



FI 000101749B

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 101749 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 14.08.1998

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

G 01N 21/61

SUOMI-FINLAND

(FI)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 965250

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 30.12.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag 30.12.1996

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 01.07.1998

(73) Haltija - Innehavare

1. Instrumentarium Oy, Kuortaneenkatu 2, 00510 Helsinki, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Huiku, Matti, Kaksoiskiventie 30 H, 02760 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Kaasukomponentin pitoisuuden tarkka mittaaminen kaasuseoksessa, jossa muut komponentit vaikuttavat pitoisuusmääritykseen**  
**Noggrann mätning av koncentration för en gaskomponent i en gasblandning, i vilken andra komponenter påverkar koncentrationsbestämningen**

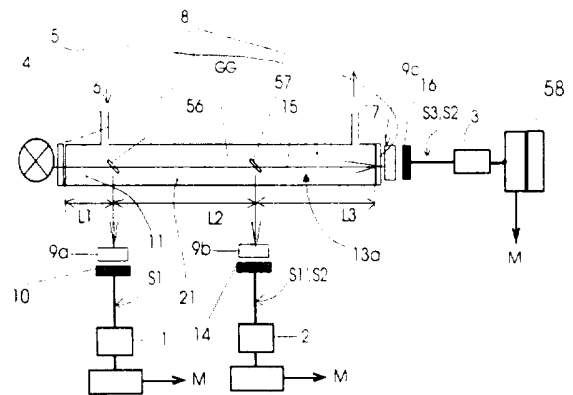
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 3243301 (G 01N 21/35), US A 4849636 (G 01N 21/37), US A 3878107 (G 01N 21/34),  
US A 3793525 (G 01N 21/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Anturilaitte ja menetelmä kaasuseosten analysoimiseksi ei-dispersiivisesti niissä olevan jonkin sellaisen kaasukomponentin pitoisuuden määrittämiseksi, jonka absorbanssiin muut kaasuseoksessa (GG) olevat komponentit saattavat törmäyslevenemän kautta vaikuttaa. Laitte käsittää: mittauskammion (5), joka sisältää analysoitavaa kaasuseosta; säteilylähteen (4), joka emittoi mittauskammion läpi säteilyä (15); detektoreita (10, 14, 16), jotka vastaanottavat mittauskammion läpäissyttä säteilyä; sekä detektorien ja säteilylähteen väliin sijoitetut optiset kaistanpäästösuodattimet (9a-c), jolloin detektorit on kytketty mittauskanaviin (1-3) tai mittausaikajaksoihin. Lisäksi laitteessa on optinen kaasusuodatin (11), joka sisältää mainittua kaasukomponenttia tai sen seosta ja sijaitsee detektorin ja säteilylähteen välissä. Ensimmäisestä mittauskanavasta saadaan ensimmäinen signaali (S1), ja toisesta mittauskanavasta saadaan myös optisen kaasusuodattimen läpäisseeestä säteilystä toinen signaali (S2). Ennen analysointia asetetaan kaasusuodattimen kaasukomponentin määräksi sen paineella ja/tai absorptiopituudella tai vaihtoehtoisesti sen kaasuseoksessa kaasukomponentin teholliseksi määräksi joko sen kiinteällä konsentraatiolla ja/tai seoksen paineella ja/tai absorptiopituudella (L2) sellainen arvo, että toinen signaali (S2) ja ensimmäinen signaali (S1) ovat toisistaan lineaarisesti riip-

pumattomia ja että toisella signaalilla ja ensimmäisellä signaalilla on keskinäinen yhteys, jossa muuttuvina suureina ovat ainakin törmäyslevenemä ja kaasukomponentin pitoisuus ja jossa kertoimet ovat ennen analysointia kokeellisesti määritettyjä, törmäyslevenemän vaikutuksen tarkaksi määrittämiseksi.



Sensor och förfarande för icke-dispersiv analys av gasblandningar för att bestämma halten av en sådan gaskomponent i dem vars absorptions kan påverkas av övriga komponenter i gasblandningen (GG) genom kollisionsexpansion. Anordningen innefattar: en mätkammare (5) som innehåller gasblandningen som skall analyseras; en strålningskälla (4), som emitterar strålning (15) genom mätkammaren; detektorer (10, 14, 16), som tar emot strålning som passerat genom mätkammaren; samt optiska passbandfilter (9a-c) placerade mellan detektorerna och strålningskällan, varvid detektorerna kopplats till mätkanaler (1-3) eller mätperioder. Dessutom innefattar anordningen ett optiskt gasfilter (11), som innehåller nämnda gaskomponent eller en blandning av den och ligger mellan detektorn och strålningskällan. Från den första mätkanalen erhålls en första signal (S1), och från den andra mätkanalen erhålls även en andra signal (S2) ur den strålning som passerat genom det optiska gasfiltret. Före analyserna ställs med trycket och/eller absorptionslängden eller alternativt i gasblandningen som effektiv mängd av gaskomponent, antingen med dess fasta koncentration och/eller blandningens tryck och/eller absorptionslängd (L2), ett sådant värde att den andra signalen (S2) och den första signalen (S1) är lineärt oberoende av varandra och att den andra signalen och den första signalen har ett inbördes samband, i vilket de föränderliga variablerna utgörs av åtminstone kollisionsexpansionen och gaskomponenthalten och i vilket koefficienterna bestämts experimentellt före analyserna för noggrann bestämning av effekten av kollisionsexpansionen.

Kaasukomponentin pitoisuuden tarkka mittaaminen kaasuseoksessa, jossa muut komponentit vaikuttavat pitoisuusmääritykseen - Noggrann mätning av koncentration för en gaskomponent i en gasblandning, i vilken andra komponenter påverkar koncentrationsbestämningen

5

Mitattaessa kaasupitoisuutta infrapunatekniikalla käytetään useimmiten ei-dispersiivistä menetelmää eli mitataan absorptiota sopivasti valitun optisen kaistanpäästösuodattimen läpi. Mitattu vaimentunut kaasukerroksen läpäissyt säteily on tällöin tämän kaistan eri aallonpituuksilla vallitsevien läpäisyjen integroitu arvo. Tällaisia laitteita on kuvattu esimerkiksi julkaisuissa US-3 745 349 ja HEWLETT  
10 PACKARD JOURNAL, September 1981, s. 3-5: R.J. Solomon - "A Reliable, Accurate CO<sub>2</sub> Analyzer for Medical Use". Ensin mainitussa julkaisussa käytetään kahta infrapunasäteilylähdettä, jotka emittoivat näytekaasun läpi, mutta ensimmäisestä säteilylähteestä tulevasta säteilystä poistetaan esim. optisella kaasusuodattimella mitattavan absorboivan kaasun aallonpituuksia. Tarkoituksena on saada aikaan referenssilähde, jonka antamaan ja detektorilla ilmaistuun säteilyintensiteettiin tutkittava kaasuseos ei vaikuttaisi. Toisen säteilylähteen säteily sen sijaan vaimenee tutkittavan kaasuseoksen vaikutuksesta voimakkaasti, jolloin suhteellisista signaalien muutoksista voidaan määrittää tutkittavan kaasukomponentin pitoisuus. Menetelmä  
15 myös korjaa suhteellisen tehokkaasti mittauskammioon kerääntyvän lian vaikutusta ja myös muita haitallisia vaikutuksia, jos säteilylähteet suhteessa detektoriin on järjestetty täsmälleen samalle optiselle reitille. Jälkimmäisessä julkaisussa käsitellään hiilidioksidimäärityksen ongelmia vielä yksityiskohtaisemmin ottaen huomioon mm. muita tutkittavan kaasukomponentin kanssa interferoivia kaasuja. Julkaisun ratkaisussa käytetään pyörivää kiekkoa, joka sisältää erilaisia suodattimia referenssiarvon  
20 saamiseksi. Yllä olevissa julkaisuissa tarkasteltavan yhden kaasukomponentin pitoisuuden mittaus infrapunatekniikalla tavallaan herkistetään halutulle kaasukomponentille käyttäen erityisiä, ts. lähinnä kaasutäytteisiä, optisia suodattimia ja usein myös kaasutäytteisiä esim. paineen ilmaisuun perustuvia detektoreita, joissa molemmissa täytekaasuna on tarkasteltavaa kaasukomponenttia. Tarkastelemme tältä pohjalta olemassa olevan tekniikan tasoa hieman tarkemmin.

Infrapunamittauksen herkistämiseen tietylle kaasukomponentille tai mittauksen selektiivisyyden lisäämiseen on useita keinoja. Käytettäessä infrapunasäteilyn ilmaisuun pneumaattisia, akustisia tai kapasitiivisia kaasutäytteisiä detektoreita mittaus  
35 ikään kuin herkistyy itsestään sille kaasukomponentille, jolla detektori on täytetty, koska vain tämän kaasukomponentin absorptiojuovien ja niiden absorptioviivojen

kohdalla tapahtuu säteilyn absorptiota ja siis signaalin muodostumista. Jos kyseessä on laajakaistainen detektori, kuten ns. thermopile, puolijohdedetektori tai termistori, tapahtuu mittauksen herkistäminen yleensä kapeakaistaisella optisella suodattimella, jonka päästökaista on sopivasti valittu siltä alueelta, jossa kyseinen tutkittava kaasu absorboi. Toisena vaihtoehtona on käyttää detektorin edessä kaasutäytteistä kammiota, joka poistaa kyseisen komponentin absorptioviivojen kohdalta säteilyä, tai molempia suodattimia voidaan käyttää yhdessä. Esim. US-julkaisussa 5 036 198 kuvataan laite, jossa yhdistetään kahden pyörivän suodatinkiekon käyttö; toisessa suodatinkiekossa on kaasulla täytettyjä mittausta herkistäviä optisia suodattimia ja toisessa kapeakaistaisia sopivasti edellisiä täydentäviä optisia kaistanpäästösuo-  
5  
10  
15  
dattimia. Käytettäessä useita erilaisia kammioita ja optisia kaistanpäästösuo-  
dattimia voidaan toteuttaa usean kaasukomponentin mittaus yhtäaikaan. Tällä tavalla räätälöidyllä monimutkaisella mittausjärjestelyllä on myös selvät heikkoudet. Mittaus on tarkka vain niille kaasuille, jotka on mittauksessa otettu huomioon. Mikä tahansa optisten suodattimien läpäisykaistojen alueella absorboiva tuntematon kaasukomponentti romahduttaa mittauksen tarkkuuden ja itse asiassa virhettä aiheuttaakseen tuntemattoman kaasukomponentin ei tarvitse olla edes optisesti aktiivinen, koska kaasut vaikuttavat toisiinsa myös törmäyslevenemän kautta.

