY ANALYZER

(54) 発明の名称: 水質分析計



(57) Abstract: The objective of the present invention is to make it possible to measure accurately the fluorescence intensity of sample water by combining a fluorescence detecting function and a scattered light detecting function using a simple configuration. A water quality analyzer (1) includes: an exciting light radiating optical system (10) which radiates light-source light (L1) for excitation onto sample water to be measured; a fluorescence detecting optical system (21) which detects fluorescence (L2) of a specific component of the sample water that has been excited as a result of the radiation by the light-source light for excitation; a scattered light radiating optical system (30) which radiates light-source light (L3) for scattered light detection onto the sample water; and a scattered light detecting optical system (40) which detects scattered light (L4) scattered by fine particles in the sample water as a result of the radiation by the light-source light for scattered light detection. The amount of light from the exciting light radiating optical system and the amount of light from the scattered light radiating optical system can be detected.



MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：簡易な構成で蛍光検出機能と散乱光検出機能を併せ持ち、試料水の蛍光強度を精度良く測定すること。水質分析計（1）は、測定対象となる試料水に励起用の光源光（L 1）を照射する励起光照射光学系（10）と、励起用の光源光の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光（L 2）を検出する蛍光検出光学系（21）と、試料水に散乱光検出用の光源光（L 3）を照射する散乱光照射光学系（30）と、散乱光検出用の光源光の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光（L 4）を検出する散乱光検出光学系（40）と、を有している。励起光照射光学系の光量及び散乱光照射光学系の光量を検出可能である。

明 細 書

発明の名称：水質分析計

技術分野

[0001] 本発明は、測定対象になる試料水の成分を測定する水質分析計に関する。

背景技術

[0002] 一般的に蛍光検出の原理を用いる水質分析計においては、測定対象の試料水中の特定成分の励起によって発せられた蛍光を検出して、試料水を水質分析するものが知られている。この水質分析計は、光源から発せられた励起光を試料セル中の試料水に照射して、特定成分を励起させ、励起により放出された蛍光を光学フィルタに通して特定波長の光を取り出し、特定波長の光を蛍光検出器に導入して蛍光検出している。このような水質分析計においては、光源から発せられた光が直接検出器に導入されることを防ぐために、光源から試料セルへの照射系の光路と、試料セルから検出器への検出系の光路とは、垂直に交わるように配置されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8-145889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、試料水中の成分における蛍光強度は、試料水が混濁している（濁度が高い）と減衰することが知られており、試料水の蛍光強度を精度良く測定するためには濁度を測定する必要がある。散乱光検出の原理を利用する濁度計においては、光源から発せられた特定波長の光を測定対象の試料水が収容されている試料セルに照射して、試料水に含まれる懸濁物質としての微粒子による散乱光を散乱光検出器により検出して、濁度が測定される。

[0005] 近年、試料水の蛍光強度と濁度を同時に測定するために、蛍光検出機能と散乱光検出機能を併せ持つ水質分析計に対するニーズが高まっている。

蛍光検出機能と散乱光検出機能とを複合した水質分析計においては、励起用の光源及び検出器、散乱光検出用の光源及び検出器が備えられている必要がある。また、水質分析計の安定的な測定には、各々の光源の光量の低下をモニタリングすることが望ましい。

- [0006] しかしながら、このような水質分析計は、付加的な機能を追加すると構成が複雑になってしまう。例えば、蛍光検出機能と散乱光検出機能とを複合した水質分析計において、各光源の光量を測定するためにはそれぞれの光源に対して光量検出器が備えられている必要があり、構成が複雑化してしまう問題がある。
- [0007] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、簡易な構成で蛍光検出機能と付加的な機能として散乱光検出機能を併せ持ち、試料水の蛍光強度を精度良く測定することができる水質分析計を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の水質分析計は、測定対象となる試料水に励起用の光源光を照射する励起光照射光学系と、前記励起用の光源光の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光を検出する蛍光検出光学系と、試料水に散乱光検出用の光源光を照射する散乱光照射光学系と、前記散乱光検出用の光源光の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光を検出する散乱光検出光学系と、を有し、励起光照射光学系の光量及び散乱光照射光学系の光量を検出可能であることを特徴とする。
- [0009] 本発明の水質分析計は、測定対象となる試料水に励起用の光源光を照射する励起光照射光学系と、前記励起用の光源光の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光を検出する蛍光検出光学系と、試料水に散乱光検出用の光源光を照射する散乱光照射光学系と、前記散乱光検出用の光源光の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光を検出する散乱光検出光学系と、を有し、前記蛍光検出光学系が、前記散乱光照射光学系の光量を検出可能で且つ、前記散乱光検出光学系が、前記励起光照射光学系の光量を検出可能で

あるように配置されていることを特徴とする。

[0010] この構成により、試料水測定時には、散乱光検出光学系で散乱光を検出しながら蛍光検出光学系で蛍光を検出しているため、試料水の濁度の影響を考慮しながら、試料水の蛍光強度を精度良く測定することができる。また、励起用の光源の光量モニタリング時には、散乱光検出光学系が励起用の光源の光量も検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、散乱光検出光学系において励起用の光源の光量モニタリングをすることができる。散乱光検出用の光源の光量モニタリング時には、蛍光検出光学系が散乱光検出用の光源の光量も検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、蛍光検出光学系において散乱光検出用の光源の光量モニタリングをすることができる。これにより、励起用の光源及び散乱光検出用の光源の光量の低下を考慮して安定した水質分析を行うことができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、簡易な構成で蛍光検出機能と付加的な機能として散乱光検出機能を併せ持ち、試料水の蛍光強度を精度良く測定することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]第1の実施の形態に係る水質分析計の概略構成図である。

[図2]上記実施の形態に係る各検出器に導入される透過光の光量の調整方法の説明図である。

[図3]上記実施の形態に係る水質分析計の測定動作の説明図である。

[図4]第2の実施の形態に係る水質分析計の概略構成図である。

[図5]上記実施の形態に係る制御部の構成を示すブロック図である。

[図6]上記実施の形態に係る通常測定モードの水質分析計の測定動作の説明図である。

[図7]上記実施の形態に係る純水測定モードの水質分析計の測定動作の説明図である。

[図8]懸濁物質を含む試料水の吸光度測定の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の第1の実施の形態に係る水質分析計について、詳細に説明する。図1は、第1の実施の形態の水質分析計の概略構成図である。

[0014] 水質分析計1は、試料セル5を中心にして4方向に励起光照射光学系10、蛍光検出光学系20、散乱光照射光学系30、及び散乱光検出光学系40を備えている。励起光照射光学系10と散乱光検出光学系40とは、試料セル5を挟んで対向して配置され、散乱光照射光学系30と蛍光検出光学系20とは、試料セル5を挟んで対向して配置されている。試料セル5の試料水流路5aの中心で、励起光照射光学系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2とが垂直に交差し、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2とが垂直に交差するように配置されている。

[0015] 励起光照射光学系10は、励起用の光源11と、光源11と試料セル5との間に配置されたコリメートレンズ12とを有している。蛍光検出光学系20は、蛍光検出器21と、蛍光検出器21と試料セル5との間に配置された集光レンズ22、光学フィルタ23、集光レンズ24とを有している。集光レンズ22、24は、光学フィルタ23に凸面を向けて対称に配置されている。また、散乱光照射光学系30は、散乱光検出用の光源31と、光源31と試料セル5との間に配置されたコリメートレンズ32とを有している。散乱光検出光学系40は、散乱光検出器41と、散乱光検出器41と試料セル5との間に配置された集光レンズ42、43とを有している。集光レンズ42、43は、凸面を互いに外側に向けて配置されている。

[0016] 試料セル5は、中心に試料水流路5aを有する角筒状に形成されており、光軸A1、A2、B1及びB2に対して垂直方向に延びている。試料水流路5aには測定対象となる試料水が通水される。試料セル5としては、石英ガラス等の透明部材から成るフローセルが用いられるが、石英ガラスから成る角型セルを用いることもできる。また、光源11、光源31としては、特定波長の光を発する発光ダイオード、レーザーダイオード等を用いることができる。また、蛍光検出器21、散乱光検出器41としては、フォトダイオード、光電子増倍管等を用いることができる。光学フィルタ23としては、特

に限定されないが、特定の波長範囲の光だけを透過させ、それ以外の光をカットする機能を有し、カット率が100%より小さい光学素子が用いられる。

[0017] このような構成において、試料水測定時には、励起用の光源11及び散乱光検出用の光源31を点灯させる。試料セル5の試料水流路5a内には、実試料が通水される。励起用の光源11からは、励起用の光源光L1が発せられ、光源光L1はコリメートレンズ12を通って近平行光（コリメート光）となり、試料セル5の試料水に照射される。試料水中の検出対象成分は、光源光L1によって励起されて蛍光L2を発する。蛍光L2は、集光レンズ22により集光され、光学フィルタ23に到達し、光学フィルタ23により特定波長の光が取り出された後に、集光レンズ24によって集光され、蛍光検出器21の受光面21aに達する。また、光源光L1の一部は試料セル5を直進し、試料セル5を透過して透過光L1'として集光レンズ42、43によって集光され散乱光検出器41の受光面41aに達する。

[0018] 散乱光検出用の光源31からは、散乱光検出用の光源光L3が発せられ、光源光L3はコリメートレンズ32を通って近平行光となり、試料セル5の試料水に照射される。光源光L3は試料水中の懸濁物質としての微粒子成分により散乱され、散乱光L4が発せられる。散乱光L4は、集光レンズ42、43によって集光され、散乱光検出器41の受光面41aに達する。また、光源光L3の一部は試料セル5を直進し、試料セル5を透過して透過光L3'として集光レンズ22により集光され、光学フィルタ23に到達する。光学フィルタ23によって透過光L3'はその大部分がカットされるが、一部は透過して集光レンズ24に集光され、蛍光検出器21の受光面21aに達する。

[0019] 続いて、励起用の光源11の光量モニタリング時には、励起用の光源11を点灯させて、散乱光検出用の光源31を消灯させる。試料セル5の試料水流路5a内には、蛍光成分及び散乱光成分を含まない水（純水）が通水される。光源11から発せられた光源光L1はコリメートレンズ12を通り、試

料セル5に照射される。光源光L1は試料セル5を透過して、透過光L1'として集光レンズ42、43によって集光され、散乱光検出器41の受光面41aに達し、透過光L1'が検出される。

[0020] 散乱光検出用30の光源31の光量モニタリング時には、励起用の光源11を消灯させて、散乱光検出用の光源31を点灯させる。試料セル5の試料水流路5a内には、純水が通水される。光源31から発せられた光源光L3はコリメートレンズ32を通り、試料セル5に照射される。光源光L3は試料セル5を透過して、透過光L3'として集光レンズ22により集光され、光学フィルタ23に到達する。光学フィルタ23によって透過光L3'の一部が集光レンズ24に集光され、蛍光検出器21の受光面21aに達し、透過光L3'が検出される。

[0021] このように水質分析計1では、試料水測定時に、励起用の光源11から試料セル5に励起用の光源光L1が照射され、光源光L1の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光L2を蛍光検出器21で検出することで蛍光強度が測定される。同時に、散乱光検出用の光源31から試料セル5に散乱光検出用の光源光L3が照射され、光源光L3の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光L4を散乱光検出器41で検出することで濁度が測定される。散乱光を検出しながら蛍光を検出しているため、濁度の影響を考慮しながら蛍光強度を精度良く測定することができる。

[0022] 光学系10、20、30、40は、試料セル5の試料水流路5aの中心で、励起光照射光学系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2とが直交し、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2とが直交するように配置されている。このため、透過光L1'の蛍光検出器21への導入を抑えながら、蛍光検出器21で試料水中の特定成分から発せられた蛍光L2を検出することができる。また、透過光L3'の散乱光検出器41への導入を抑えながら、散乱光検出器41で試料水中の微粒子から発せられた散乱光L4を検出することができる。

[0023] また、水質分析計1では、励起用の光源11と散乱光検出器41は対向し

て配置されているので、散乱光検出器4 1は、光源光L 1が試料セル5を透過した透過光L 1'を検出可能となっている。散乱光検出用の光源3 1と蛍光検出器2 1は対向して配置されているので、蛍光検出器2 1は、光源光L 3が試料セル5を透過した透過光L 3'を検出可能となっている。