Julkaisussa US-5 055 688 esitetään, millä tavalla kaasutäytteisiä pneumaattisia de-  
20  
tektoreita voidaan käyttää mittauksen herkistämiseen tietyille tai usealle kaasukomponentille. Julkaisun laitteessa käytetään kahta kaasutäytteistä detektoria, joissa molemmissa on vielä kaksi erillistä kaasukammioita. Lisäksi detektorien väliin on asetettu kaistanpäästösuo-  
25  
datin, joka lopullisesti herkistää detektorit eri kaasukomponenteille, kuten CO ja CO<sub>2</sub>. Kaistanpäästösuo-  
dattimella pyritään valitsemaan tutkitavien kaasujen absorptiojuovista sellaiset, jotka ovat erillään toisistaan ja jotka muodostavat detektorien jälkeiselle vahvistinasteelle samaa suuruusluokkaa olevan signaalin, vaikka mittauksen kohteena olevat keskimääräiset kaasupitoisuudet olisivatkin hyvin erilaisia. Yleensä sellaisissa mittausmenetelmissä, joissa käytetään kaasutäytteisiä optisia suodattimia tai de-  
30  
tektoreita, tulee ongelmaksi se, että siinä detektorissa, jonka edessä on tutkittavaa kaasukomponenttia sisältävä optinen voimakkaasti vaimentava suodatin, signaali on hyvin pieni verrattuna ns. referenssidetektorin signaaliin, jossa ei ole ylimääräistä vaimennusta. Tämä ongelma syntyy, koska mittauksen herkistäminen tietyille kaasuille vaatii suurta selektiivisyyttä eli suurta säteilyn vaimentamista niillä aallonpituuksilla, joilla mitattava kaasukomponentti  
35  
absorboi. Tämä vaikeus on erityisen korostunut niissä mittausjärjestelyissä, joissa pyritään mittaamaan saman molekyylin, tai itse asiassa sen tietyn atomin, eri isotooppeja. US-julkaisussa 5 486 699 esitetään eri hiili-isotooppien mittauksessa rat-

kaisuksi varsin monimutkaista kammiorakennetta ja elektroniikkaa, joka säätää detektorien antaman signaalin vahvistusta ja nollatasoa erikoisella tavalla.

5 Edellä kuvattu tekniikan taso käsittelee sellaisia mittausjärjestelyjä, joissa käytetään kaasutäytteisiä optisia suodattimia tai detektoreita tai optisia kaistanpäästösuodattimia sellaisella tavalla, että tutkittavan kaasun absorptiojuovan läheisyydessä absorboivan mittausta häiritsevän kaasun vaikutus poistuu tai vähenee merkittävästi, tai että infrapunamittaukselle luodaan referenssimittaus, jolla mekaanisia tai esim. liikaantumisen vaikutuksia vähennetään, tai että mittaus tehdään usealle eri optisesti aktiiviselle kaasukomponentille. Edellä esitetystä tekniikan tasosta ei käsitellä kaasumolekyylin yhden absorptiojuovan sisällä tapahtuvia muutoksia eli käytännössä 10 törmäyslevenemän aiheuttamia muutoksia absorptiojuovan hienorakenteeseen ja siitä seuraavaa virhettä tietyn kaasukomponentin pitoisuusmäärittämisessä.

Molekyylimuodossa olevan kaasun absorptiospektri koostuu normaalista molekyylivibraatioiden aiheuttamista absorptiojuovista ja niiden sisällä rotaatiosiiirtymistä johtuvasta hienorakenteesta. Riittäväällä erotuskyvyllä mitattuna kaasun absorptiospektri 15 siis koostuu suuresta määrästä hyvin kapeita absorptioviivoja. Hiilidioksidilla on esimerkiksi vibraatioabsorptiojuova, jonka keskiaallonpituus on 4260 nm. Tarkempi analyysi osoittaa, että alue koostuu yli 80 kapeasta rotaatiosiiirtymien aiheuttamasta absorptioviivasta. Näiden viivojen puoliarvoveveys ja suhteellinen korkeus on riippuvainen monesta tekijästä kuten lämpötilasta, paineesta ja vieläpä muiden kaasuseoksessa olevien molekyylin törmäyksistä. Lämpötila ja paine voidaan yleensä 20 ottaa huomioon yksinkertaisesti mittaamalla nämä ja korjaamalla mittasignaalia tällä tuloksella. Sen sijaan muiden kaasukomponenttien törmäyksistä johtuva muutos, joka vaikuttaa pitoisuusmäärittäykseen epäsuorasti, pitää erityisellä tavalla ottaa huomioon. Julkaisussa APPLIED OPTICS, Vol.25, No.14, s. 2434-2439, 1986: 25 C.Cousin et al. - "Air broadened linewidths, intensities, and spectral line shapes for CO<sub>2</sub> at 4.3 μm in the region of the AMTS instrument" kuvataan muutoksia hiilidioksidin puoliarvovevyyteen typpi- ja happiseoksessa. Normaalipaineessa olevan kaasuseoksen hiilidioksidiviivan (järjestysnumeroltaan 67) puoliarvoveveys on happiseoksessa 0,055 cm<sup>-1</sup> (0,10 nm) ja typpiseoksessa 0,060 cm<sup>-1</sup> (0,11 nm) konsentraatiolle 5 % CO<sub>2</sub>. Hiilidioksidin itselleen aiheuttaman levenemän osuus näissä luvuissa on vain noin 0,003 cm<sup>-1</sup>. 30

Polaariset kaasut kuten ilokaasu eli typpioksiduuli (N<sub>2</sub>O) vaikuttavat vielä paljon enemmän puoliarvovevyyteen. Tämän takia tehdään potilaan hengityskaasujen hiilidioksidimäärän mittauksessa ilokaasukorjaus esimerkiksi mittaamalla N<sub>2</sub>O-pitoisuus 35 kuten US-julkaisussa 4 423 739 on kuvattu. Myöskin hapen vaikutus verrattuna typ-

peen korjataan usein, joskin virhe on pienempi. Tämän tyyppinen korjausmenetelmä ei ole kovin hyvä tai edes luotettava, vaan menetelmä itseasiassa vaatii, että kaikkien mittakammiossa olevien kaasukomponenttien pitoisuudet ja kaasukomponenttien vaikutukset hiilidioksidin törmäyslevenemään on tiedettävä etukäteen, jotta korjaus voitaisiin suorittaa. Vaikutukset eivät ole edes yksikäsitteisiä, koska kaasuseoksessa jonkin kaasun vaikutus mittaukseen voi olla erilainen kuin tämän kaasun vaikutus yksinään. Korjauslaskelmia varten tarvitaan erittäin mittava kokeellinen aineisto. Edellä olevassa julkaisussa kuvattu menettelytapa voi antaa täysin virheellisen tuloksen, jos analysoitavaan kaasuseokseen kohdistuu ennalta tuntematon tekijä. Kaikkien kaasujen mittaaminen esim. kliinisessä potilasvalvontatilanteessa tulee tällaisen menettelyn takia yleensä myös erittäin kalliiksi, jos näiden kaasukomponenttien mittaukseen ei ole muuta erityistä tarvetta.

Julkaisun US-3 745 349 ja muiden edellä mainittujen julkaisujen kuvaamilla menettelytavoilla ei edellä kuvattua ongelmaa voida ratkaista ilman ilmiön syvällistä ymmärtämistä, eikä julkaisuissa ole ongelmaa edes käsitelty eikä siihen ole haettu ratkaisuja. Mainituissa menetelmissä, joilla siis pyritään mittausten herkistämiseen tietyille kaasukomponentille, käytetään voimakkaasti absorboivaa kaasutäytteistä kais-tanestosuodatinta, jolloin törmäyslevenemää ja sen vaikutusta ei voida mitata. Lisäksi koska kaasusuodatinkammio on suljettu ja kiinteä sekä se, että siellä on erilainen kaasukoostumus ja mahdollisesti erilainen paine ja lämpötila kuin mittakammiossa, absorptioviivojen törmäyslevenemän vaikutus ilman erityistä mittakammion ja suodatinkammion mitoitusta on hankala huomioida. Virhettä tulee tarkkoihin mittaustuloksiin, koska mittausjärjestelyt sellaisenaan siis eivät salli kaasuseoksen pitoisuusmittauksen yhteydessä törmäyslevenemän samanaikaista mittausta tai korjausta.

Julkaisussa US-4 110 619 on ongelmaa yritetty lähestyä siten, että törmäyslevenemän vaikutus on pyritty kokonaan eliminoimaan. Julkaisussa kuvataan sekä ns. "dual beam" -rakenne, jossa mittauskammio ja referenssikammio ja näitä seuraavat detektorit ovat rinnakkain, sekä ns. "single beam" -rakenne, jossa detektori on yhteinen molemmille signaaleille ja mittaus- ja referenssikammion signaali erotetaan ohjaamalla säteilyä esim. katkojan avulla pulssitettuna kammioiden läpi. Detektorissa itsessään on kaksi erillistä, mutta toisiinsa kytkettyä, kaasutäytteistä kammiota, joissa absorboitunut säteily aiheuttaa painemuutoksia, joita mitataan esim. herkällä mikrofonilla. Törmäyslevenemän eliminointi perustuu siihen, että detektorikammioiden kaasutäyte, sen määrä tai kammioiden pituus, asetetaan sellaiseksi, että kaasuseoksen koostumus eli törmäyslevenemävaikutukset eivät muuttaisi varsinaista mittasignaalia. Kuten julkaisun tekijä aivan oikein huomauttaa, toimii periaate riittävässä