[0024] このため、励起用の光源1 1の光量モニタリング時には、励起用の光源1 1から試料セル5に励起用の光源光L 1が照射され、試料セル5を透過した透過光L 1'を散乱光検出器4 1で検出することで、励起用の光源1 1の光量をモニタリングすることができる。散乱光検出用の光源3 1の光量モニタリング時には、散乱光検出用の光源3 1から試料セル5に散乱光検出用の光源光L 3が照射され、試料セル5を透過した透過光L 3'を蛍光検出器2 1で検出することで、散乱光検出用の光源3 1の光量をモニタリングすることができる。

[0025] ところで、試料水測定時には、蛍光検出光学系2 0の蛍光検出器2 1には、光源1 1の光源光L 1で励起された試料水中の特定成分により発せられた蛍光L 2だけでなく、光源光L 3が試料水を透過した透過光L 3'が入射される。同様に、散乱光検出光学系4 0の散乱光検出器4 1には、光源3 1の光源光L 3の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光L 4だけでなく、光源光L 1が試料水を透過した透過光L 1'が入射される。

[0026] 光源1 1、3 1の光量モニタリング時に透過光L 1'、L 3'の検出器4 1、2 1における検出効率を高めるには、試料セル5内において、散乱光照射光学系3 0の光軸B 1と蛍光検出光学系2 0の光軸A 2とを一致させ、励起光照射光学系1 0の光軸A 1と散乱光光学系4 0の光軸B 2とを一致させればよい。しかしながら上記したように、試料水の測定時には、蛍光検出器2 1に蛍光L 2及び透過光L 3'が入射されるため、透過光L 3'の強度が蛍光L 2の強度に比べて著しく大きい場合は、蛍光検出器2 1における蛍光L 2の検出精度が下がってしまう恐れがある。同様に、散乱光検出器4 1に散乱光L 4及び透過光L 1'が入射されるため、透過光L 1'の強度が散乱光L 4の強度に比べて著しく大きい場合は、散乱光検出器4 1における散乱

光L₄の検出精度が下がってしまう恐れがある。

[0027] そこで第1の実施の形態に係る水質分析計1においては、励起光照射光学系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2との交点と、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2との距離を調整して、検出器21、41に導入される透過光L_{3'}、L_{1'}の光量を制御するようにしている。

[0028] 図2は、上記実施の形態に係る各検出器に導入される透過光の光量の調整方法の説明図である。図2に示すように、励起光照射光学系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2との交点P1と、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2との交点P2とが、試料セル5内で距離Dだけ離間して構成される。すなわち、試料セル5内において、励起光照射光学系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2とで形成される平面と、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2とで形成される平面とが、距離Dだけ離間して構成される。これにより、光源光L₃が試料セル5を透過した透過光L_{3'}は、蛍光検出器21の受光面21aにおいて光軸A2から離れた位置に導入され、光源光L₁が試料セル5を透過した透過光L_{1'}は、散乱光検出器41の受光面41aにおいて光軸B2から離れた位置に導入される。図2では、交点P2が交点P1の上方に位置する構成としたが、交点P2は交点P1の下方に位置する構成としてもよい。

[0029] なお、距離Dは、0mmより大きく10mm以下であることが好ましい。距離Dが0mmより大きいと、透過光L_{3'}と光軸A2が一致することを防いで、試料水の測定時に蛍光検出器21で検出される透過光L_{3'}の光量の影響を抑えることができる。また、透過光L_{1'}と光軸B2が一致することを防いで、試料水の測定時に散乱光検出器41で検出される透過光L_{1'}の光量の影響を抑えることができる。距離Dが10mm以下であると、透過光L_{1'}が散乱光検出器41に到達されないこと又は到達しても微少すぎて検出困難となることを防ぎ、光量モニタリング時に透過光L_{1'}を検出して光源

11の光量モニタリングをすることができる。また、透過光L3'が蛍光検出器21に到達されないこと又は到達しても微小すぎて検出困難となることを防ぎ、光量モニタリング時に透過光L3'を検出して光源31の光量モニタリングをすることができる。

[0030] 次に、図3及び表1を参照して、上記実施の形態に係る水質分析計1による試料水の測定動作について説明する。図3は、上記実施の形態に係る水質分析計の測定動作の説明図である。図3Aは、上記実施の形態に係る試料水の蛍光強度及び濁度の測定動作の説明図である。図3Bは、上記実施の形態に係る励起光照射光学系の光量の検出動作の説明図である。図3Cは、上記実施の形態に係る散乱光照射光学系の光量の検出動作の説明図である。また、表1には通常測定、光量モニタリング用リファレンス、蛍光用光源光量検出、散乱光用光源光量検出の4つの測定モードが記載されている。

[0031] [表1]

		光源のON/OFF状態		検出信号の定義	
測定モード	試料水	励起用光源	散乱光 検出用光源	蛍光用 検出器	散乱光用 検出器
通常測定モード	実際の 試料	ON	ON	蛍光成分	散乱光
光量モニタリング用 リファレンスマード	純水	OFF	OFF	バックグラウンド 光量	バックグラウンド 光量
励起用光源の 光量検出モード	純水	ON	OFF	—	励起用光源 の光量
散乱光用光源の 光量検出モード	純水	OFF	ON	散乱光検出用 光源の光量	—

[0032] 図3Aに示すように、試料水測定時には表1の通常測定モードが選択され、蛍光強度及び濁度が測定される。試料セル5の試料水流路5a内には、実試料が通水される。励起用の光源11、散乱光検出用の光源31は共にONの状態にされる。励起用の光源11からは、励起用の光源光L1が発せられ、試料セル5の試料水に照射される。試料水中の検出対象成分は、光源光L1によって励起されて蛍光L2を発し、蛍光L2は蛍光検出器21の受光面

21aに達する。また、光源光L1の一部は試料セル5を直進し、試料セル5を透過して透過光L1'として散乱光検出器41の受光面41aに達する。

[0033] 散乱光検出用の光源31からは、散乱光検出用の光源光L3が発せられ、試料セル5の試料水に照射される。光源光L3は試料水中の微粒子成分により散乱され、散乱光L4は散乱光検出器41の受光面41aに達する。また、光源光L3の一部は試料セル5を直進し、試料セル5を透過して透過光L3'として蛍光検出器21の受光面21aに達する。以上のように、試料水測定時には、蛍光検出器21の受光面21aでは実試料の蛍光L2及び透過光L3'が検出され、散乱光検出器41の受光面41aでは実試料の散乱光L4及び透過光L1'が検出される。

[0034] このとき、試料セル5内で、散乱光照射光学系30の光軸B1と蛍光検出光学系20の光軸A2とを距離Dだけ離すことにより、光源光L3が試料セル5を透過した透過光L3'は、蛍光検出器21の受光面21aにおいて光軸A2から離れた位置に導入される。試料セル5内で、励起光照射光学系の光軸A1と散乱光検出光学系の光軸B2とを距離Dだけ離すことにより、光源光L1が試料セル5を透過した透過光L1'は、散乱光検出器41の受光面41aにおいて光軸B2から離れた位置に導入される。

[0035] これにより、蛍光検出光学系20に導入される透過光L3'の光量を調整できるため、蛍光検出器21で検出される透過光L3'の影響を抑えて、蛍光検出器21において蛍光L2を精度良く検出することができる。また、散乱光検出光学系40に導入される透過光L1'の光量を調整できるため、散乱光検出器41で検出される透過光L1'の光量の影響を抑えて、散乱光検出器41において散乱光L4を精度良く検出することができる。

[0036] 図示は省略するが、バックグラウンド測定時には、光量モニタリング用リファレンスマードが選択され、光源11、31の光量モニタリング時のバックグラウンド光量が検出される。試料セル5には、蛍光成分及び散乱光成分を含まない水（純水）が通水される。励起用の光源11、散乱光検出用の光源

3 1 は共に OFF の状態であり、蛍光検出器 2 1 、散乱光検出器 4 1 でバックグランドの光量が検出される。一般的に検出器 2 1 、 4 1 は外部から遮光されているため、バックグランドの光量はほぼゼロになる。

- [0037] 図 3 B に示すように、励起用の光源 1 1 の光量モニタリング時には、励起用光源の光量検出モードが選択され、光源 1 1 の透過光 L 1' が検出される。試料セル 5 の試料水流路 5 a 内には、純水が通水される。励起用の光源 1 1 は ON 、散乱光検出用の光源 3 1 は OFF の状態にされる。光源 1 1 から発せられた光源光 L 1 は、試料セル 5 に照射される。光源光 L 1 は試料セル 5 を透過して、透過光 L 1' として散乱光検出器 4 1 の受光面 4 1 a に達し、透過光 L 1' が検出される。散乱光検出光学系 4 0 (図 1 参照) は励起光照射光学系 1 0 (図 1 参照) に対向して配置されているため、透過光 L 1' を検出することができ、専用の光量検出器を設けることなく光源 1 1 の光量モニタリングをすることができる。
- [0038] 図 3 C に示すように、散乱光検出用の光源 3 1 の光量モニタリング時には、散乱光検出用光源の光量検出モードが選択され、光源 3 1 の透過光 L 3' が検出される。試料セル 5 の試料水流路 5 a 内には、純水が通水される。励起用の光源 1 1 は OFF 、散乱光検出用の光源 3 1 は ON の状態にされる。光源 3 1 から発せられた光源光 L 3 は、試料セル 5 に照射される。光源光 L 3 は試料セル 5 を透過して、透過光 L 3' として蛍光検出器 2 1 の受光面 2 1 a に達し、透過光 L 3' が検出される。蛍光検出光学系 2 0 (図 1 参照) は散乱光照射光学系 3 0 (図 1 参照) に対向して配置されているため、透過光 L 3' を検出することができ、専用の光量検出器を設けることなく、光源 3 1 の光量モニタリングをすることができる。
- [0039] 光源 1 1 、 3 1 の光量をモニタリングすることにより、光源 1 1 、 3 1 の劣化による光量の低下を検出し、光量を一定にするフィードバック制御を行うことや、モニタリングした光量を用いて予め求めめた所定光量時の検出感度を推測し、補正処理を行うことが可能になる。
- [0040] 以上のように、第 1 の実施の形態に係る水質分析計 1 は、励起光照射光学

系10の光軸A1と蛍光検出光学系20の光軸A2との交点P1と、散乱光照射光学系30の光軸B1と散乱光検出光学系40の光軸B2との交点P2とを試料セル5内で離間させて距離Dを調整する。これにより、試料水測定時には、蛍光検出器21において、透過光L3'の影響を抑えながら、蛍光L2を精度良く検出することができ、散乱光検出器41において、透過光L1'の影響を抑えながら、散乱光L4を精度良く検出することができる。また、励起用の光源11の光量モニタリング時には、散乱光検出器41で透過光L1'の光量を検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、散乱光検出光学系40において励起用の光源11の光量モニタリングをすることができる。散乱光検出用の光源31の光量モニタリング時には、蛍光検出器21で透過光L3'の光量を検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、蛍光検出光学系20において散乱光検出用の光源31の光量モニタリングをすることができる。これにより、励起用の光源11及び散乱光検出用の光源31の光量の低下を考慮して安定した水質分析を行うことができる。

[0041] ここで、水質分析計は、上下水道における水や、海水、河川水、湖沼水等の環境水、排水等の試料水を対象として、試料水中の特定成分に励起光を照射し、特定成分から放出される蛍光を検出して、特定成分を測定する。一般に、試料水に含まれる懸濁物質の濃度が増加すると、励起光が懸濁物質による散乱、吸収等の影響を受けて、特定成分の蛍光強度が変動することが知られており、特定成分の蛍光強度を正確に測定するためには、濁度を測定して蛍光強度を補正する必要がある。

[0042] しかしながら、励起光と、濁度測定に用いる散乱光検出用の光とは、波長帯が異なる。試料水によって、この2つの異なる波長帯における光の吸収特性は異なるため、濁度による蛍光強度の補正のみでは、正確に試料水の特定成分の蛍光を測定できない場合がある。すなわち、試料水における懸濁物質の濃度が同じであっても、懸濁物質の種類が異なると、懸濁物質における励起光及び蛍光の吸収特性が異なるため、濁度による補正のみでは蛍光を正確

に補正できない。このため、試料水の蛍光強度から吸光度を測定し、励起光と濁度測定用の照射光の2波長の試料水における吸収度合を検出し、特定成分の蛍光強度を補正する必要がある。

- [0043] さらに試料水の特定成分から放出される蛍光も、試料水の吸収によって減少する。蛍光の波長は、一般に励起光及び濁度測定用の照射光の波長と異なる。蛍光の波長における吸収特性を検出するためには、励起光の波長と濁度測定用の照射光の波長の他に、さらに蛍光の波長における吸光度を検出する必要がある。よって、試料水に蛍光を照射する光源と、この光源光を検出する検出器等を水質分析計に設ける必要があるため、水質分析計の構成が複雑化してしまう。
- [0044] このように特定成分の蛍光強度を正確に測定するためには、試料水の濁度及び懸濁物質の種類により生じる影響を考慮して、特定成分の蛍光強度を補正する必要がある。従来の補正方法としては、試料水の2波長における吸光度を用いて特定波長における吸光度を補正することにより、試料水中の濁度や懸濁物質の種類の影響を抑えて特定成分を測定する方法が知られているが、用いられる水質分析装置に蛍光を検出する機能がないため、蛍光を発する成分を検出できなかった。また、試料水のラマン散乱光を利用して特定成分の蛍光強度を補正することにより、懸濁物質により生じる影響を抑える方法が知られているが、濁度を測定することができなかった。
- [0045] そこで、第2の実施の形態に係る水質分析計においては、蛍光検出機能と濁度検出機能を有するとともに、透過光検出光学系により、励起光が試料水を透過した透過光及び濁度測定用の照射光が試料水を透過した透過光を検出する。励起光が試料水を透過した透過光から励起光の波長における吸収特性を、濁度測定用の照射光が試料水を透過した透過光から濁度測定用の照射光の波長における吸収特性を検出し、これを用いて蛍光の波長における吸収特性を予測して蛍光強度を補正する。これにより、照射または検出する光の波長を増やすことなく試料水中の特定成分が放出した蛍光を正確に測定できる。

[0046] 以下、第2の実施の形態に係る水質分析計について詳細に説明する。第2の実施の形態では、励起用の光源光が試料セルを透過した透過光及び散乱光検出用の光源光が試料セルを透過した透過光を透過光検出光学系で検出する。そして、予測部において、透過光強度から試料水の励起用の光源光の波長における吸光度及び散乱光検出用の光源光の波長における吸光度を算出し、これらの吸光度から蛍光の波長における吸光度を予測する。

[0047] 図4は、第2の実施の形態に係る水質分析計の概略構成図である。図5は、上記実施の形態に係る制御部の構成を示すブロック図である。水質分析計2は、試料セル50を中心にして4方向に透過光検出光学系100、蛍光検出光学系70、濁度検出用の散乱光照射光学系80及び散乱光検出光学系90を備えている。蛍光検出光学系70と散乱光検出光学系90とは、試料セル50を挟んで対向して配置され、散乱光照射光学系80と透過光検出光学系100とは、試料セル50を挟んで対向して配置されている。また、散乱光照射光学系80と試料セル50との間にはハーフミラー（光学部材）55が備えられており、光学部材55の側方には励起光照射光学系60が配設されている。光学部材55は後述する励起用の光源光L1及び散乱光検出用の光源光L3を試料セル50に導く位置に配置される。光学部材55と透過光検出光学系100は、試料セル50を挟んで対向している。

[0048] 励起光照射光学系60は、励起用の光源61と、光源61と光学部材55との間に配置されたコリメートレンズ62とを有している。蛍光検出光学系70は、蛍光検出器71と、蛍光検出器71と試料セル50との間に配置された集光レンズ72、光学フィルタ73、集光レンズ74とを有している。集光レンズ72、74は、光学フィルタ73に対称に配置されている。また、散乱光照射光学系80は、散乱光検出用の光源81と、光源81と光学部材55との間に配置されたコリメートレンズ82とを有している。散乱光検出光学系90は、散乱光検出器91と、散乱光検出器91と試料セル50との間に配置された集光レンズ92、93とを有している。また、透過光検出光学系100は、透過光検出器101と、試料セル50との間に配置された

集光レンズ102とを有している。

- [0049] 試料セル50は、中心に試料水流路50aを有する角筒状に形成されており、透過光検出光学系100の光軸E、蛍光検出光学系70の光軸C1、散乱光照射光学系80の光軸D1及び散乱光検出光学系90の光軸D2に対して垂直方向に延びている。試料水流路50aには測定対象となる試料水が通水される。試料セル50としては、石英ガラス等の透明部材から成るフローセルが用いられるが、石英ガラスから成る角型セルを用いることもできる。
- [0050] また、励起用の光源61としては、波長λ1の光を発することができる発光ダイオード、レーザーダイオード等を用いることができる。散乱光検出用の光源81としては、波長λ2の光を発することができる発光ダイオード、レーザーダイオード等を用いることができる。励起用の光源光L1の波長λ1は、250nm以上350nm以下であることが好ましく、散乱光検出用の光源光L3の波長λ2は、600nm以上900nm以下であることが好ましい。
- [0051] また、散乱光検出器91としては、散乱光検出用の光源光L3の波長λ2の光を検出範囲に含むシリコンフォトダイオード等を用いることができる。また、蛍光検出器71としては、光電子増倍管等を用いることができ、これにより光学フィルタ73を選択的に透過した蛍光の特定波長λ3の微少な蛍光を検出することができる。光学フィルタ73としては、特に限定されないが、目的とする検出対象成分が放出する波長λ3の蛍光だけを選択的に透過させるバンドパスフィルタ等を用いることができ、これにより波長λ3以外の光がカットされる。特定波長λ3としては、蛍光検出器71による検出効率を上げる観点から、蛍光のピーク波長が選択されることが好ましい。また、波長λ3は、波長λ1以上波長λ2以下であることが好ましい。これにより、後述する予測部で精度良く波長λ3における吸光度を予測することができる。また、透過光検出器101としては、励起用の光源光L1の波長λ1、散乱光検出用の光源光L3の波長λ2の光を検出範囲に含むシリコンフォトダイオード等を用いることができる。また、光学部材55としては、ハ

フミラー、ビームスプリッター等を用いることができる。

[0052] このような構成において、試料水測定時には、励起用の光源61及び散乱光検出用の光源81を交互に点灯させる。試料セル50の試料水流路50a内には、実試料が通水される。励起用の光源61からは、波長λ1の励起用の光源光L1が発せられ、光源光L1はコリメートレンズ62を通って近平行光（コリメート光）となり、光学部材55によって反射され、試料セル50の試料水に照射される。試料水中の検出対象成分は、光源光L1によって励起されて蛍光L2を発する。蛍光L2は、集光レンズ72により集光され、光学フィルタ73に到達し、光学フィルタ73により特定波長λ3の光L2'が取り出された後に、集光レンズ74によって集光され、蛍光検出器71の受光面71aに達する。また、光源光L1の一部は試料セル50を直進し、試料セル50を透過して透過光L1'として集光レンズ102によって集光され透過光検出器101の受光面101aに達する。

[0053] 散乱光検出用の光源81からは、波長λ2の散乱光検出用の光源光L3が発せられ、光源光L3はコリメートレンズ82を通って近平行光となり、光学部材55を通過して試料セル50の試料水に照射される。光源光L3は試料水中の懸濁物質としての微粒子成分により散乱され、散乱光L4が発せられる。散乱光L4は、集光レンズ92、93によって集光され、散乱光検出器91の受光面91aに達する。また、光源光L3の一部は試料セル50を直進し、試料セル50を透過して透過光L3'として集光レンズ102により集光され透過光検出器101の受光面101aに達する。

[0054] このように水質分析計2では、試料水測定時に、励起用の光源61から試料セル50に波長λ1の励起用の光源光L1が照射され、光源光L1の照射により励起された試料水中の特定成分が放出する波長λ3の蛍光L2を蛍光検出器71で検出することで蛍光強度が測定される。同時に、散乱光検出用の光源81から試料セル50に波長λ2の散乱光検出用の光源光L3が照射され、光源光L3の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光L4を散乱光検出器91で検出することで濁度が測定される。散乱光を検出しながら

ら蛍光を検出しているため、濁度の影響を考慮しながら試料水中の検出対象となる特定成分の蛍光強度を測定することができる。

- [0055] 光学部材 5 5 で反射された励起用の光源光 L 1 の進行方向光と蛍光検出光学系 7 0 の光軸 C 1 とは、直交している。このため、透過光 L 1' が蛍光検出器 7 1 へ導入されることを抑えながら、蛍光検出器 7 1 で試料水中の特定成分から発せられた蛍光 L 2' を検出することができる。また、散乱光検出光学系 8 0 の光軸 D 1 と散乱光検出光学系 9 0 の光軸 D 2 とは、直交している。このため、透過光 L 3' が散乱光検出器 9 1 へ導入されること抑えながら、散乱光検出器 9 1 で試料水中の微粒子から発せられた散乱光 L 4 を検出することができる。
- [0056] また、水質分析計 2 において、透過光検出光学系 1 0 0 は、試料セル 5 0 を挟んで光学部材 5 5 に対向しており、励起用の光源光 L 1 及び散乱光検出用の光源光 L 3 を試料セル 5 0 に導くように配置されている。このため、試料水測定時に、励起用の光源 6 1 から照射された波長 λ 1 の励起用の光源光 L 1 が光学部材 5 5 で反射され試料セル 5 0 に導入され、試料セル 5 0 を透過した透過光 L 1' を透過光検出器 1 0 1 で検出することができる。また、散乱光検出用の光源 8 1 から照射された波長 λ 2 の散乱光検出用の光源光 L 3 が光学部材 5 5 を通過して試料セル 5 0 に導入され、試料セル 5 0 を透過した透過光 L 3' を蛍光検出器 7 1 で検出することができる。このようにして検出された透過光 L 1' 、 L 3' の強度を用い、後述する予測部 1 2 1 (図 5 参照)において試料セル 5 0 に実試料を通水させた場合と純水を通水させた場合における透過光の強度の比を算出することで、実試料の吸光度を求めることができる。
- [0057] また、図 5 に示すように、水質分析計 2 には、各部を統括制御する制御部 1 2 0 が設けられている。制御部 1 2 0 は後述する蛍光検出モードと濁度検出モードを切り替えることにより、励起用の光源 6 1 及び散乱光検出用の光源 8 1 の点灯及び消灯が繰り返される。制御部 1 2 0 は、各種処理を実行するプロセッサやメモリ等により構成される。メモリは、用途に応じて ROM

(Read Only Memory)、RAM (Random Access Memory) 等の一つ又は複数の記憶媒体で構成される。制御部120には、予測部121、濁度補正部122及び吸光度補正部123が設けられている。なお、制御部120は、制御回路、制御器、制御装置等で構成されていてもよい。

[0058] 予測部121では、透過光検出器101で検出された透過光L_{1'}から波長λ₁の励起用の光源光L₁における試料水の吸光度が算出され、透過光L_{3'}から波長λ₂の散乱光検出用の光源光L₃における試料水の吸光度が算出される。波長λ₁及び波長λ₂における試料水の吸光度から波長λ₃の蛍光における試料水の吸光度が予測される。なお、予測部121は、予測回路、予測器、予測装置等で構成されていてもよい。濁度補正部122では、散乱光検出器91で検出された波長λ₂の散乱光L₄より測定された濁度を用いて、蛍光検出器71で検出された試料水の蛍光の強度を補正することにより、蛍光強度を濁度補正する。なお、濁度補正部122は、濁度補正回路、濁度補正器、濁度補正装置等で構成されていてもよい。吸光度補正部123では、予測部121において算出された波長λ₁における試料水の吸光度と、予測された波長λ₃の吸光度とを用いて、濁度補正部122で濁度補正された蛍光強度を補正することにより、吸光度補正された蛍光強度が算出される。なお、吸光度補正部123は、吸光度補正回路、吸光度補正器、吸光度補正装置等で構成されていてもよい。このように、水質分析計2では、波長λ₁及び波長λ₂における試料水の吸光度から波長λ₃の吸光度を予測する。これにより、波長λ₃の光を照射する光源等を設置して試料水の波長λ₃における吸光度を実測し、実測値を用いて蛍光強度を補正する必要がないため、水質分析計2を簡易な構成とすることができます。

[0059] 次に、図6及び表2を参照して、上記実施の形態に係る水質分析計2による試料水の測定動作について説明する。図6は、上記実施の形態に係る通常測定モードの水質分析計の測定動作の説明図である。図6Aは、上記実施の形態に係る実試料の蛍光強度及び励起光用の光源光の透過光の測定動作の説明図である。図6Bは、上記実施の形態に係る実試料の散乱光強度及び散乱