- määrin vain ns. "single beam" -rakenteessa, mutta tässäkin kaasutäyte pitää asettaa sellaiseksi, että samanaikaisesti mittauksen herkkyys kyseiselle mitattavalle kaasulle heikkenee, nollapisteen stabiilius kärsii ja herkkyys mittausta häiritseville muille kaasuille lisääntyy. Lisäksi koska ns. "single beam" -rakenne itse asiassa käsittää
- 5 kolme peräkkäistä säteilyä absorboivaa kammiota (mittauskammio ja kaksi detektorikammiota), jotka on samanaikaisesti saatava vaadittuun tasapainoon absorptio-  
suhteen, onnistuu törmäyslevenemän vaikutuksen kompensointi vain yhdelle tietylle mitattavan kaasun pitoisuudelle. Julkaisun esimerkissä, jossa selostetaan menetelmän kalibrointimenettely, tämä pitoisuus on 10 % CO<sub>2</sub>. Muilla pitoisuuksilla törmäyslevenemän kompensointi ei enää ole tyydyttävä ja törmäyslevenemän aiheuttama ongelma siis säilyy. Yllä esitetty ilmiö johtuu siitä, että myös mittauskammion kaasuseos muuttaa detektoriin osuvan säteilyn spektristä muotoa absorptioviivan kohdalla. Koska detektorikammioiden kaasumäärän sovitus perustuu juuri tähän absorptioviivan huippujen ja sivujen keskinäiseen tasapainoon, johon siis vaikuttaa
- 10 myös mittauskammion kaasu, syntyy virhettä, kun ns. kalibrointipitoisuudesta poiketaan. Tällainen kompensointimenettely ei siis voi olla yleisessä mielessä tyydyttävä ratkaisu törmäyslevenemän virheen poistamiseksi. Pneumaattisten, isokokoisten ja jokseenkin epäherkkien ja tässä tapauksessa myös hyvin erikoisrakenteisten detektorien käyttö jo sinänsä on nykyaikaan soveltumatonta.
- 20 Yksinkertaistettuna on kaasun kokonaisabsorptio verrannollinen kaasumolekyylien määrään mittaustilavuudessa. Näin on varsinkin, jos näytekammio ja erityisesti sen pituus infrapunasäteilyn suunnassa on pieni. Tällöin kaasun oma absorptio ei oleellisesti muuta kuhunkin molekyyliin kohdistuvan säteilyn tehoa. Molekyyliin kohdistuva säteily voi muuttua kaasuseoksen mitattavan kaasun itseabsorption tai muiden
- 25 samalla säteilykaistalla olevien absorboivien komponenttien takia. Muiden komponenttien suora vaikutus analysoitavaan kaasuun eliminoidaan yleensä siten, että tarkasteltava säteilyn spektrikaista rajoitetaan aallonpituusalueelle, jossa vain analysoitava kaasu absorboi. Ongelmaksi jää, että muut kaasukomponentit, kuten edellä jo kerrottiin, vaikuttavat mitattavan kaasun absorptioon myös "kaukovaikutuksena",
- 30 ts. törmäyslevenemän kautta, jolloin mittauskaistan rajoittamisesta ei ole apua. Törmäyksissä molekyylin energiajakautuma on hieman muuttunut aiheuttaen absorptioviivan leviämisen. Viivan yli integroitu molekyylin absorptiokertoimen kuitenkin säilyy käytännöllisesti katsoen muuttumattomana. Ei-dispersiivisellä infrapunatekniikalla ei valitettavasti pystytä suoraan mittaamaan absorptiokertoimen, vaan mitataan infrapunasäteilyn läpäisyä valitulla koko aallonpituuskaistalla. Infrapunasäteilyn läpäisy sellaisenaan onkin yleensä parempi suure kuvaamaan absorptiota käytännön mittausjärjestelyissä, joissa käytetään kohtuullisen levyistä aallonpituuskaistaa, kuin itse
- 35

absorbanssi, joka sopii paremmin tapauksiin, joissa mitataan erittäin kapealla aallonpituuskaistalla ja joissa vielä näytetilavuus on edullisesti pieni.

Kun mitataan ei-dispersiivisesti tietyllä aallonpituuden kaistanleveydellä, tulee kokonaisläpäisy  $T_m$  olemaan integraali suodattimen spektrialueen  $\lambda_1 - \lambda_2$  yli:

$$5 \quad T_m = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \cdot T(\lambda) d\lambda$$

10 jossa  $F(\lambda)$  on suodattimen läpäisyfunktio ja  $T(\lambda)$  kaasunäytteen aallonpituudesta riippuvainen transmissio. Tavallisesti läpäisy  $T_m$  ei enää noudata Lambert-Beerin lakia, vaikka yhdellä aallonpituudella  $T(\lambda)$  näin tekeekin.

15 Tilanteessa, jossa säteily etenee pitkässä kaasunäytteisessä kanavassa,  $F(\lambda)$  kuvaa sitä tulevan säteilyn aallonpituusjakaumaa, joka osuu tarkastelun kohteena olevaan kanavan osaan. Tämän takia sekä  $F(\lambda)$  että  $T(\lambda)$  ovat myös paikan funktioita. Transmissiota on siis tarkkailtava myös paikallisesti, jotta koko mittauskanavan yli mitattu signaali  $T_m$  voidaan ymmärtää.

Tarkastellaan ensin, miten säteilyn aallonpituusjakauma vaikuttaa törmäyslevenemisestä aiheutuvan virheen suuruuteen. Itse asiassa  $T_m$ :n virheen suuruus riippuu suodattimen kaistanleveydestä eli juuri  $F(\lambda)$ :n ominaisuuksista. Mitattuna sopivan kapealla aallonpituuskaistalla, joka on samaa suuruusluokkaa kuin yksittäisen absorptioviivan leveys, törmäyslevenemän korjaustarve on hyvin pieni tai olematon. Asia ilmenee esimerkiksi EP-julkaisusta 0 405 841, jossa hiilidioksidia mitataan käyttäen kapeakaistaista hiilidioksidisäteilylähdettä. Tämä vastaa optista suodatinta, jossa on useita hiilidioksidin absorptioviivoja vastaavia läpäisykaistoja. Jos optisen suodattimen läpäisykaista taas on kapeampi kuin mitattavan absorptioviivan leveys, niin törmäyslevenemä aiheuttaa absorptioviivan pienenemistä, koska absorptioviivan huippu maldaltuu. Tällaisesta tapauksesta kerrotaan WO-julkaisussa 94/24528, jossa hapen yhtä absorptioviivaa mitataan hyvin kapeakaistaisella laserdiodilla. Tällöin Lambert-Beerin laki pätee laserin aallonpituudelle, ja pyyhkäisemällä aallonpituutta (mikä voi tapahtua esimerkiksi laserdiodin lämpötilaa muuttamalla) koko absorptioviivan yli päästään laskemaan absorbanssi koko aallonpituusalueessa, joten törmäyslevenemä ei enää vaikuta oleellisesti lopputulokseen.

Jos suodattimen läpäisykaista ulottuu useamman absorptiohuipun yli, kuten asia yleensä on hiilidioksidia mitattaessa, korjauksen tarvetta on, koska kokonaisabsorp-



tio kasvaa törmäyslevenemän kasvaessa. Tämä on yleinen tilanne käytännön mitauksissa.

- Kuten jo aiemmin mainittiin, pitoisuusmäärittäykseen vaikuttaa myös mittauskanavan pituus. Lyhyellä kanavalla korjaustarve on pienempi, kun taas pitemmällä kanavalla, jossa mitattavan kaasun absorptio on pienentänyt transmissiota oleellisesti enemmän, korjaustarve voi olla tuntuva. Potilaan hengityskaasujen hiilidioksidimitauksessa, jossa esimerkiksi anestesian aikana huomattava osa kaasuseoksesta voi olla typpioksiduulia (ilokaasua, N<sub>2</sub>O), laskettu CO<sub>2</sub>-kaasupitoisuus voi olla jopa 15 % liian korkea johtuen yllä selitetystä transmissiointegraalin aiheuttamasta virheestä.
- 10 Jos mittausjärjestelmässä lisäksi mitataan useita erilaisia kaasukomponentteja yhdessä ja samassa mittakammiossa, on kammion pituuden mitoitus aina kompromissi, jossa kärsii voimakkaimmin absorboiva kaasukomponentti, jolle kammio on siis liian pitkä. Törmäyslevenemän korjaustarve on tällaisessa tilanteessa erittäin merkittävä, varsinkin jos kaasupitoisuuksien summa on pakotettu laskennallisesti tietylle tasolle esim. 100 %:iin, jolloin yhden kaasukomponentin väärä pitoisuusmäärittäminen vaikuttaa myös muiden kaasujen määrityksiin.

- Tämän keksinnön tavoitteena on ensinnäkin saada aikaan menetelmä ja anturilaite edellä kuvatun absorptioviivojen törmäyslevenemän vaikutusten tarkaksi määrittämiseksi. Toiseksi keksinnön tavoitteena on halutun kaasukomponentin pitoisuuden tarkka mittaaminen ei-dispersiivisessä säteilyn absorptioon perustuvassa mittaussysteemissä, jossa ei ole käytettävissä muuta mittaustietoa analysoitavan kaasuseoksen kokoonpanosta tai muusta luonteesta. Kolmantena tavoitteena on saada aikaan menetelmä ja anturilaite, joka toimii laajalla mitattavan kaasukomponentin pitoisuusalueella riippumatta seoskaasun luonteesta. Neljäntenä tavoitteena on menetelmä ja anturilaite, joka toimii sekä ns. "single beam"- että "dual beam"-rakenteissa. Viidentenä tavoitteena on myös saada aikaan menettely infrapuna-absorptiomittauksissa käytetyn kaasutäytteen optisen suodattimen ja mittauskammion mitoittamiseksi sellaiseksi, että törmäyslevenemäkorjaus voidaan laskea yksikäsitteisesti. Kuudentena tavoitteena on myös saada aikaan menettely infrapuna-absorptiomittauksissa käytetyn kaasutäytteen optisen suodattimen ja mittauskammion mitoittamiseksi sellaiseksi, että halutun kaasukomponentin pitoisuus voidaan laskea tarkasti. Seitsemäntenä tavoitteena on menetelmä ja anturilaite, jossa paineen ja/tai lämpötilan vaikutuksesta syntyvät virheet ovat mahdollisimman pieniä ja helposti korjattavissa. Kahdeksantena tavoitteena on menetelmä ja anturilaite, joka soveltuu kaasuseoksessa usean eri kaasukomponentin mittaukseen ja samanaikaisesti erityisesti yhdellä tai mahdollisesti useammalla kaasukomponentilla tehtyyn törmäyslevenemän mittauk-

seen, jonka tuloksella korjataan kaasupitoisuusmäärittystä. Yhdeksäntenä tavoitteena on menetelmä ja anturilaite, jolla voi mitata tarkasti useita kaasukomponentteja yhtäaikaan samalla mittauskammiolla riippumatta kaasukomponenttien erilaisista absorptiotasoista ja siitä, että voimakkaimmin absorboivalle komponentille törmäysle-  
5 levenemän kompensointi olisi erittäin huomattava. Edelleen tavoitteena on menetelmä anturilaite, joka on yksinkertainen, luotettava ja halpa. Vielä tavoitteena on menetelmä ja anturilaite, joka soveltuu hengityskaasujen analysointiin potilasvalvontatilanteessa.

Seuraavassa keksintöä selostetaan yksityiskohtaisesti oheisiin kuvioihin viittaamalla.

10 Kuvio 1A esittää hiilidioksidin erään absorptiospektrijuovan yhden absorptioviivan suhteellista absorptiotehokkuutta logaritmisella asteikolla, ts. absorbanssia, aallonpituuden funktiona. Absorptioviivan ei-levinnyt muoto (AL) on esitetty ehjällä viivalla ja seoskaasun aiheuttaman törmäysleivenemän vaikutuksesta levinnyt muoto katkoviivalla. Absorptioviivojen pinta-ala on sama ja ne ovat ns. Lorenzin muotoa.

15 Kuvio 1B esittää hiilidioksidin kuviossa 1A näytetyn absorptioviivan käyttäytymistä transmissiomuodossa, jolloin pystyakselilla on läpäisy ja vaaka-akselilla aallonpituus. Absorptioviivan ei-levinnyt muoto on esitetty ehjällä viivalla ja seoskaasun aiheuttaman törmäysleivenemän vaikutuksesta levinnyt muoto katkoviivalla (TB).