光検出用の光源光の透過光の測定動作の説明図である。図7は、上記実施の形態に係る純水測定モードの水質分析計の測定動作の説明図である。図7Aは、上記実施の形態に係る純水の励起光用の光源光の透過光の測定動作の説明図である。図7Bは、上記実施の形態に係る純水の散乱光検出用の光源光の透過光の測定動作の説明図である。図8は、懸濁物質を含む試料水の吸光度測定の例を示す図である。なお、図8において、横軸は波長、縦軸は吸光度をそれぞれ示している。また、表2の通常測定モード及び純水測定モードにおいては蛍光検出モードと濁度検出モードの2つの測定モードがそれぞれ記載され、通常測定モードと純水測定モード、蛍光検出モードと濁度検出モードは制御部120（図5参照）により切り替えられる。

[0060]

[表2]

		光源のON/OFF状態		検出信号の定義	
測定モード	試料水	励起用光源 (波長λ1)	散乱光 検出用光源 (波長λ2)	蛍光用 検出器	散乱光用 検出器
		OFF	ON	蛍光成分 (波長λ3)	—
蛍光検出モード	実際の試料	OFF	ON	—	透過光 波長λ1の 透過光
	純水	ON	OFF	散乱光	透過光 波長λ2の 透過光
通常測定 モード	純水測定 モード	OFF	ON	—	透過光 波長λ1の 透過光
	純水	ON	OFF	—	透過光 波長λ2の 透過光

[0061] 図6に示すように、実試料測定時には表2の通常測定モードが選択され、試料セル50の試料水流路50a内には、実試料が通水される。図6Aに示すように、実試料中の検出対象となる特定成分の蛍光L2'強度及び励起用の光源光L1が試料セル50を透過した透過光L1s'を測定する際には、通

常測定モードにおける蛍光検出モードが選択され、蛍光L₂の強度及び透過光L_{1s'}の強度が測定される。励起用の光源6₁はON、散乱光検出用の光源8₁はOFFの状態にされる。励起用の光源6₁からは、波長λ₁の励起用の光源光L₁が発せられ、光学部材5₅で反射されて試料セル5₀の実試料に照射される。実試料中の検出対象成分は、光源光L₁によって励起され、励起用の光源光L₁の波長λ₁よりも長波長側にピークを持つ蛍光L₂を発し、蛍光L₂は光学フィルタ7₃により特定波長λ₃の光L_{2'}が取り出された後に、蛍光検出器7₁の受光面7_{1a}に達する。また、光源光L₁の一部は試料セル5₀を直進し、試料セル5₀を透過して透過光L_{1s'}として透過光検出器10₁の受光面10_{1a}に達する。

[0062] 図6Bに示すように、試料水の散乱光L₄強度及び散乱光検出用の光源光L₃が試料セル5₀を透過した透過光L_{3s'}を測定する際には、表2の通常測定モードにおける濁度検出モードが選択され、散乱光L₄の強度及び透過光L_{3s'}の強度が測定される。励起用の光源6₁はOFF、散乱光検出用の光源8₁はONの状態にされる。散乱光検出用の光源8₁からは、波長λ₂の散乱光検出用の光源光L₃が発せられ、光学部材5₅を通過して試料セル5₀の実試料に照射される。光源光L₃は実試料中の微粒子成分により散乱され、散乱光L₄は散乱光検出器9₁の受光面9_{1a}に達する。また、光源光L₃の一部は試料セル5₀を直進し、試料セル5₀を透過して透過光L_{3s'}として透過光検出器10₁の受光面10_{1a}に達する。

[0063] 以上のように、蛍光検出モードでは、蛍光検出器7₁で波長λ₃の実試料の蛍光成分L_{2'}が検出され、透過光検出器10₁で透過光L_{1s'}が検出される。また、濁度測定モードでは、散乱光検出器9₁で実試料の散乱光L₄が検出され、透過光検出器10₁で透過光L_{3s'}が検出される。透過光検出器10₁には、励起用の光源光L₁の透過光L_{1s'}及び散乱光検出用の光源光L₃の透過光L_{3s'}の2種類の光が到達する。水質分析計2では、制御部120（図5参照）により蛍光検出モードと濁度検出モードを切り替えることにより、励起用の光源6₁及び散乱光検出用の光源8₁の点灯、消灯を交

互に繰り返している。これにより、透過光検出器 101 で検出される透過光 $L_{1s}^{'}$ と透過光 $L_{3s}^{'}$ の検出信号を分離している。

- [0064] また、図 7 に示すように、純水測定時には表 2 の純水測定モードが選択され、試料セル 50 の試料水流路 50a 内には、純水が通水される。図 7A に示すように、励起用の光源光 L_1 が試料セル 50 の純水を透過した透過光 $L_{1o}^{'}$ を測定する際には、純水測定モードにおける蛍光検出モードが選択され、透過光検出器 101 で透過光 $L_{1o}^{'}$ の強度が検出される。励起用の光源 61 は ON、散乱光検出用の光源 81 は OFF の状態にされる。励起用の光源 61 から発せられた波長 λ_1 の光源光 L_1 は、光学部材 55 で反射されて試料セル 50 の純水に照射される。光源光 L_1 は試料セル 5 を透過して、透過光 $L_{1o}^{'}$ として透過光検出器 101 の受光面 101a に達し、透過光 $L_{1o}^{'}$ が検出される。
- [0065] 図 7B に示すように、散乱光検出用の光源 81 が試料セル 50 の純水を透過した透過光 $L_{3o}^{'}$ を測定する際には、純水測定モードにおける濁度検出モードが選択され、透過光検出器 101 で透過光 $L_{3o}^{'}$ の強度が検出される。励起用の光源 61 は OFF、散乱光検出用の光源 81 は ON の状態にされる。散乱光検出用の光源 81 から発せられた波長 λ_2 の光源光 L_3 は、光学部材 55 を透過して試料セル 50 の純水に照射される。光源光 L_3 は試料セル 50 を透過して、透過光 $L_{3o}^{'}$ として透過光検出器 101 の受光面 101a に達し、透過光 $L_{3o}^{'}$ が検出される。
- [0066] 予測部 121 (図 5 参照) では、透過光検出器 101 で検出された励起用の光源光 L_1 の透過光 $L_{1s}^{'}$ 、 $L_{1o}^{'}$ 、散乱光検出用の光源光 L_3 の $L_{3s}^{'}$ 、 $L_{3o}^{'}$ を用いて、試料水の吸光度合を表す吸光度を算出する。試料水として、懸濁物質を含まない純水を用いた場合の透過光強度を I_0 とし、懸濁物質を含む実試料の透過光強度を I_s とすると、実試料の吸光度 (ABS) は下記の式 (1) で表される。

$$ABS = -\log (I_s / I_0) \quad (1)$$

- [0067] 予測部 121 では、式 (1) を用いて、通常測定モードにおける蛍光検出

モードで検出された透過光 $L_{1s}^{'}$ と、純水測定モードにおける蛍光検出モードで検出された透過光 $L_{1o}^{'}$ から、波長 λ_1 の励起用の光源光 L_1 における実試料の吸光度 A_{λ_1} が算出される。また、通常測定モードにおける濁度検出モードで検出された透過光 $L_{3s}^{'}$ と、純水測定モードにおける濁度検出モードで検出された透過光 $L_{3o}^{'}$ から、波長 λ_2 の散乱光検出用の光源光 L_3 における実試料の吸光度 A_{λ_2} が算出される。水質分析計 2 では、制御部 120 (図 5 参照) で純水測定モードを選択して、純水における励起用の光源光 L_1 の透過光 $L_{1o}^{'}$ 、散乱光検出用の光源光 L_3 の透過光 $L_{3o}^{'}$ を、予めもしくは定期的に測定しておく。これにより、通常測定モードで実試料の透過光 $L_{1s}^{'}$ 、 $L_{3s}^{'}$ の強度を検出した際に、波長 λ_1 及び波長 λ_2 における実試料の吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} を算出することができる。

[0068] ここで、懸濁物質の種類と試料水の吸収特性について説明する。試料水における懸濁物質の濃度、すなわち濁度が同じであっても、懸濁物質の種類が異なると懸濁物質における励起光及び蛍光の吸収特性は異なる。図 8において、実線は白色の懸濁溶液、破線は黒色の懸濁溶液の吸収スペクトルを示している。2種類の懸濁溶液において、散乱光測定による濁度は同じであるが、懸濁物質の種類が異なるため吸収スペクトルは大きく異なった。白色の懸濁物質を含む試料水の吸光度は、短波長側で大きく、長波長側で小さくなる傾向を示した。一方、黒色の懸濁物質を含む試料水の吸光度は、短波長から長波長にかけて同程度の大きさとなる波長の範囲が広かった。なお、所定の波長の光において、吸光度が大きいほど試料水による光の吸収が大きくなるため、検出対象成分の濃度が同じ試料水同士であっても、蛍光検出器 71 で検出される蛍光強度は小さくなる。

[0069] 試料水中に含まれている懸濁物質の種類によって短波長側の吸光度と長波長側の吸光度の絶対値とその比率は大きく異なる。このため、短波長側の吸光度と長波長側の吸光度の絶対値とその比率から、その間の特定波長、すなわち蛍光波長の吸光度を予測することができる。特定波長における吸光度の予測には、線形近似法等を用いることができる。

[0070] 励起用の光源光L₁の波長λ₁を紫外領域である短波長側の例えは250nm以上350nm以下にすると、実試料中の検出対象成分である有機物や油分等の蛍光はピーク波長として例えば350nm以上500nm以下の附近に出現する。すなわち、試料水中の特定成分が放出する波長λ₃の蛍光である。一方、濁度の測定に用いられる散乱光検出用の光源光L₃の波長λ₂としては、長波長側の例えは600nm以上900nm以下の可視光から近赤外光が用いられる。

[0071] 予測部121においては、実測された透過光L_{1s}、L_{1o}から波長λ₁の励起用の光源光L₁における実試料の吸光度A_{λ1}及び実測された透過光L_{3s}、L_{3o}から波長λ₂の散乱光検出用の光源光L₃における実試料の吸光度A_{λ2}が算出される。予測部121では、短波長λ₁側の吸光度A_{λ1}と長波長λ₂側の吸光度A_{λ2}の絶対値とその比率から、波長λ₁と波長λ₂の間の波長λ₃における蛍光の吸光度A_{λ3}を予測する。波長λ₃は、蛍光スペクトルのピーク波長であることが好ましい。

[0072] また、濁度補正部122（図5参照）では、散乱光検出器91で検出された波長λ₂の散乱光L₄の強度が懸濁物質の濃度に比例することを利用して測定される濁度を用いて、蛍光検出器71で検出された試料水の蛍光L₂の強度を補正することにより、蛍光強度を濁度補正する。濁度補正是、式（2）に示す濁度補正式を用いて行われる。濁度をX、蛍光検出器71で検出した蛍光強度をF₀とすると、濁度補正後の蛍光強度F₁は、式（2）で表される。

$$F_1 = (a X^2 + b X + c) \times F_0 \quad (2)$$

a, b, c : 定数

[0073] 予測部121で算出された波長λ₁における吸光度A_{λ1}及び予測された波長λ₃における実試料の吸光度A_{λ3}と、濁度補正部122で濁度補正された蛍光強度をF₁は、吸光度補正部123（図5参照）に出力される。吸光度補正部123では、波長λ₁における実試料の吸光度A_{λ1}と予測された波長λ₃の吸光度A_{λ3}とを用いて、濁度補正された蛍光強度F₁を補正することによ

り、吸光度補正された蛍光強度を算出する。吸光度補正は、式（3）を用いて行われる。吸光度補正後の蛍光強度 F_2 は、式（3）で表される。

$$F_2 = k \times F_1 \times e \times p \left((A_{\lambda_1} + A_{\lambda_3}) / 2 \right) \quad (3)$$

k : 定数

[0074] このように、実測した透過光 L_{1_s} 、 L_{1_o} 及び L_{3_s} 、 L_{3_o} から算出された波長 λ_1 、 λ_2 における実試料の吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} から波長 λ_3 における吸光度 A_{λ_3} を予測し、蛍光強度を吸光度補正することにより、実試料の励起光及び蛍光の吸収特性の影響を考慮することができる。このため、懸濁物質の種類によらず、検出対象成分の蛍光強度を正確に測定することができる。また、波長 λ_3 の蛍光の吸収特性を検出するための蛍光を照射する光源等が必要ないため、水質分析計2を簡易な構成とすることができます。