20 Kuvio 2A esittää kaavamaisesti erään esimerkkimolekyylin infrapuna-alueella olevaa absorptiojuovaa ja sen hienorakennetta, joka muodostuu useista eri suuruisista ja eri etäisyydellä toisistaan olevista absorptioviivoista.

25 Kuviot 2B ja 2C esittävät kaavamaisesti kuvion 2A absorptiojuovaa vastaavaa säteilyn läpäisyä, jossa on nähtävissä useita kapeita säteilyn estokaistoja, jotka vastaavat kuvion 2A absorptioviivoja. Kuviossa 2B on kuvattu tyypillistä keksinnön mukaista kaasutäytteistä optista kaistanestosuodinta, joka poistaa tulevasta säteilystä keskimäärin n. 20 % eli suodattimen läpäisy on keskimäärin n. 80 % ja jonka avulla voidaan selvittää törmäysleivenemää. Kuviossa 2C taas on esitetty tyypillisen tietylle  
30 kaasukomponentille mitoitettun ja aikaisemmin kuvatun tyypillisen herkistävän kaasutäytteen kaistanestosuodattimen läpäisy, joka tässä tapauksessa on keskimäärin vain n. 45 %.

Kuviot 3A-5B esittävät erään yksinkertaisen mallin mukaan laskettuja törmäysleivenemän vaikutuksia. Kuvioissa 3A-5A on esitetty läpäisyn muutos absorptioviivan leveyden funktiona kun kuvion 1B signaalia mitataan pelkästään kapean läpäisykaistan omaavan optisen kaistanpäästösuodattimen läpi. Vastaavasti kuvioissa 3B-5B

mitataan kuvion 1B signaalia kapeakaistaisen optisen kaistanestosuodattimen läpi. Kaikissa näissä kuvioissa on läpäisy normeerattu ykköseksi ei-levinneelle absorptioviivalle. Kuvioissa 3A-3B säteilyn kokonaisläpäisy oletetussa mittauskammiossa on 78 %, kuvioissa 4A-4B 68 % ja kuvioissa 5A-5B 55 %. Vaaka-akseleilla on absorptioviivan suhteellinen puoliarvoveveys, joka on normeerattu ykköseksi leventymättömälle absorptioviivalle.

Kuvio 6A esittää kaasutäytteisen kaistanestosuodattimen tai pitkän mittauskammion läpäisseen säteilyn intensiteetin jakautuman yhden absorptioviivan kohdalla säteilyn edetessä kaistanestosuodattimessa tai mittauskammiossa, jolloin pystyakselilla on suhteellinen läpäisy, vaaka-akselilla on suhteellinen aallonpituus välillä  $-10...+10$  normeerattuna ei-levinneen absorptioviivan puoliarvovevyyteen, joksi on valittu arvo  $= 1$ . Kuvaajassa käyrien vieressä on säteilyn etenemismatkaa  $LC = 1, 2, 4$  ja  $8$  kuvaava luku, joka on todellisen etenemismatkan ja kaasupitoisuuden tulo, jolloin etäisyydellä  $LC=1$  koko tarkastellulla aallonpituusvälillä säteilystä on absorboitunut  $1/3$  ei-levinneellä absorptioviivalla.

Kuvio 6B esittää kuvion 6A läpäisykäyriä kahdella eri etäisyydellä, ts.  $LC=2$  ja  $LC=8$ , siinä tapauksessa, että absorptioviiva ei ole levinnyt (esitetty jatkuvalla viivalla, jolle absorptioviivan suhteellinen leveys  $= 1$ ) ja silloin kun viiva on leventynyt (esitetty katkoviivalla, jolle absorptioviivan suhteellinen leveys  $= 1,3$ ).

Kuvio 7 esittää läpäisseen säteilyn integroitua voimakkuutta tarkastellulla aallonpituusalueella etäisyyden funktiona kolmelle erilaiselle kaasupitoisuudelle ja kahdelle absorptioviivan leveydelle, ei-levinneelle absorptioviivalle (esitetty jatkuvalla viivalla, suhteellinen leveys  $= 1$ ) ja selvästi levinneelle absorptioviivalle (esitetty katkoviivalla, suhteellinen leveys  $= 1,3$ ).

Kuvio 8A esittää erästä tapaa muodostaa kaksi signaalia  $S1$  ja  $S2$ , jotka on mitattu mittakammion kahdella erilaisella etäisyydellä - tässä tapauksessa normeeratuilla etäisyyksillä  $S2=2$  ja  $S1=0.5$ . Vaaka-akselilla on signaali  $S2$  ja pystyakselilla mainitun kahden signaalin suhde  $S1/S2$  prosentteina tai yksinään signaali  $S1$  normeerattuna kuten edellä olevissa kuvioissa. Kuviossa vasemmalla olevalle ensimmäiselle pistejoukolla, jossa signaali  $S2$  on välillä 70-90, hiilidioksidipitoisuus on suuri, vastaten absorptioltaan noin 10 %:n pitoisuutta n. 5 mm:n pituisessa kammiossa. Seuraavalle keskimmaiselle pistejoukolla, jossa  $S2$  on välillä 100-120, hiilidioksidipitoisuus on puolet, ts. 5 %, ensimmäisen joukon pitoisuudesta ja kolmannelle oikeanpuoleiselle pistejoukolla, jossa  $S2$  on välillä 130-140, hiilidioksidipitoisuus on neljäsosa, ts. 2,5 %, ensimmäisen pistejoukon pitoisuudesta. Kullekin pitoisuudelle on

esitetty signaalit S1 ja S1/S2 pisteinä mainitussa koordinaatistossa neljälle erilaiselle suhteelliselle viivanleveysparametrille 1; 1,1; 1,2 ja 1,3. Vinoneliöt ovat signaalille S1 siten, että leventymätöntä viivaa (absorptioviivan leveys = 1) kuvaa aina joukon ylin piste (suurin läpäisy) ja seuraavat pisteet suuruusjärjestyksessä signaalin muuttumista absorptioviivan leveyden kasvaessa, jolloin alin piste vastaa voimakkaasti levinnyttä absorptioviivaa. Neliöt ovat signaalille S1/S2, jossa päinvastaisesti ylin piste vastaa voimakkaimmin levinnyttä absorptioviivaa eli pisteet, joissa on sama S2-arvo, muodostavat aina yhden tietyn tilanteen pisteparin S1 ja S1/S2.

Kuvio 8B esittää toista tapaa muodostaa kaksi signaalia S1 ja S2, jotka on mitattu mittakammion kahdella erilaisella etäisyydellä - tässä tapauksessa normeeratuilla etäisyyksillä S2=4 ja S1=2. Vaaka-akselilla on signaali S2 ja pystyakselilla mainitun kahden signaalin suhde S1/S2 (prosentteina) tai yksinään signaali S1 normeerattuna kuten edellä olevissa kuvioissa. Kuviossa vasemmalla olevalle ensimmäiselle pistejoukolle, jossa signaali S2 on välillä 40-60, hiilidioksidipitoisuus on suuri, vastaten absorptioltaan noin 10 %:n pitoisuutta n. 5 mm pituisessa kammiossa. Seuraavalle keskimmaiselle pistejoukolle, jossa S2 on välillä 70-90, hiilidioksidipitoisuus, on puolet, ts. 5 %, edellisen joukon pitoisuudesta ja oikealla olevalle kolmannelle pistejoukolle, jossa S2 on välillä 100-120, se on neljäsosa, ts. 2,5 %, ensimmäisen pistejoukon pitoisuudesta. Kullekin pitoisuudelle on esitetty signaalit S1 ja S1/S2 pisteinä mainitussa koordinaatistossa neljälle erilaiselle suhteelliselle viivanleveysparametrille 1; 1,1; 1,2 ja 1,3. Vinoneliöt ovat jälleen signaalille S1 siten, että leventymätöntä viivaa (absorptioviivan leveys = 1) kuvaa aina joukon ylin piste (suurin läpäisy) ja seuraavat pisteet suuruusjärjestyksessä signaalin muuttumista absorptioviivan leveyden kasvaessa, jolloin alin piste vastaa voimakkaasti levinnyttä absorptioviivaa. Neliöt ovat signaalille S1/S2, jossa päinvastaisesti ylin piste vastaa voimakkaimmin levinnyttä absorptioviivaa eli pisteet, joissa on sama S2-arvo, muodostavat aina yhden tietyn tilanteen pisteparin S1 ja S1/S2.

Kuvio 9A esittää keksinnön mukaisen laitteen ensimmäistä edullista toteutusmuotoa. Tässä toteutusmuodossa käytetään yhtä pitkää analysointikammiota, jossa kahdelle erilaiselle etäisyydelle sijoitetut detektorit mittaavat kyseisillä säteilyn etenemismatkoilla absorboituneita säteilyn määriä. Näin muodostetaan kaksi lineaarisesti riippumattomaa signaalia S1 ja S2, joilla on keskinäinen yhteys ja joista määritetään keksinnön mukaisesti sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri.

Kuvio 9B esittää keksinnön mukaisen laitteen toista edullista toteutusmuotoa. Tässä toteutusmuodossa käytetään yhtä pitkää analysointikammiota, jossa kolmelle erilaiselle etäisyydelle sijoitetut detektorit mittaavat kyseisillä säteilyn etenemismatkoilla

absorboituneita säteilyn määriä. Näin muodostetaan vähintään kaksi lineaarisesti riippumatonta signaalia S1 ja S2, joilla on keskinäinen yhteys, ja kolmas signaali S3 tai mitattavan kaasukomponentin konsentraation mukaan kaksi muuta lineaarisesti riippumatonta signaalia S1' ja S2', joilla on keskinäinen yhteys ja joista määritetään keksinnön mukaisesti sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri.

Kuvio 10A esittää keksinnön mukaisen laitteen kolmatta edullista toteutusmuotoa. Tässä toteutusmuodossa kaksi erilaista lineaarisesti riippumatonta signaalia S1 ja S2, joilla on keskinäinen yhteys, muodostetaan kahdella erilaisella säteilyn etenemismatkalla käyttäen yhdessä analysointikammiossa mitattavaa kaasuseosta syrjäyttävää säteilyä läpäisevää elementtiä lyhentämään ensimmäisen mittakanavan pituutta, jolloin saadaan signaali S1. Toinen signaali S2 saadaan kanavasta, jossa ei ole syrjäyttävää elementtiä. Signaaleista lasketaan keksinnön mukaisesti sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri.

Kuvio 10B esittää keksinnön mukaisen laitteen neljättä edullista toteutusmuotoa. Tässä toteutusmuodossa muodostetaan vähintään kaksi erilaista lineaarisesti riippumatonta signaalia S1 ja S2, joilla on keskinäinen yhteys, ja kolmas signaali S3 tai mitattavan kaasukomponentin konsentraation mukaan kaksi muuta lineaarisesti riippumatonta signaalia S1' ja S2', joilla on keskinäinen yhteys. Kaksi signaalia saadaan kahdella erilaisella säteilyn etenemismatkalla käyttäen yhdessä analysointikammiossa mitattavaa kaasuseosta syrjäyttävää säteilyä läpäisevää elementtiä lyhentämään ensimmäisen mittakanavan pituutta, jolloin saadaan signaali S1. Lisäksi tässä yhdessä analysointikammiossa käytetään toista mitattavaa kaasuseosta syrjäyttävää säteilyä läpäisevää elementtiä lyhentämään toisen mittakanavan pituutta, josta saadaan em. kolmas signaali S2 tai vastaavasti S1'. Kolmas signaali S3 tai vastaavasti toinen signaali S2' saadaan kanavasta, jossa ei ole syrjäyttävää elementtiä. Signaaleista lasketaan keksinnön mukaisesti sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri.

Kuviot 11A, 11B ja 11C esittävät keksinnön mukaisen laitteen viidettä ja kuudetta sekä seitsemättä sekä kahdeksatta toteutusmuotoa. Näille laitteille on ominaista, että säteilyn kulkemaa tehollista optista matkaa säädellään kiinteällä kaasutäytteisellä kaistanestosuotimella. Laitteen viidennessä (kuvio 11A ehjällä viivalla esitetyt osat), seitsemännessä (kuvio 11B) ja kahdeksannessa (kuvio 11C) toteutusmuodossa kaistanestosuodin ja mittauskammio mitoitetaan keksinnön mukaisella edullisella tavalla, jolloin muodostetaan kaksi lineaarisesti riippumatonta signaalia S1 ja S2, joilla on keskinäinen yhteys. Kuviossa 11A on myös kuvattu laitteen kuudes toteutusmuoto, jossa mainittujen osien lisäksi on toinen kaasutäytteinen kaistanestosuodin,

joka on kuvattu pisteviivalla ja jonka kautta saadaan kolmas signaali S3. Näiden avulla määritetään sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri.

- 5 Kuvio 12 esittää keksinnön mukaisen laitteen yhdeksättä toteutusmuotoa, jossa käytetään vain yhtä detektoria ja yhtä säteilylähdettä. Säteilyn mittauskammiossa kulke-  
maa tehollista matkaa säädellään pyörivään kiekkoon sijoitetuilla optisilla kaasutäy-  
teisillä kaistanestosuotimilla. Kiekon pyöriessä muodostetaan vähintään kaksi line-  
aarisesti riippumatonta signaalia S1 ja S2 jne., joilla on keskinäinen yhteys, sekä ha-  
luttaessa myös kolmas signaali S3, joista määritetään keksinnön mukaisella menetel-  
mällä CO<sub>2</sub>-pitoisuus ja törmäyslevenemää kuvaava parametri.
- 10 Jotta likimain pystyttäisiin kuvaamaan todellista kaasumittaussysteemiä optisen  
kaistanpäästösuoittimen eri leveyksillä, tarkastellaan vain yhtä erään absorptiojuo-  
van rotaatioviivan huipuista. Kuviossa 1A tällainen absorptioviiva AL on esitetty  
aallonpituuden  $\lambda$  (nm) funktiona sekä pitoisuuteen verrannollisena absorbanssina  
15  $a(\lambda)$  sekä  $a_1(\lambda)$  absorptioviivan kahdelle eri puoliarvoveydelle (ehjällä viivalla 0,1  
nm ja katkoviivalla 0,15 nm). Kuviossa 1B sama absorptioviiva AL on esitetty mit-  
taussysteemin näkemänä transmissiona  $T(\lambda)$  sekä  $T_1(\lambda)$  vastaaville kahdelle eri vii-  
van puoliarvoveydelle (ehjällä viivalla 0,1 nm ja katkoviivalla 0,15 nm). Kuten  
kuvioista 1A näkyy, absorptiohuippu alenee kun leveys kasvaa, kuitenkin niin, että  
kokonaispinta-ala säilyy muuttumattomana. Vaikka kuvioista 1B ei helposti näe, niin  
20 mittaussysteemin näkemän absorptiokaistan TB pinta-ala kasvaa kun viiva leviää.  
Absorptioviiva on kuviossa 1A mallinnettu Lorentz-muodolla. Kuvioissa 1A ja 1B  
oleva tilanne esittää absorbanssia ja säteilyn läpäisyä siinä tapauksessa, että absorp-  
tio on hyvin lievää eli tulevasta säteilystä on poistunut vain n. 5 % pääosin absorp-  
tiohuipun kohdalla.
- 25 Kuviot 2A-2C esittävät kaavamaisesti todellista tilannetta eräälle kaasumolekyylille.  
Kuviossa 2A kuvataan, miten kaasumolekyylin absorptioviivat ovat rakentuneet ab-  
sorptiojuovaksi, jossa absorptioviivat ovat erisuuruisia ja vaihtelevalla etäisyydellä  
toisistaan. Molekyylin absorptiojuova on siis kampamainen rakenne, jonka element-  
teinä ovat yksittäiset absorptioviivat. Absorptioviivojen muotoon ja keskinäiseen  
30 suuruuteen vaikuttaa erityisesti lämpötila ja myös kaasumolekyylin törmäykset kes-  
kenään. Kuviossa 2B on esitetty, miten säteily läpäisee ohuen kaasukerroksen siinä  
tilanteessa, että kaasukerroksessa on kyseisiä molekyyliä. Kaasukerros toimii opti-  
sena kaistanestosuodattimena, joka poistaa säteilyä ensin pääosin aivan absorptio-  
huippujen kohdalta ja tämän jälkeen säteilyn edetessä kaasukerroksessa myös ab-  
35 sorptioviivan sivuilta. Kuviossa 2B säteilyn lopullinen kokonaisläpäisy on n. 80 %,  
joka lisäksi keskittyy absorptioviivojen väliin. Tämä on edullinen mitoitus kaasu-

täytteiselle suodattimelle tämän keksinnön esittämässä mielessä. Kuviossa 2C on esitetty sellainen kaasutäytteisen optisen suodattimen mitoitus, joka on edullinen silloin, jos halutaan muodostaa tietty referenssi kaasumittaukselle tai että mittaus herkistetään tälle tietylle kaasumolekyylille. Kuviossa 2C infrapunasäteilyn läpäisy on n. 45 %, jolla tasolla lähes kaikki säteily on poistettu molekyylin absorptioviivan kohdalta. Tällöin mittauskammiossa oleva sama molekyyli ei enää vaimenna suodattimen läpäisyttä säteilyä. Koska tällainen säteily ei ole enää herkkä itse molekyylin pitoisuudelle, ei se myöskään ole herkkä sen absorptioviivan leveydelle. Törmäyslevenemän mittauksen kannalta on siis keksinnön mukaisesti käytettävä lievästi absorboivia kaasutäytteisiä optisia suodattimia.

Oletetaan, että pienentyneen transmission yhtä viivaa kuvassa 1B mitataan kaistanpäästösuolettimella, jonka läpäisykaista on ideaali, toisin sanoen kaistan reunat ovat jyrkkiä ja päästökaistalla, ts. mitattavan absorptioviivan kohdalla, läpäisy on 100 % ja estokaistalla, ts. päästökaistan ulkopuolella, läpäisy on 0 %. Tämä kuvaa tilannetta, jossa mittauskammiossa olevan kaasun läpäisy on muotoa 1B ja jossa läpäisyä mitataan detektorilla, jonka edessä on edellä kuvatun tyyppinen ideaalinen kaistanpäästösuolettin. Tilanne on esitetty kuvioissa 3A-5A. Vaihtoehtoisesti samaa kuvan 1B läpäisyä voidaan mitata ideaalisen kaistanestosuolettimen läpi, jossa siis estokaistalla, ts. mitattavan absorptioviivan kohdalla, läpäisy on 0 % ja päästökaistalla, ts. estokaistan ulkopuolella, läpäisy on 100 %. Tilanne on esitetty kuvioissa 3B-5B. Kuviossa 3A-5B on siten esitetty odotettavissa olevat mittaussignaalit eri suodatinsuodattimien leveyksille = 0,1; 1; 2 ja 4 sekä absorptioviivan eri leveyksille = 1; 1,1; 1,2 ja 1,3 silloin, kun mittauskammiossa säteilyn kokonaisläpäisy on 78 %, 68 % tai 55 %. Mittaussignaalit on esitetty suhteellisena läpäisynä  $T_m/T_m(1)$  eli normeerattuna läpäisyllä, joka on mitattu levenemättömällä absorptioviivalla. Vaaka-akselilla on absorptioviivan leveyttä kuvaava suhteellinen parametri. Ei-levinnee viivan puoliarvoleveydellä on mielivaltainen arvo 1. Hyvin kapean suodattimen päästö- tai estokaistanleveytenä on käytetty suhteellista arvoa 0,1 (kiinteä viiva) ja leveämpien suodattimien leveytenä arvoja 1 (kiinteä viiva), 2 ja 4 (katkoviivat). Hiilidioksidin kyseessä ollen vierekkäisten absorptioviivojen keskimääräinen etäisyys toisistaan on näissä samoissa yksiköissä 10. Käytännössä kaistanleveyttä 0,1 (vastaa todellisuudessa aallonpituuskaistaa n. 0,01 nm) vastaavaa suodatinta ei ole mahdollista rakentaa, mutta vastaava käyttäytyminen voitaisiin toteuttaa laser-tekniikoilla. Tässä käytännön tarkoituksena on havainnollistaa säteilyn periaatteellista käyttäytymistä, jos tällainen suodatin olisi olemassa.