[0075] 以上のように、第2の実施形態に係る水質分析計2は、第1の波長 λ_1 の励起用の光源光 L_1 の透過光 L_1 及び第2の波長 λ_2 の散乱光検出用の光源光 L_3 の透過光 L_3 によって第1の波長 λ_1 、第2の波長 λ_2 における試料水の吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} を算出する。これらの吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} を用いて第3の波長 λ_3 の蛍光における吸光度 A_{λ_3} を予測して、第3の波長 λ_3 の蛍光における吸光度 A_{λ_3} を測定対象成分の蛍光強度の補正に用いる。これにより、蛍光強度を精度良く測定できるとともに、蛍光強度の補正のために第3の波長 λ_3 の光を照射する光源と、この光源光の透過光を検出する検出器等を水質分析計2に設けて、試料水の第3の波長 λ_3 における吸光度を測定する必要がないため、水質分析計2を簡易な構成とすることができます。

[0076] なお、本発明は第1及び第2実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。上記実施の形態において、添付図面に図示されている大きさや形状などについては、これに限定されず、本発明の効果を発揮する範囲内で適宜変更することが可能である。その他、本発明の目的の範囲を逸脱しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能である。

[0077] 例えば、第1の実施の形態においては、各光学系10、20、30、40の配置は、蛍光検出光学系20が、散乱光照射光学系30の光量を検出可能

で且つ、散乱光検出光学系40が、励起光照射光学系10の光量を検出可能であるように配置されていれば、特に限定されない。

[0078] また、第1の実施の形態においては、各光学系10、20、30、40の構成は、蛍光L2及び透過光L3'が蛍光検出器21の受光面21aに導入され、散乱光L4及び透過光L1'が散乱光検出器41の受光面41aに導入されれば、特に限定されない。

[0079] また、第1の実施の形態においては、励起光照射光学系10、散乱光照射光学系30において、コリメートレンズ12、32を含む構成としたが、光源11、31に予めレンズが組み込まれており近平行光を形成できる光源を用いれば、コリメートレンズ12、32は含まれなくてもよい。

[0080] また、第1の実施の形態においては、試料セル5は角筒状に形成されている構成としたが、蛍光検出器21で蛍光L2及び透過光L3'が検出され、散乱光検出器41で散乱光L4及び透過光L1'が検出される形状であれば、この構成に限定されない。

[0081] 例えば、第2の実施の形態においては、各光学系60、70、80、90、100の配置は、透過光検出光学系100が、散乱光照射光学系80の光量を検出可能で且つ、励起光照射光学系60の光量を検出可能であるように配置されていれば、特に限定されない。

[0082] また、第2の実施の形態においては、各光学系60、70、80、90、100の構成は、蛍光L2'が蛍光検出器71の受光面71aに導入され、散乱光L4が散乱光検出器91の受光面91aに導入され、透過光L1'、L3'が透過光検出器101の受光面101aに導入されれば、特に限定されない。

[0083] また、第2の実施の形態においては、励起光照射光学系60、散乱光照射光学系80において、コリメートレンズ62、82を含む構成としたが、光源61、81に予めレンズが組み込まれており近平行光を形成できる光源を用いれば、コリメートレンズ62、82は含まれなくてもよい。

[0084] また、第2の実施の形態においては、試料セル50は角筒状に形成されて

いる構成としたが、蛍光検出器 7 1 で蛍光 L 2 ′ が検出され、散乱光検出器 4 1 で散乱光 L 4 が検出され、透過光検出器 1 0 1 で透過光 L 1 ′ 、 L 3 ′ が検出される形状であれば、この構成に限定されない。

[0085] また、第 2 の実施形態における実測した波長 λ_1 、 λ_2 における吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} から波長 λ_3 における吸光度 A_{λ_3} を予測し、これを用いて蛍光強度を吸光度補正する構成を、第 1 の実施形態に適用してもよい。この場合、試料セル 5 に実試料を通水した場合と純水を通水した場合における、蛍光検出器 2 1 で検出される波長 λ_2 の散乱光検出用の光源 3 1 の透過光 L 3 ′ より、波長 λ_2 における吸光度 A_{λ_2} が算出される。また、散乱光検出器 4 1 で検出される波長 λ_1 の励起用の光源 1 1 の透過光 L 1 ′ より、波長 λ_1 における吸光度 A_{λ_1} が算出される。これらにより波長 λ_3 における吸光度 A_{λ_3} を予測できる。

[0086] 下記に上記実施の形態における特徴点を整理する。

本発明の水質分析計は、測定対象となる試料水に励起用の光源光を照射する励起光照射光学系と、前記励起用の光源光の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光を検出する蛍光検出光学系と、試料水に散乱光検出用の光源光を照射する散乱光照射光学系と、前記散乱光検出用の光源光の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光を検出する散乱光検出光学系と、を有し、前記励起光照射光学系の光量及び前記散乱光照射光学系の光量を検出可能であることを特徴とする。

[0087] 本発明の水質分析計においては、前記蛍光検出光学系が、前記散乱光照射光学系の光量を検出可能で且つ、前記散乱光検出光学系が、前記励起光照射光学系の光量を検出可能であるように配置されている。

[0088] この構成により、試料水測定時には、散乱光検出光学系で散乱光を検出しながら蛍光検出光学系で蛍光を検出しているため、試料水の濁度の影響を考慮しながら、試料水の蛍光強度を精度良く測定することができる。また、励起用の光源の光量モニタリング時には、散乱光検出光学系が励起用の光源の光量も検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、散

乱光検出光学系において励起用の光源の光量モニタリングをすることができる。散乱光検出用の光源の光量モニタリング時には、蛍光検出光学系が散乱光検出用の光源の光量も検出することができるため、専用の光量検出器を設けることなく、蛍光検出光学系において散乱光検出用の光源の光量モニタリングをすることができる。これにより、励起用の光源及び散乱光検出用の光源の光量の低下を考慮して安定した水質分析を行うことができる。

- [0089] 本発明の水質分析計においては、前記励起光照射光学系と前記散乱光検出光学系が、試料水通水容器を挟んで対向しており、前記散乱光照射光学系と前記蛍光検出光学系が、前記試料水通水容器を挟んで対向している。この構成により、励起光照射光学系と散乱光検出光学系とが対向しているため、励起用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の光量を検出することができる。散乱光照射光学系と蛍光検出光学系とが対向しているため、散乱光検出用の光原光の試料水通水容器を透過した透過光の光量を検出することができる。これにより、各光源の光量モニタリングをすることができる。
- [0090] 本発明の水質分析計においては、前記試料水通水容器内の中心で、前記励起光照射光学系の光軸と前記蛍光検出光学系の光軸とが垂直に交差し、前記散乱光照射光学系の光軸と前記散乱光検出光学系の光軸とが垂直に交差している。この構成により、励起用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の影響を抑えながら、蛍光検出光学系で試料水中の特定成分の蛍光を検出することができる。散乱光検出用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の影響を抑えながら、散乱光検出光学系で試料水中の微粒子から発せられた散乱光を検出することができる。
- [0091] 本発明の水質分析計においては、前記励起光照射光学系の光軸と前記蛍光検出光学系の光軸との第1の交点と、前記散乱光照射光学系の光軸と前記散乱光検出光学系の光軸との第2の交点とが、前記試料水通水容器内で離間している。この構成により、散乱光照射光学系の光軸と蛍光検出光学系の光軸との距離が離れているため、試料測定時に、蛍光検出光学系において、散乱光検出用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の影響を抑えながら、

励起用の光源光の検出機能の精度を保つことができる。励起光照射光学系の光軸と散乱光検出光学系の光軸との距離が離れているため、試料測定時に、散乱光検出光学系において、励起用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の影響を抑えながら、散乱光検出用の光源光の検出機能の精度を保つことができる。

- [0092] 本発明の水質分析計においては、前記第1の交点と前記第2の交点との距離が、0mmより大きく10mm以下であることが好ましい。この構成により、試料測定時に、蛍光検出光学系及び散乱光検出光学系のそれぞれにおいて導入される散乱光検出用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光及び励起用の光源光の試料水通水容器を透過した透過光の光量の影響を効果的に抑えることができる。
- [0093] 本発明の水質分析計においては、前記励起用の光源光が試料水を透過した第1の透過光から前記励起用の光源光の第1の波長における試料水の吸光度を算出し、前記散乱光検出用の光源光が試料水を透過した第2の透過光から前記散乱光検出用の光源光の第2の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度から前記蛍光の第3の波長における試料水の吸光度を予測する予測部を有する。この構成により、第1の波長の励起用の光源光の透過光及び第2の波長の散乱光検出用の光源光の透過光によって第1の波長、第2の波長における試料水の吸光度を算出する。これらの吸光度を用いて第3の波長の蛍光における吸光度を予測して、第3の波長の蛍光における吸光度を測定対象成分の蛍光強度の補正に用いる。これにより、蛍光強度を精度良く測定できるとともに、蛍光強度の補正のために第3の波長の光を照射する光源と、この光源光の透過光を検出する検出器等を水質分析計に設けて、試料水の第3の波長における吸光度を測定する必要がないため、水質分析計を簡易な構成とすることができます。
- [0094] 本発明の水質分析計においては、前記第3の波長における試料水の吸光度は、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度の絶対値と比率から予測される。この構成により、試料水中に含まれている懸濁物質の

種類に応じて、第3の波長における吸光度を精度良く予測することができる。

- [0095] 本発明の水質分析計においては、前記励起用の光源光が試料水を透過した第1の透過光及び前記散乱光検出用の光源光が試料水を透過した第2の透過光を検出する透過光検出光学系と、前記第1の透過光から前記励起用の光源光の第1の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第2の透過光から前記散乱光検出用の光源光の第2の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度から前記蛍光の第3の波長における試料水の吸光度を予測する予測部と、を有する。
- [0096] この構成により、第1の波長の励起用の光源光の透過光及び第2の波長の散乱光検出用の光源光の透過光によって第1の波長、第2の波長における試料水の吸光度を算出する。これらの吸光度を用いて第3の波長の蛍光における吸光度を予測して、第3の波長の蛍光における吸光度を測定対象成分の蛍光強度の補正に用いる。これにより、蛍光強度を精度良く測定できるとともに、蛍光強度の補正のために第3の波長の光を照射する光源等を水質分析計に設けて、試料水の第3の波長における吸光度を測定する必要がないため、水質分析計を簡易な構成とすることができる。
- [0097] 本発明の水質分析計においては、前記第3の波長における試料水の吸光度は、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度の絶対値と比率から予測される。この構成により、試料水中の微粒子の種類に応じて、第3の波長における吸光度を精度良く予測することができる。
- [0098] 本発明の水質分析計においては、前記第3の波長は、試料水中の前記特定成分の蛍光スペクトルのピーク波長である。この構成により、励起用の光源光により励起された試料水中の特定成分が放出する蛍光の検出効率を上げることができる。
- [0099] 本発明の水質分析計においては、前記散乱光検出光学系で検出された前記散乱光より測定された濁度を用いて、前記蛍光検出光学系で検出された前記蛍光の強度を補正することにより、濁度補正された蛍光強度を算出する濁度

補正部を有する。この構成により、試料水の微粒子の濃度の影響を考慮して、試料水中の特定成分の蛍光強度を効果的に補正することができる。

- [0100] 本発明の水質分析計においては、前記第1の波長における試料水の吸光度と、前記予測部で予測される第3の波長における試料水の吸光度とを用いて、前記濁度補正された蛍光強度を補正することにより、吸光度補正された蛍光強度を算出する吸光度補正部を有する。この構成により、試料水の吸収特性の影響を考慮することができるため、試料水中の微粒子の種類によらず、特定成分の蛍光強度を正確に補正することができる。
- [0101] 本発明の水質分析計においては、前記第1の波長は250 nm以上350 nm以下であり、且つ前記第2の波長は600 nm以上900 nm以下であり、且つ前記第3の波長は前記第1の波長以上であり前記第2の波長以下であることが好ましい。この構成により、短波長側である第1の波長の吸光度と、長波長側である第2の波長の吸光度から、その間の第3の波長における吸光度を精度良く予測することができる。
- [0102] 本発明の水質分析計においては、前記励起用の光源光及び前記散乱光検出用の光源光を前記試料水通水容器に導く位置に配置される光学部材を備え、前記光学部材と前記透過光検出光学系が、前記試料水通水容器を挟んで対向している。この構成により、光学部材により、励起用の光源光及び散乱光検出用の光源光が試料水通水容器に導かれ、第1の透過光及び第2の透過光が適切に透過光検出光学系に導入される。
- [0103] 本出願は、2016年5月19日出願の特願2016-100435に基づく。この内容は、全てここに含めておく。