- Kuten kuvioista 3A-5B nähdään, signaali yleensä pienenee kun absorptioviivan leveys kasvaa. Poikkeuksena on erittäin kapea kaistanpäästösuodin, jolla ainakin käytetyn absorptiomallin tapauksessa säteilyn läpäisy kasvaa viivanleveyden kasvaessa. Kaikissa kaistanestosuodattimissa signaali pienenee. Samoin huomataan, että jos
- 5 mittauskammion pituus tai sen sisältämän kaasun pitoisuus kasvaa, vaikuttaa törmäyslevenemä voimakkaammin säteilyn läpäisyyn. Pitkälle kammiolle törmäyslevenemäkorjaukset ovat siis aina suurempia kuin lyhyelle kammiolle. Tämä ja samoin korjauksen suuruusluokka on hyvässä yhteensopivuudessa kokeellisten havaintojen kanssa.
- 10 Eräs tapa absorptioviivan levenemisen aiheuttaman hiilidioksidipitoisuuden tai muun analysoitavassa kaasuseoksessa olevan kaasukomponentin määrittämisvirheen kompensoimiseksi voisi olla, että pyritään muodostamaan törmäyslevenemästä riippumaton signaali. Tämä onkin mahdollista yhdellä tietyllä mittauskammion kaasupitoisuudella eli yhdellä läpäisytasolla sekä sopivasti yhdistellen siihen erilaisia suodattimia tai mitoittamalla erikoisella tavalla detektorin absorptiokammioita. Tulok-
- 15 sena olisi kuitenkin vain osittainen ratkaisu. Tämä on todettavissa hyvin kuvioista 3A-5B, joista on nähtävissä, että törmäyslevenemän vaikutus eli tarvittava kompensointi on selvästi kaasun pitoisuudesta eli säteilyn läpäisystä riippuvainen.
- Tässä keksinnössä peruseriaatteena on, että törmäyslevenemän aiheuttamia muutoksia säteilyn läpäisyssä pidetään itse asiassa signaalina samoin kuin mitattavan
- 20 kaasun pitoisuuden aiheuttamia muutoksia. Näille muutoksille määritetään empiirisiin menetelmin matemaattinen yhteys, jossa on vähintään kaksi signaalia S1 ja S2 sekä kaksi tuntematonta muuttujaa, ts. kaasun pitoisuus C ja törmäyslevenemää kuvaava parametri T. Näin muodostettu yhtälöryhmä ratkaistaan lopuksi yksikäsitteisesti, jolloin saadaan sekä tarkka kaasupitoisuus ja törmäyslevenemä. Tässä uudessa menetelmässä ei siis pyritä löytämään mitään kompensointia tai sellaista mittausjärjestelyä, jossa törmäyslevenemä ei vaikuttaisi signaaliin. Itse asiassa edullisinta on, että törmäyslevenemä vaikuttaisi johonkin signaaliin mahdollisimman paljon.
- 25
- Kuvioista 3A-5B nähdään vielä, että kaistanestosuodattimen tapauksessa törmäyslevenemän vaikutus signaaliin on suurimmillaan, kun kaistanestosuodattimen leveys on
- 30 1-2 yksikköä eli estokaista on samaa luokkaa kuin itse absorptioviivan leveys. Tällainen kaasutäyteinen suodin poistaa suodattimeen osuvasta säteilymäärästä tyypillisesti n. 20 %, kuten tulemme myöhemmin huomaamaan.
- Niissä tunnetun tekniikan tason mukaisissa ratkaisuissa, joilla pyrittiin herkistämään
- 35 mittaus tietyille kaasukomponentille, vaaditaan kaasutäyteisen suodattimen täyttös-



teeksi edullisesti sellainen määrä, että lähes kaikki säteily tai joidenkin julkaisuiden mukaan mahdollisimman suuri osa säteilystä absorboituu suodattimessa. Näin ollen tämä keksinnön mukaisesti törmäyslevenemän mittaukseen optimoitua kaasutäytteis-  
5 tä suodatinta ei voida pitää samassa mielessä referenssinä tai mittausta herkistävänä  
komponenttina kuin olemassa olevassa tekniikan tasossa. Tekniikan tasoa kuvaavien  
julkaisujen mukaan pitää estokaistalla poistaa tyypillisesti yli 50 % kaistanestosu-  
timeen tulevasta säteilystä. Tämä tarkoittaa, että suodattimen tehollisen estokaistan  
pitää olla noin puolet vierekkäisten absorptioviivojen keskimääräisestä etäisyydestä  
eli edellä tässä selityksessä esitetyissä yksiköissä enemmän kuin 5. Törmäysleve-  
10 nän mittauksen kannalta edullisinta keksinnön mukaan on mitoittaa suodattimen  
estokaista 1-2 yksikön levyiseksi. Tämä tarkoittaa siis sitä, että suodattimen, kuten  
optisen kaasusuodattimen, estokaistan leveyden tulee olla 1-2 kertaa levenemättö-  
män absorptioviivan puoliarvoveveys.

Jotta uuden keksinnön perusteet selviäisivät vielä yksityiskohtaisemmin, tarkastel-  
15 laan uutta menetelmää toisenlaisesta näkökulmasta eli seurataan säteilyn etenemistä  
pitkässä mittauskaasulla täytetyssä putkessa. Säteilyn edetessä sen aallonpituus-  
jakauma muuttuu jatkuvasti ja eri kohdassa putkea sijaitsevat kaasumolekyylit ko-  
kevat jakaumaltaan erilaisen niitä virittävän absorptioon johtavan säteilyn. Jo aivan  
putken alkupäässä poistuvat sellaiset säteilyn aallonpituudet, joiden kohdalla on  
20 väliaineikaasun absorptioviivojen huippuja. Putken jälkipäässä on jäljellä vain sel-  
laista säteilyä, joka on aallonpituudeltaan absorptioviivojen matalilla osuuksilla. Si-  
ten putken alkupää ja loppupää ovat aivan erilaisessa asemassa ja esimerkiksi tör-  
mäyslevenemä näkyy eri tavalla riippuen siitä, missä kohtaa putkea ollaan. Tätä uu-  
siin keksinnön mukaisiin laiteratkaisuihin johtavaa käyttäytymistä havainnollistetaan  
25 vielä kuvioissa 6A, 6B ja 7.

Kuvio 6A esittää optisen kaasutäytteen kaistanestosuodattimen tai pitkän mitta-  
kammion läpäisseen intensiteetin jakauman yhden absorptioviivan kohdalla säteilyn  
edetessä kaistanestosuodattimessa tai mittauskammiossa, jolloin pystyakselilla on  
suhteellinen läpäisy ja vaaka-akselilla on suhteellinen aallonpituus normeerattuna  
30 ei-levinnee absorptioviivan leveyteen ( $= 1$ ). Käyrien vieressä on merkitty säteilyn  
etenemismatka  $LC = 1, 2, 4$  ja  $8$  normeerattuna siten, että etäisyydellä  $1$  koko tar-  
kastellulla aallonpituusvälillä säteilystä on absorboitunut  $1/3$  ei-levinneellä absorp-  
tioviivalla. Kuvion 6A mukaan etenevän säteilyn estokaistan läpäisytaasolla  $0,5$  mita-  
tut täydet viivanleveydet ovat suhteellisissa aallonpituusyksiköissä etäisyydellä  
35  $LC = 1$  n.  $5,2$ , etäisyydellä  $LC = 2$  n.  $7,5$  ja etäisyydellä  $LC = 8$  n.  $15$  yksikköä.  
Kaikki mainitut estokaistan leveydet ovat selvästi suurempia kuin yhden kaasumole-

kyylin absorptioviivan täysi leveys eli 2 yksikköä (yksikkönä puoliarvoveveys Lorenz-käyrässä = 1). Mainittakoon vielä, että jos pitkän kanavan alkupäätä käytettäisiin uuden keksinnön mielessä edullisena kaasutäytteisenä suodattimena, pitäisi suodattimen alkupään pituus määrittää pienemmäksi kuin  $LC = 1$ .

- 5 Kuvio 6B havainnollistaa viivan levenemän vaikutusta kuvion 6A mukaisiin läpäisykäyriin. Kuviossa 6B on kaksi läpäisykäyrää kahdella eri etäisyydellä ( $LC = 2$  ja  $LC = 8$ ). Käyräparin ylempi kiinteä viiva on tapaukselle, jossa absorptioviiva ei ole leventynyt (ts. suhteellinen puoliarvoveveys = 1) ja alempi katkoviiva on sellaisessa tilanteessa, että viiva on suhteellisen voimakkaasti leventynyt (suhteellinen puoliarvoveveys = 1,3). Kuvioista 6B nähdään jo aikaisemmin todettu asia, että törmäysle-
- 10 venemä vaikuttaa kaasupitoisuusmittauksen määritystarkkuuteen enemmän pitkässä mittauskammiossa.

- Kuviossa 7 on esitetty tarkastellun aallonpituusalueen yli mitattu kokonaisläpäisy putken päästä mitatun etäisyyden  $LC$  funktiona. Kuvassa on kolme käyräparia, joille
- 15 kaasupitoisuus on erilainen ja joille törmäyslevenemän  $T$  suhteelliset voimakkuudet ovat 1 (kiinteä viiva) ja 1,3 (katkoviiva). Kaikilla etäisyyksillä törmäyslevenemä lisää kaasun absorptiota. Absorption lisäys on lähes mitätöntä aivan putken alkupäässä, jossa absorption poistama säteily vastaa n. 20 % tulevasta säteilystä. Läpäiseen säteilyn spektri on tällöin kuitenkin jo voimakkaasti muuttunut.

- 20 Uuden keksinnön eräänä ajatuksena on, että käyttämällä suhteellisen pitkässä näytekammiossa ainakin kahta detektoria, jotka on sijoitettu mittaamaan läpäisyä kahdella eri pituudella näytekammion alkupäästä, saadaan kaksi lineaarisesti riippumatonta signaalia, joilla on kuitenkin keskinäinen yhteys ja joista voidaan yksikäsitteisesti
- 25 laskea sekä kaasukomponenttipitoisuus että törmäyslevenemä. Tämä on siis mahdollista, koska eri kohdissa näytekammiota kaasukomponenttimolekyylit kokevat erilaisen säteilyn aallonpituusjakauman. Jäljempänä tässä tekstissä käsitellään hiilidioksidia eräänä esimerkkinä tällaisesta kaasumolekyylistä. On ymmärrettävä, että selostettu asia koskee myös mitä tahansa muuta optisesti aktiivista kaasumolekyyliä.

- Kuviossa 8A ja 8B esitetään kahdessa eri tapauksessa näin muodostettujen signaalien käyttäytyminen. Kuvio 8A esittää siis erästä tapaa muodostaa kaksi signaalia  $S1$  ja  $S2$ , jotka on mitattu mittakammion kahdella erilaisella etäisyydellä - tässä tapauksessa normeeratuilla etäisyyksillä  $S2=2$  ja  $S1=0,5$ . Vaaka-akselilla on signaali  $S2$  ja pystyakselilla mainitun kahden signaalin suhde  $S1/S2$  (prosentteina) tai yksinään signaali  $S1$  normeerattuna kuten edellä olevissa kuvioissa. Kuviossa vasemmalla
- 35 olevalle ensimmäiselle pistejoukolle, jossa signaali  $S2$  on välillä 70-90, hiilidioksi-

dipitoisuus on suuri (vastaa absorptioltaan noin 10 %:n pitoisuutta n. 5 mm:n pituisessa kammiossa). Seuraavalle keskimmaiselle pistejoukolla, jossa S2 on välillä 100-120 hiilidioksidipitoisuus on puolet (5 %) ensimmäisen joukon pitoisuudesta ja kolmannelle oikealla olevalle pistejoukolla, jossa S2 on välillä 130-140, se on neljäsosa (2,5 %) ensimmäisen pistejoukon pitoisuudesta. Kullekin pitoisuudelle on esitetty signaalit S1 ja S1/S2 pisteinä mainitussa koordinaatistossa neljälle erilaiselle suhteelliselle viivanleveysparametrille 1; 1,1; 1,2 ja 1,3. Vinoneliöt ovat signaalille S1 siten, että leventymätön viiva (absorptioviivan puoliarvoleveys = 1) vastaa aina ylintä joukon pistettä (suurin läpäisy) ja seuraavat pisteet suuruusjärjestyksessä signaalin muuttumista absorptioviivan leveyden kasvaessa, jolloin alin piste vastaa voimakkaasti levinnyttä absorptioviivaa. Neliöt ovat signaalille S1/S2, jossa ylin piste vastaa voimakkaimmin levinnyttä absorptioviivaa eli pisteet, joissa on sama S2-arvo, muodostavat aina yhden tietyn tilanteen pisteparin S1 ja S1/S2.

Kuviosta 8A nähdään, että kumpikin erillinen signaali S1 ja S2 muuttuu voimakkaasti hiilidioksiditason muuttuessa. Lisäksi signaalien suhde S1/S2 muuttuu voimakkaasti törmäyslevenemän muuttuessa, vaikka hiilidioksiditaso pysyy vakiona. Yhdistämällä nämä kaksi signaalia saadaan yksikäsitteisesti sekä hiilidioksidipitoisuus että törmäyslevenemä. Signaalien lineaarisen riippumattomuuden voi todeta ilman pitempiä laskutoimituksia esimerkiksi siten, että hiilidioksiditasolla 10 % signaali S1 (voidaan ymmärtää primäärisenä CO<sub>2</sub>-signaalina) muuttuu 5 %, kun sen sijaan "törmäyslevenemäsignaali" S1/S2 muuttuu 10 %. Lineaarinen riippumattomuus on myös selvää teoriasta, käyttäytyväthän nämä signaalit ainakin jossakin määrin kuten Lambert-Beerin laki edellyttää. Tarkastelemalla vastaavasti tilannetta kuviosta 8B, havaitaan, että myös mittakammion geometria vaikuttaa signaalien luonteeseen ja että on olemassa tietty optimaalinen sijoittelu tietylle vaaditulle CO<sub>2</sub>-mittausalueelle, esim. 0 % - 10 % CO<sub>2</sub>. Tällä mainitulla CO<sub>2</sub>-alueella kuvion 8A sijoittelu on hieman parempi kuin kuvion 8B sijoittelu, koska kuviossa 8A molemmat signaalit S1 ja S2 ja toisaalta törmäyslevenemän aiheuttamat suhteelliset muutokset signaalien suhteessa ovat suuremmat kuin kuvassa 8B. Detektorien sijoittelulle esitetään jäljempänä keksinnön mukainen menettely.

Uusi mittausmenetelmä voidaan pukea matemaattisesti seuraavan epälineaarisen yhtälöryhmän ratkaisuksi

$$(I) \quad \begin{pmatrix} S1 \\ S2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}(S1, S2) & A_{12}(S1, S2) \\ A_{21}(S1, S2) & A_{22}(S1, S2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ dT \end{pmatrix}$$

jossa  $S_1$  ja  $S_2$  ovat mainitut kaksi signaalia eri etäisyydellä mittakammion alkupäästä ja  $C$  on hiilidioksidipitoisuus ja  $dT$  törmäyslevenemää kuvaava parametri. Yhtälöryhmä on epälineaarinen, mikä näkyy siinä, että matriisin kertoimet ovat itse signaalien funktioita tai vaihtoehtoisesti  $CO_2$ :n ja  $dT$ :n funktioita. Mainittakoon vielä, että kertoimet  $A_{ij}$  ovat mitta-geometriasta riippuvia. Yhtälöryhmä voidaan ratkaista iteratiivisesti tai hakemalla kokeellisesti sopivat kertoimet  $A_{ij}(S_1, S_2)$ , minkä jälkeen yhtälöryhmä ratkaistaan normaalisti oppikirjamenetelmin.

Tarkastelemme jatkossa uutta mitta-geometriasta ositettuna tyypillisiin menetelmävaiheisiin. Näistä vaiheista ennen analysointia toteutettavia ovat: 1) mitta-geometri-  
 10 metrian valinta ja detektorien edullinen sijoittelu mittakammioon, 2) mittauksen kalibroit-  
 vaihe käyttäen erilaisia kaasuseoksia ja erilaisia hiilidioksidipitoisuuksia, 3) kalibroit-  
 tietojen tallennusvaihe, jossa mitta-geometriaan ja valittuun epälineaarisen yhtälöryhmän matemaattiseen ratkaisumenetelmään liittyvät kertoimet tal-  
 lennetaan myöhempää käyttöä varten. Sitten seuraavat 4) varsinainen mittaus, ts.  
 15 analysointien aikana toteutettavat vaiheet, joissa ei edellytetä enää mitään tietoa käytetystä kaasuseoksesta, ja jossa muodostetaan kaksi tai useampia mittaus-signaaleja, joista on määritettävissä sekä hiilidioksidipitoisuus että törmäyslevenemää kuvaava parametri ja 5) laskentavaihe, jossa tarkka hiilidioksidipitoisuus määritetään törmäyslevenemän korjauksen kanssa. Edellä olevista viidestä menetelmävaiheesta  
 20 kalibroit-  
 vaihe ja laskentavaihe ovat sidoksissa yhtälöryhmän ratkaisuun valittuun matemaattiseen menetelmään. Keksinnön mukaiseen mitta-geometri-  
 määrittämiseen kuuluu siis ennakoita ennen varsinaisia analysointia tehtäviä vaiheita, joilla mitta-  
 järjestykseen saadaan oikeat lähtökohdat, ja analysointien aikana tehtäviä vaiheita, joilla varsinaisesta tutkittavasta kaasuseoksesta saadaan mittaustuloksia  $M$ .

25 Mitta-geometri-  
 valintaan vaikuttaa erityisesti se, millaiselle hiilidioksidipitoisuusalueelle mittaus optimoidaan ja se, kuinka suuria viivanleveyskorjauksia on odotettavissa käytännön mittaukseen liittyvillä kaasuseoksilla. Yleisesti pienelle hiilidioksidipitoisuudelle (0-10 %) valitaan pitkä kammio (5-20 mm) ja suurelle pitoisuudelle (10-100 %) lyhyt kammio (0,5-5 mm). Tavallisesti, eli silloin kun halutaan voimakas  $CO_2$ -pitoisuudesta riippuva signaali, kammion pituus määritetään  
 30 edullisesti sellaiseksi, että tarkkuutta vaativan mitta-alueen yläpäässä, esim. lääketieteellisissä hengityskaasun mittauksissa pitoisuudella n. 10 %  $CO_2$ , kauimpana valolähteestä olevan detektorin signaali eli  $S_2$  on enintään noin 60 %, edullisesti enintään noin 40 % ja tyypillisesti 5-30 % siitä, mitä se on samassa kohtaa mitta-  
 35 alueen alarajalla, ts. pitoisuudella 0 %  $CO_2$ . Absorptioviivan levenemisestä johtuva samalla  $CO_2$ -pitoisuudella, mutta kahdella eri etäisyydellä, mitattujen signaalien

- suhde on sitä suurempi mitä kauempana toisistaan detektorit ovat. Valolähdettä lähinnä oleva detektori sijoitetaan siten sellaiseen kohtaan, että tarvittava resoluutio viivanleveydelle on olemassa. Edullisesti detektori sijoitetaan siten, että CO<sub>2</sub>-mittausalueen keskellä, esim. siis pitoisuudella 5 % CO<sub>2</sub>, signaali S1 on pienentynyt
- 5 vain n. 5-50 % ja tyypillisesti 10-30 % siitä, mitä se on aivan säteilyn kulkutien alkupäässä. Tällaisella sijoittelulla signaalista S1 on poistunut vain ne aallonpituu-
- 10 det, jotka ovat aivan absorptioviivan huipun kohdalla. Tämä mahdollistaa suurimman mahdollisen resoluution viivan levenemän mittaukseen. Edellä kuvatussa kahden detektorin mittausjärjestelyssä primäärinen CO<sub>2</sub>-signaali S2 syntyy kauimpana valolähteestä olevasta detektorista ja primäärinen viivanleveysparametri saadaan
- esim. detektorien signaalien suhteesta S1/S2. Mitoittamalla mittauskanava yllä esitetyllä tavalla saadaan molemmille mittasuureille, ts. CO<sub>2</sub>-määrä ja viivanleveys, hyvä resoluutio. Tässä kappaleessa kuvattu järjestely soveltuu erityisen hyvin käytettäväksi kuvioiden 9A ja 9B sekä 10A ja 10B mukaisissa laitteissa.
- 15 Edellisessä kappaleessa kuvatulle järjestelylle vaihtoehtoisena tapana voidaan keksinnön mukaan sijoittaa detektorit siten, että toisen signaalin S2 suuruus on 50-95 % tai 105-200 % ja edullisesti 70-90 % tai 110-140 % ensimmäisen signaalin S1 suuruudesta. Tällä saavutetaan sama tulos kuin, mitä edellä on kuvattu. Tämä mitoitus soveltuu erityisen hyvin käytettäväksi kuvioiden 11A-12 mukaisissa laitteissa.
- 20 Mittausmenetelmän toisessa vaiheessa määritetään mittauksen kalibrointitiedot, joita käytetään myöhemmin tuntemattomassa kaasuseoksessa tehtävässä CO<sub>2</sub>-kaasupitoisuuden mittauksessa. Kalibrointitieto määritetään aina suhteessa valittuun laskentamenetelmään eli kalibrointimittaukset tehdään sellaisessa mittausjärjestelyssä ja sellaisella matemaattisella käsittelyllä, jota myös käytetään varsinaisessa mittauksessa.
- 25 Kaikissa tapauksissa kalibrointivaiheessa tehdään mittauksia, joissa CO<sub>2</sub>-pitoisuutta ja kaasuseosta muuttamalla etsitään signaaleille S1 ja S2 matemaattinen yhteys sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuuteen että absorptioviivan levenemiseen ilman erityistä tietoa kaasuseoksesta. Seuraavassa kappaleessa esitetään eräs edullinen tapa selvittää signaalien S1 ja S2 riippuvuudet määritettävistä suureista. Jatkossa laskentavaihe esitetään tällaisen kalibrointivaiheen mukaisesti. Uusi mittausmenetelmä ei rajoitu tässä esitetyihin kalibrointi- ja laskentavaiheisiin, vaan nämä esitetään edullisimpana esimerkkinä siitä, millaista matemaattista formalismia voidaan käyttää.
- 30

Kalibrointivaiheessa tarvittavat toimenpiteet tulevat parhaiten esiin, jos mittasignaalit S1 ja S2 kirjoitetaan ensin muotoon:

$$(II) \quad \begin{pmatrix} S1 \\ S2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11}(C, T) & B_{12}(C, T) \\ B_{21}(C, T) & B_{22}(C, T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ T \end{pmatrix},$$

jossa matriisin kertoimet  $B_{ij}$  on nyt esitetty  $CO_2$ -pitoisuuden (merkitty kirjaimella  $C$ ) ja viivanleveyden ( $T$ ) funktiona. Kirjoitetaan signaaleille  $S1$  ja  $S2$  Taylorin kehitemä eräällä tunnetulla  $CO_2$ -pitoisuudella  $C_0$  ja eräässä kaasuseoksessa (esim. tyypessä), jossa viivanleveysmuutos saavuttaa nimellisarvonsa  $T_0 = 0$  (huomattakoon, että  $T$  on tällöin viivanleveyden muutos  $dT$  suhteessa tähän kaasuseokseen, ja se voi olla muissa kaasuseoksissa sekä positiivinen että negatiivinen):

$$(III) \quad \begin{pmatrix} S1 \\ S2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S1(C_0, T_0=0) \\ S2(C_0, T_0=0) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial T} \\ \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dC \\ dT \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dC^2 \\ 2dCdT \\ dT^2 \end{pmatrix} + O(3)$$