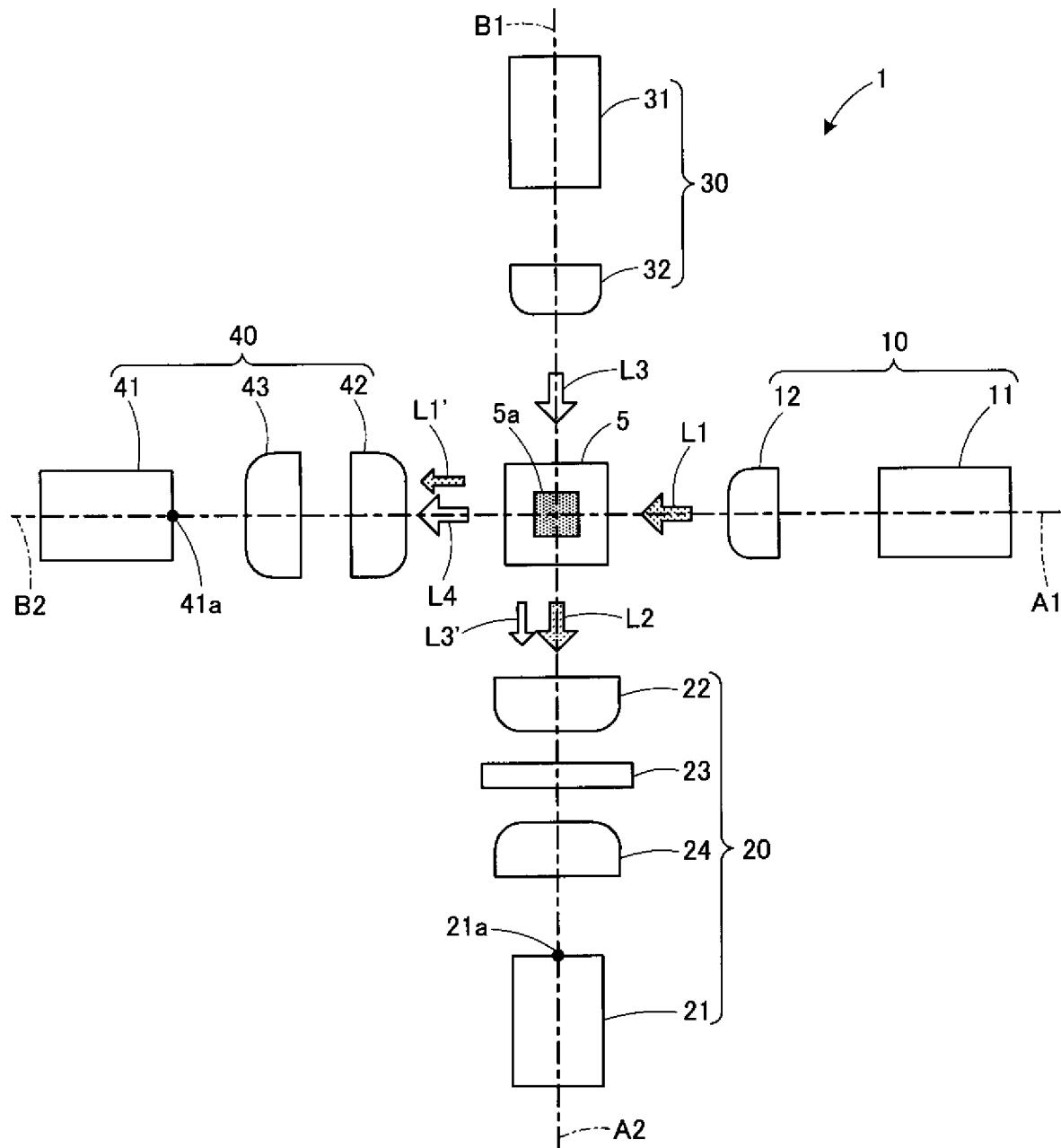
請求の範囲

- [請求項1] 測定対象となる試料水に励起用の光源光を照射する励起光照射光学系と、前記励起用の光源光の照射により励起された試料水中の特定成分の蛍光を検出する蛍光検出光学系と、試料水に散乱光検出用の光源光を照射する散乱光照射光学系と、前記散乱光検出用の光源光の照射により試料水中の微粒子で散乱された散乱光を検出する散乱光検出光学系と、を有し、
前記励起光照射光学系の光量及び前記散乱光照射光学系の光量を検出可能であることを特徴とする水質分析計。
- [請求項2] 前記蛍光検出光学系が、前記散乱光照射光学系の光量を検出可能で且つ、前記散乱光検出光学系が、前記励起光照射光学系の光量を検出可能であるように配置されていることを特徴とする請求項1に記載の水質分析計。
- [請求項3] 前記励起光照射光学系と前記散乱光検出光学系が、試料水通水容器を挟んで対向しており、前記散乱光照射光学系と前記蛍光検出光学系が、前記試料水通水容器を挟んで対向していることを特徴とする請求項2に記載の水質分析計。
- [請求項4] 前記試料水通水容器内の中心で、前記励起光照射光学系の光軸と前記蛍光検出光学系の光軸とが垂直に交差し、前記散乱光照射光学系の光軸と前記散乱光検出光学系の光軸とが垂直に交差していることを特徴とする請求項3に記載の水質分析計。
- [請求項5] 前記励起光照射光学系の光軸と前記蛍光検出光学系の光軸との第1の交点と、
前記散乱光照射光学系の光軸と前記散乱光検出光学系の光軸との第2の交点とが、前記試料水通水容器内で離間していることを特徴とする請求項4に記載の水質分析計。
- [請求項6] 前記第1の交点と前記第2の交点との距離が、0mmより大きく10mm以下であることを特徴とする請求項5に記載の水質分析計。

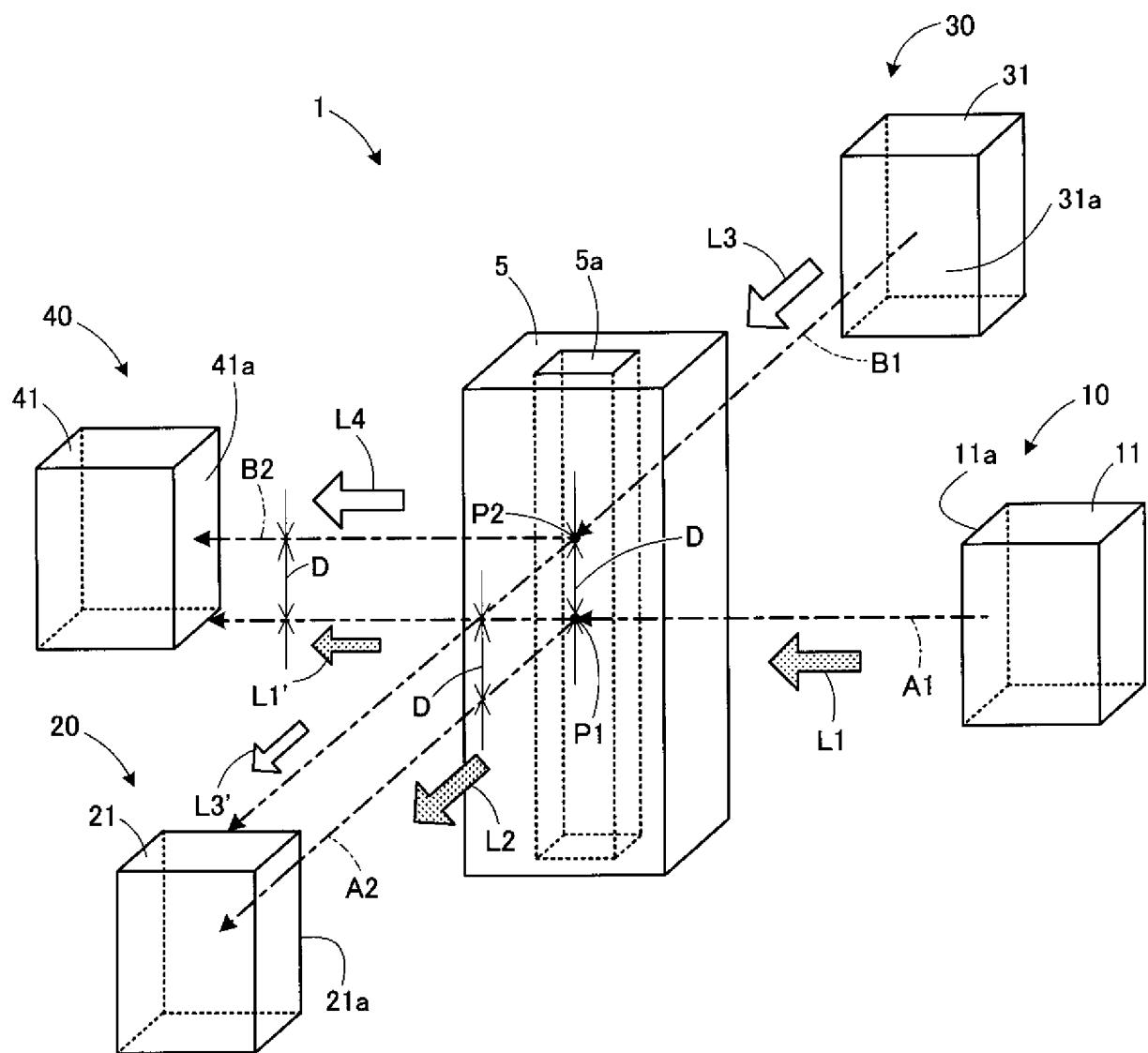
- [請求項7] 前記励起用の光源光が試料水を透過した第1の透過光から前記励起用の光源光の第1の波長における試料水の吸光度を算出し、前記散乱光検出用の光源光が試料水を透過した第2の透過光から前記散乱光検出用の光源光の第2の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度から前記蛍光の第3の波長における試料水の吸光度を予測する予測部を有することを特徴とする請求項2に記載の水質分析計。
- [請求項8] 前記第3の波長における試料水の吸光度は、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度の絶対値と比率から予測されることを特徴とする請求項7に記載の水質分析計。
- [請求項9] 前記励起用の光源光が試料水を透過した第1の透過光及び前記散乱光検出用の光源光が試料水を透過した第2の透過光を検出する透過光検出光学系と、前記第1の透過光から前記励起用の光源光の第1の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第2の透過光から前記散乱光検出用の光源光の第2の波長における試料水の吸光度を算出し、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度から前記蛍光の第3の波長における試料水の吸光度を予測する予測部と、を有することを特徴とする請求項1に記載の水質分析計。
- [請求項10] 前記第3の波長における試料水の吸光度は、前記第1の波長及び前記第2の波長における試料水の吸光度の絶対値と比率から予測されることを特徴とする請求項9に記載の水質分析計。
- [請求項11] 前記第3の波長は、試料水中の前記特定成分の蛍光スペクトルのピーク波長であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の水質分析計。
- [請求項12] 前記散乱光検出光学系で検出された前記散乱光より測定された濁度を用いて、前記蛍光検出光学系で検出された前記蛍光の強度を補正することにより、濁度補正された蛍光強度を算出する濁度補正部を有することを特徴とする請求項9または請求項10に記載の水質分析計。

- [請求項13] 前記第1の波長における試料水の吸光度と、前記予測部で予測される第3の波長における試料水の吸光度とを用いて、前記濁度補正された蛍光強度を補正することにより、吸光度補正された蛍光強度を算出する吸光度補正部を有することを特徴とする請求項12に記載の水質分析計。
- [請求項14] 前記第1の波長は250nm以上350nm以下であり、且つ前記第2の波長は600nm以上900nm以下であり、且つ前記第3の波長は前記第1の波長以上であり前記第2の波長以下であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の水質分析計。
- [請求項15] 前記励起用の光源光及び前記散乱光検出用の光源光を前記試料水通水容器に導く位置に配置される光学部材を備え、前記光学部材と前記透過光検出光学系が、前記試料水通水容器を挟んで対向していることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の水質分析計。

[図1]



[図2]



[図3]

図 3A

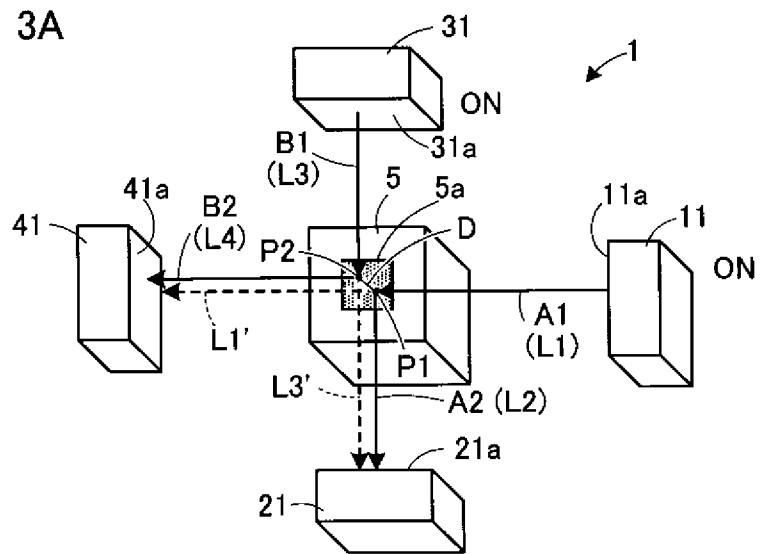


図 3B

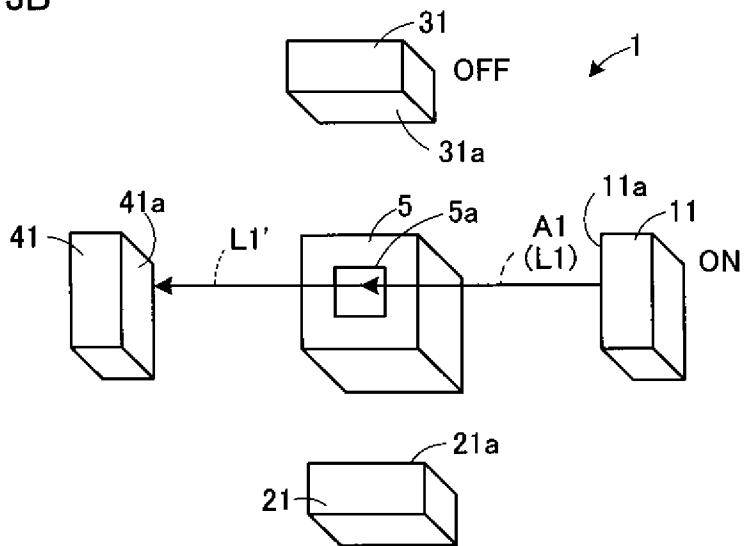
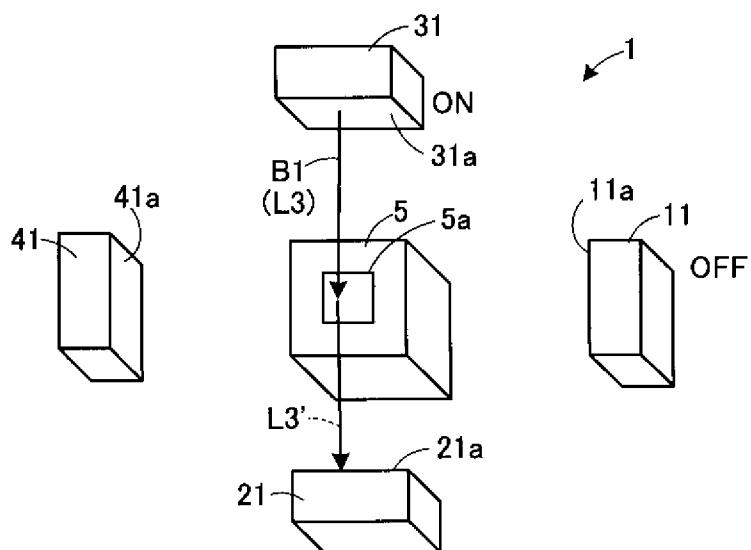
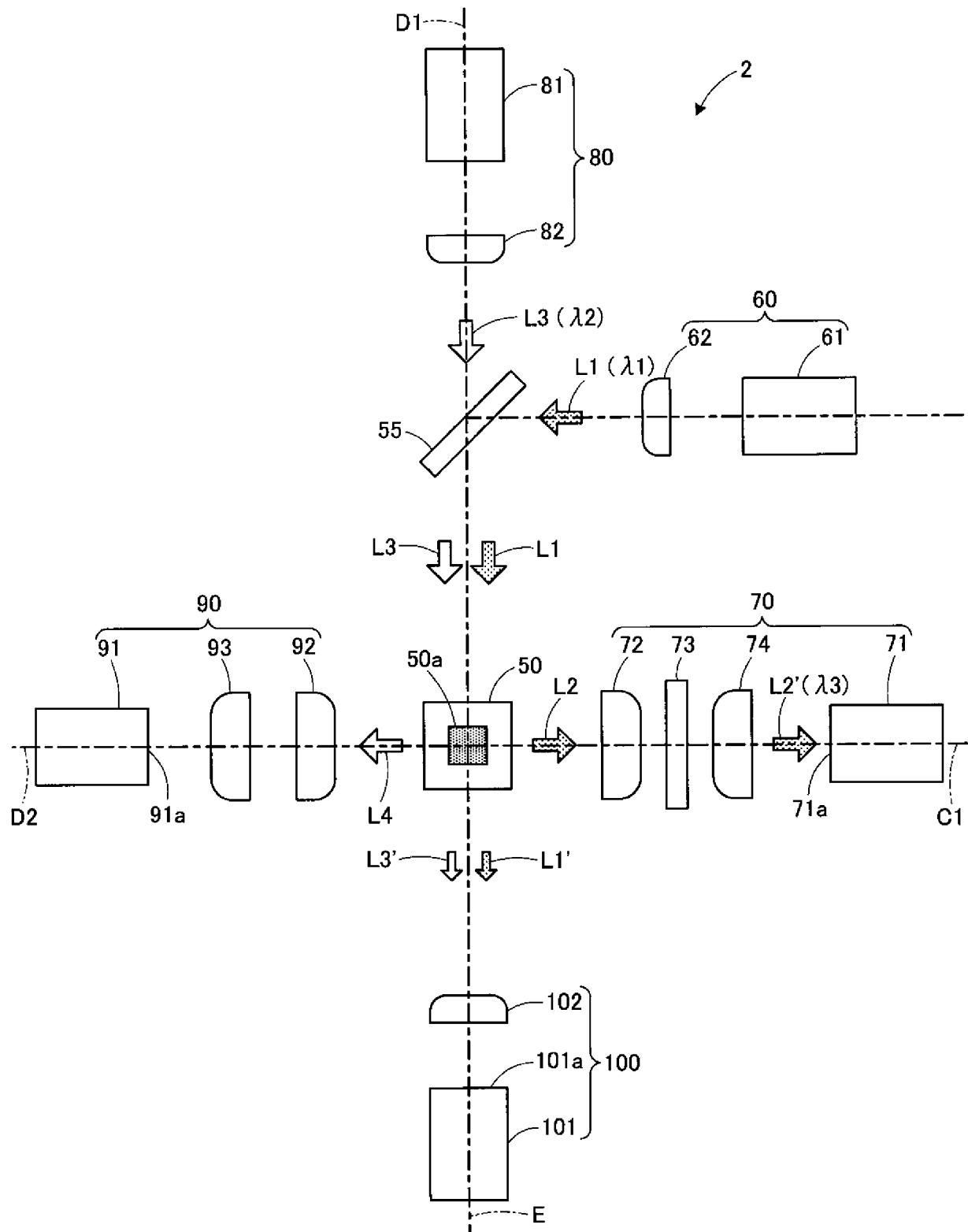


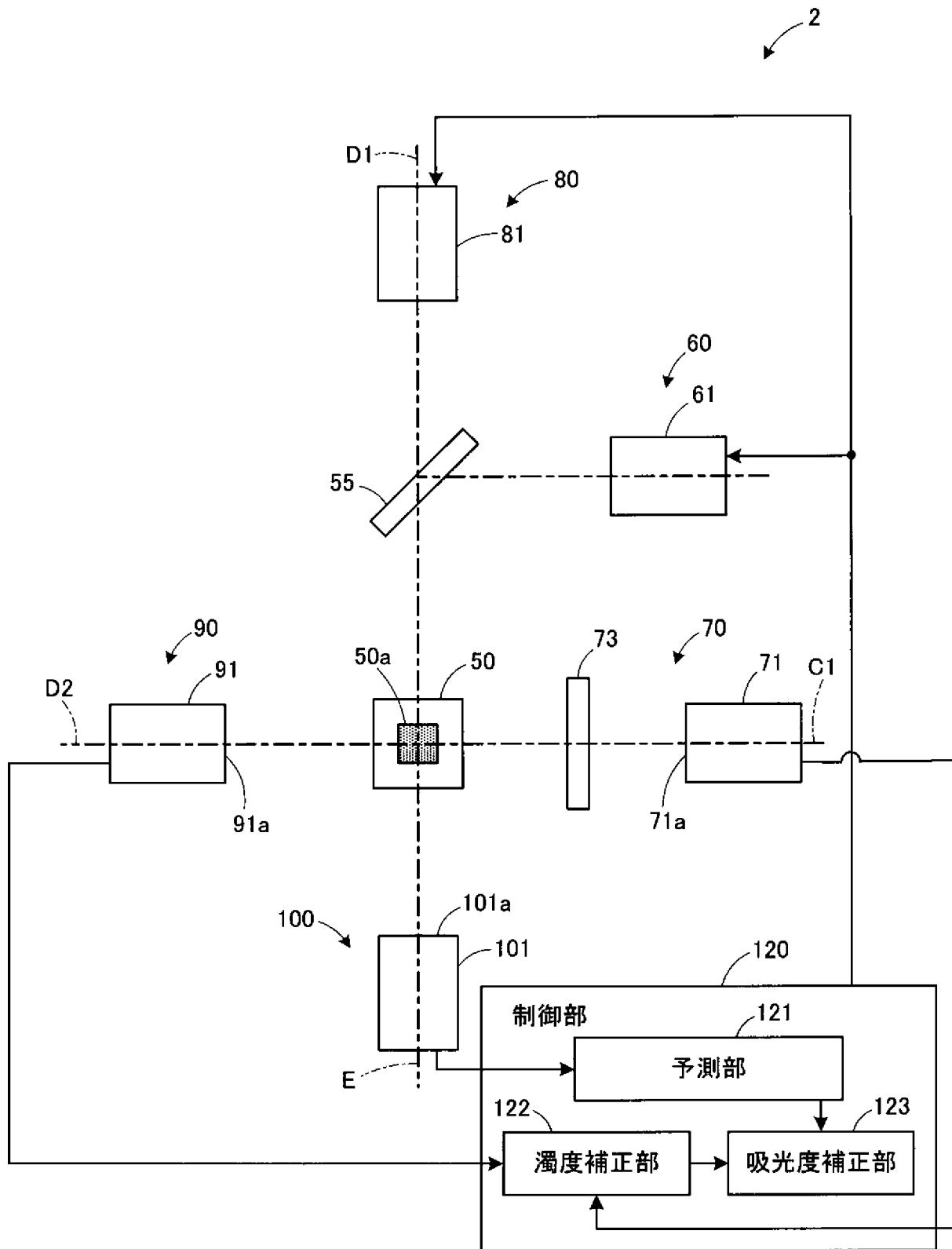
図 3C



[図4]



[図5]



[図6]

図 6A

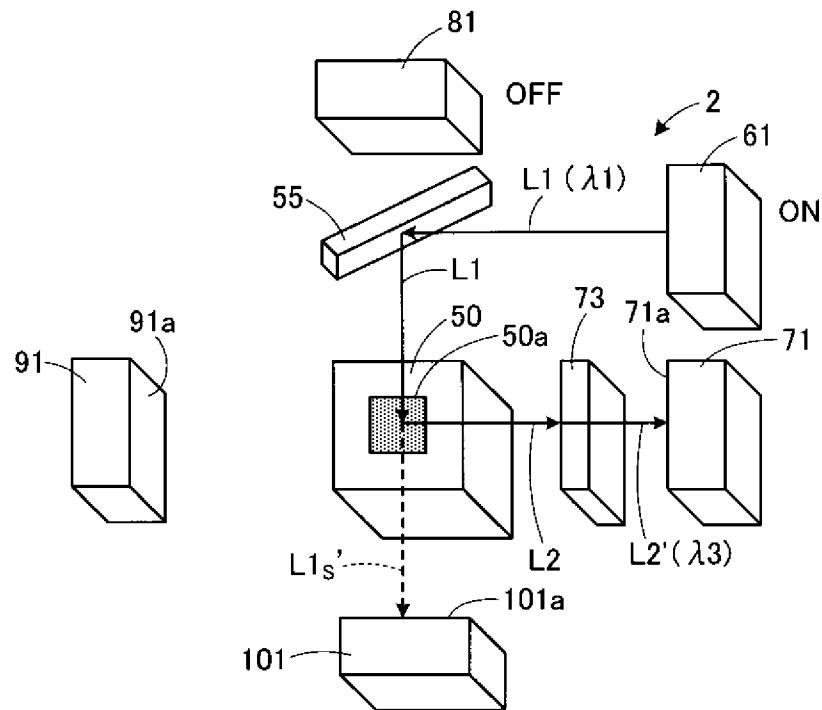
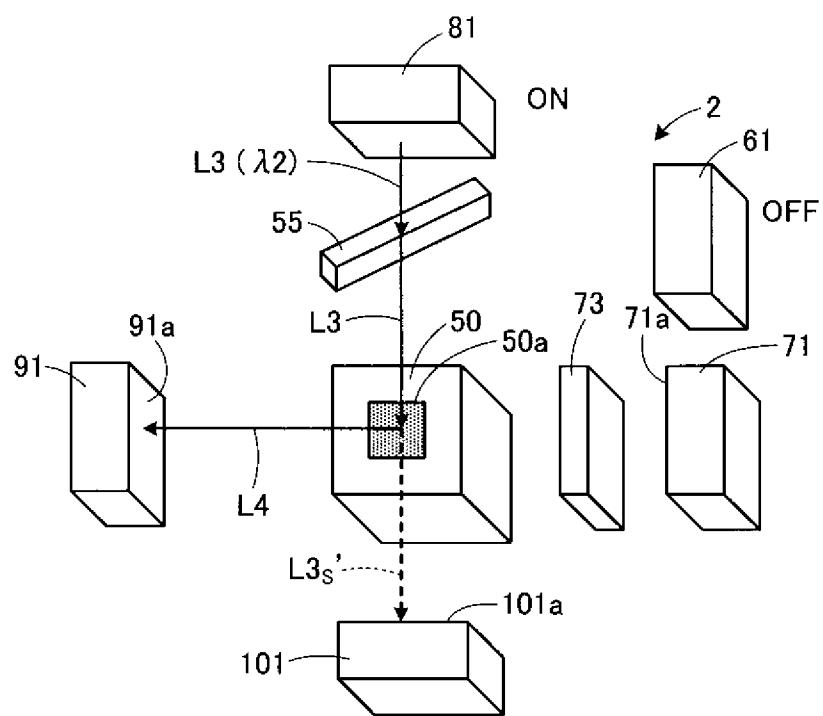


図 6B



[図7]
図 7A

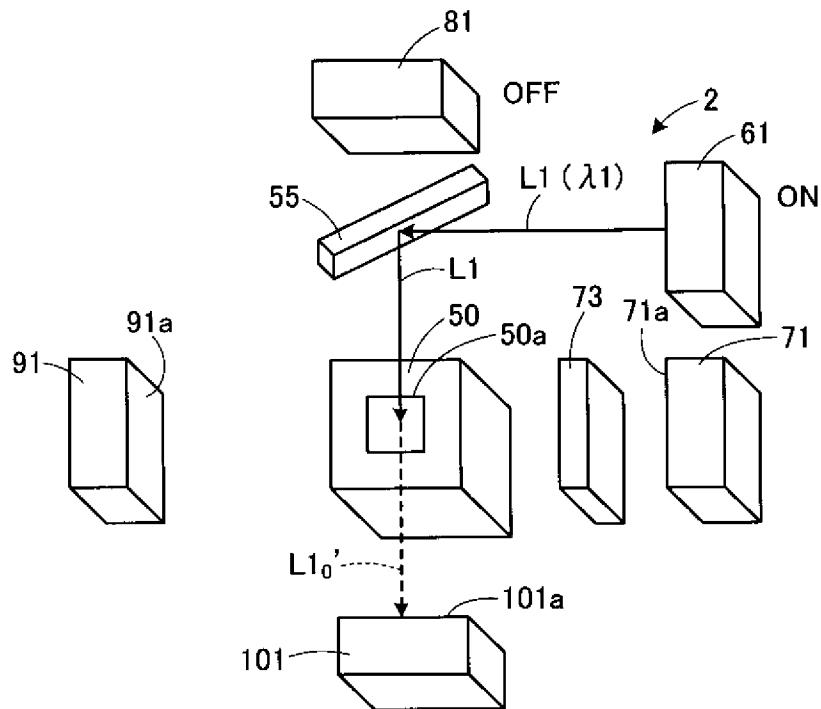
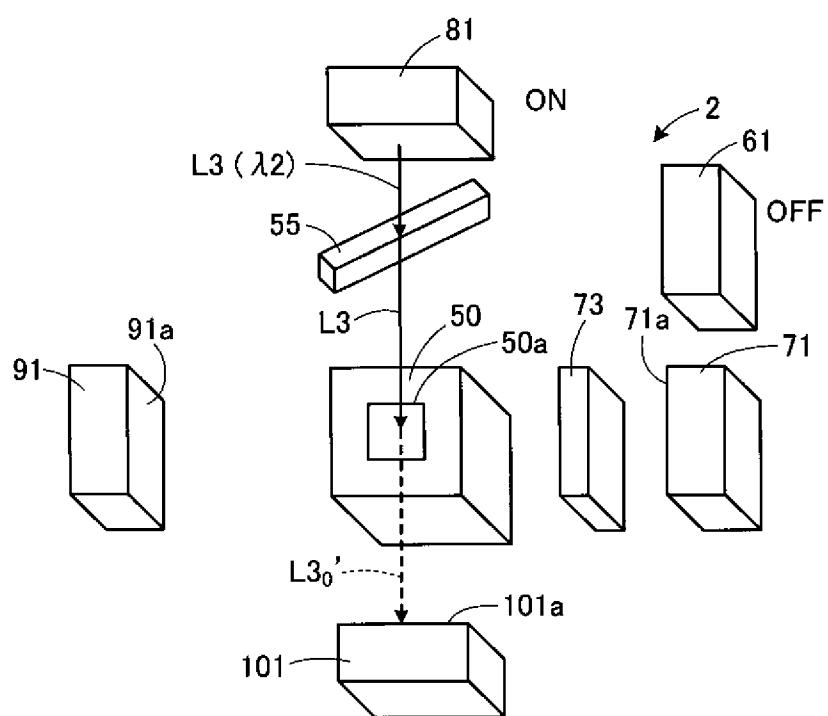
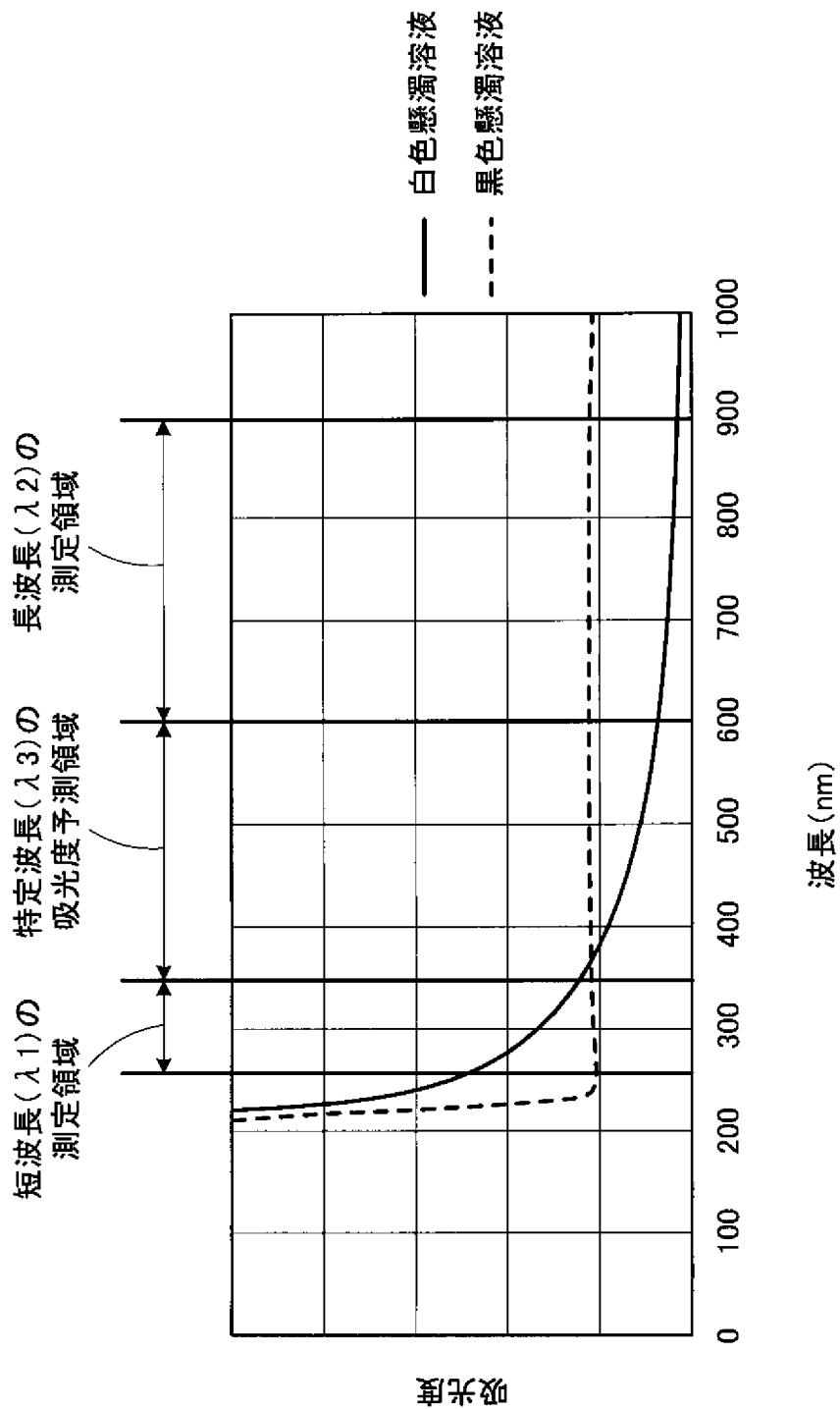


図 7B



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/64(2006.01)i, G01N21/47(2006.01)i, G01N33/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/64, G01N21/47, G01N33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-536713 A (Tennessee Scientific Inc.), 02 December 2005 (02.12.2005), paragraphs [0003], [0016], [0054] to [0057] & US 2003/0058450 A1 paragraphs [0005], [0014], [0065] to [0073] & WO 03/040702 A1	1 2-15
A	JP 2012-118046 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), (Family: none)	1-15
A	JP 3-233344 A (Toa Medical Electronics Co., Ltd.), 17 October 1991 (17.10.1991), & US 5260764 A & EP 0442025 A1	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 May 2017 (17.05.17)

Date of mailing of the international search report
 30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
 Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/64(2006.01)i, G01N21/47(2006.01)i, G01N33/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/64, G01N21/47, G01N33/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-536713 A (テネシー・サイエンティフィック・インコーポ レイテッド) 2005.12.02, [0003][0016][0054] - [0057] & US 2003/0058450 A1, [0005][0014][0065]-[0073] & WO 03/040702 A1	1 2-15
A	JP 2012-118046 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2012.06.21, (ファミリーなし)	1-15

☞ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☞ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 2017

国際調査報告の発送日

30. 05. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 将志

2W 4636

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-233344 A (東亜医用電子株式会社) 1991.10.17, & US 5260764 A & EP 0442025 A1	1-15