Taylorin kehitelmässä ensimmäisenä terminä on signaalien  $S1$  ja  $S2$  arvot täsmälleen valitussa  $CO_2$ -pitoisuudessa  $C_0$  ja kaasuseoksessa  $T_0 = 0$ ; toinen termi kuvaa ensimmäisessä kertaluvussa sitä, miten signaalit  $S1$  ja  $S2$  muuttuvat, jos pitoisuutta  $C$  tai kaasuseoksen koostumusta eli viivanleveyttä  $T$  muutetaan vähän eli määrän  $dC$  ja  $dT$ . Ensimmäisen kertaluvun korjausten kerroinmatriisia nimitetään Jacobian-matriisiksi  $J$ . Kolmantena terminä on muutosten aiheuttama korjaus toisessa kertaluvussa, jne. Toisessa kertaluvussa esiintyvä kerroinmatriisi  $H$  sisältää signaalien  $S1$  ja  $S2$  toiset derivaatat, jne. Yleensä jo ensimmäisessä kertaluvussa saavutetaan riittävä määrittystarkkuus ja myöskään matemaattisten menetelmien kannalta ei ole tarpeen käsitellä toisen kertaluvun muutoksia. Signaalien derivaattoja kuvaavaa matriisia  $J$  käytetään yleisesti iteratiivisissa laskentamenetelmissä. Uuden mittausmenetelmän kalibrointivaihe voidaan perustaa tämän Jacobian-matriisin määrittämiseen, koska viivan levenemisen aiheuttama korjaus  $CO_2$ -pitoisuuteen on aina riittävän pieni ( $N_2O$ -seoksessakin tyypillisesti alle 10 % korjaamattomasta  $CO_2$ -pitoisuudesta).

Jacobian matriisin määrittäminen ja koko kalibrointivaihe tehdään seuraavasti:

1) Mitataan signaalit  $S1$  ja  $S2$  hiilidioksidin, tai yleisesti näytekaasun  $Gt$ , koko mittausalueella eli 0-10 % käyttäen valittua nimellistä kaasuseosta (esim.  $CO_2$  tyypikaasussa). Näin saamme  $S1 = S1(C, T = 0)$  ja  $S2 = S2(C, T = 0)$ .

2) Lasketaan näistä käyristä signaalien derivaatat

$$\frac{\partial S_1(C, T_0)}{\partial C} \quad \frac{\partial S_2(C, T_0)}{\partial C}$$

$CO_2$ -pitoisuuden suhteen. Derivaatat lasketaan pisteessä  $(C, T_0)$ .

3) Valitaan koko CO<sub>2</sub>-pitoisuusalueesta edullisesti 3-5 pitoisuustasoa (C<sub>1</sub>), joilla taustakaasuseosta muuttamalla muutetaan törmäyslevenemää määrällä dT. Nämä tasot voivat olla esim. 2,5 %, 5 %, 7,5 % ja 10 % CO<sub>2</sub>. Erilaiset törmäyslevenemä-

5 Huomautettakoon tässä yhteydessä, että sekoituskaasun valinnalla ei ole merkitystä, koska mittausjärjestely on valittu sellaiseksi, että kaasu vaikuttaa mittaussignaaliin vain törmäyslevenemän kautta ja uusi keksinnön mukainen mittausmenetelmä ei välitä siitä, millä tavalla CO<sub>2</sub>-molekyylin absorptioviivan leveneminen on itse asia-

10 siinä, mikä viivanlevenemisen on aiheuttanut.

4) Määritetään edellisen vaiheen (3) mittauksista derivaatat

$$\frac{\partial S_1(C_1, T)}{\partial T} \quad \frac{\partial S_2(C_1, T)}{\partial T}$$

Nämä lasketaan siis pisteissä (C<sub>1</sub>, T<sub>0</sub>).

5) Haluttaessa maksimaalista määrittystarkkuutta voidaan käyttää useampia CO<sub>2</sub>-

15 tasoja tai tasojen väliset arvot voidaan interpoloida muihin kuin kalibroinnissa käytettyihin CO<sub>2</sub>-pitoisuuksiin.

Havainnollistamme vielä kalibroitimenettelyä kuvion 7 avulla. Tässä oleva kuvaaja, jonka vaaka-akselilla on normeerattu etäisyys eli etäisyys valolähteestä tietyllä CO<sub>2</sub>-pitoisuudella, on sama kuin signaalin S<sub>i</sub> vaimeneminen pitoisuuden C funktiona, kun detektorin paikka (i = 1,2) pidetään vakiona. Kuvaajan derivaatista saadaan

20 siis kalibroitivaiheessa 2 tarvittavat derivaatat. Toisaalta tarkastelemalla, miten signaali muuttuu (vastaten transmissioakselin suuntaa) silloin, kun normeerattu etäisyys ja CO<sub>2</sub>-pitoisuus on vakio C<sub>1</sub> (LC = vakio) ja viivanleveys T muuttuu, saadaan kalibroitivaiheessa 4 tarvittavat derivaatat. Kalibroinnissa siis mitataan kuvion 7

25 informaatio kahdelle eri etäisyydelle LC asetetulle detektorille ja näistä lasketaan tarvittava Jacobian-matriisi CO<sub>2</sub>-pitoisuuden funktiona nimelliselle kaasuseokselle, jossa on normeerattu T=0.

Edellä mainittiin, että on edullista käyttää S<sub>1</sub> signaalin sijasta signaalien S<sub>2</sub> ja S<sub>1</sub> suhdetta S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>. Kalibroitimenettely on tälle valinnalle samanlainen ja käsittää vai-

30 heet 1-5 sillä erotuksella, että S<sub>1</sub> on korvattu signaalilla S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub> (Taylorin kehittelmä tehdään siis tässä tapauksessa signaalille S<sub>2</sub> ja suhteelle S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>). Tämän valinnan Jacobian-matriisi voidaan määrittää esim. kuvioiden 8A ja 8B tapaisten kokeellisten mittaustietojen perusteella.

Seuraavassa uuden mittausmenetelmän mukaisessa vaiheessa (= kalibrointitietojen tallennus) tallennetaan saatu kalibrointitieto esim. muistivälineeseen, josta se on siirrettävissä mittalaitteeseen käytettäväksi mittausmenetelmän laskentavaiheessa. Tallennusvälineessä oleva kalibrointitieto voi edullisessa tapauksessa sisältää esim. signaalien S2 ja S1/S2 käyttäytymisen nimellisessä kaasuseoksessa (jossa on normeerattu  $T=0$ )  $\text{CO}_2$ -pitoisuuden C funktiona ja lisäksi kalibrointiin liittyvän Jacobian-matriisin J tai edullisimmin J:n käänteismatriisin  $J^{-1}$ . Tallennusvälineessä voi olla myös muuta mittaukseen liittyvää kalibrointi- ja muuta tietoa kuten lämpötilan tai ulkoisen paineen muutosten aiheuttamia korjauksia, anturin tunnistustietoa jne.

Uuden menetelmän mittausvaiheessa, ts. kalibroinnin jälkeisen varsinaisen mittauksen tai analysoinnin aikana, johdetaan ensin tuntematon kaasuseos mittakammioon kammion tuloputkesta esim. jatkuvan pumppauksen avulla, jolloin kaasuseos poistuu jatkuvana virtauksena ulostuloputken kautta. Mittakammion läpi valaistaan valolähteellä, ja detektoreilla mitataan signaalit S1 ja S2. Signaalien nollassot eli signaalit siinä tapauksessa, että mittakammioon johdetaan ilmaa tai muuta neutraalia kaasuseosta, voidaan määrittää omana mittausvaiheena. Varsinaiset mittausvaiheen aikaiset signaalit normeerataan nollassignaaleihin. Nollaus voidaan tehdä tietyn säännöllisen mikroprosessorin ohjaaman ajoituksen mukaan. Mittaustapahtumaa kuvataan yksityiskohtaisemmin myöhemmin, jolloin esitellään keksinnön edullisia suoritusmuotoja.

Viimeisenä vaiheena uudessa keksinnössä on laskentavaihe, jossa tehdään varsinaisen  $\text{CO}_2$ -pitoisuuden C ja törmäyslevenemän T määrittäminen valitulla matemaattisella menetelmällä. Kuten edellä esitettiin, matemaattisen menetelmän valinta on sidoksissa valittuun kalibrointitapaan. Tässä yhteydessä esitetään edullisena ratkaisuna kaksi matemaattista menetelmää, jotka käyttävät edellä kuvattua Jacobian-matriisia J. Myös muita matemaattisia menetelmiä voidaan käyttää. Edullisessa uuden menetelmän mukaisessa laskentavaiheessa matemaattisia menetelmiä sovelletaan signaaleille S2 ja S1/S2 pitoisuusmittaustuloksen M saamiseksi.

Jos odotettavissa oleva törmäyslevenemän aiheuttama korjaus on pieni (esim. mitataan hiilidioksidia typen ja hapen seoksessa), voidaan signaalien Taylorin kehittämästä yksinkertaisesti ratkaista hiilidioksidipitoisuuteen tarvittava korjaus  $dC$  ( $C=C_0+dC$ ) ja törmäyslevenemä  $dT$  ( $T=T_0+dT=dT$ ). Kehitelmästä (I) saadaan ensimmäisessä kertaluvussa:



$$(IV) \begin{pmatrix} dC \\ dT \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial T} \\ \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial T} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} S_1 - S_1(C_0, T_0) \\ S_2 - S_2(C_0, T_0) \end{pmatrix},$$

jossa  $\begin{pmatrix} \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_1(C_0, T_0)}{\partial T} \\ \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial C} & \frac{\partial S_2(C_0, T_0)}{\partial T} \end{pmatrix}^{-1}$  on Jacobian-matriisin käänteismatriisi määritettynä kaasuseoksessa,

jossa  $T = 0$  ja  $C = C_0$  ja  $C_0$  on laskettu esim. signaalista  $S_1$ , jolloin  $S_1 = S_1(C_0, T=0)$  ja  $S_2(C_0, T=0)$  on määritetty kalibrointitietojen perusteella nimellisessä kaasuseoksessa.  $S_1$  ja  $S_2$  ovat mitattuja signaaleja tuntemattomassa kaasuseoksessa. Tämä menetelmä on yksinkertainen ja se siis määrittää ensin yksin signaalista  $S_1$  tai  $S_2$  lasketun arvion  $CO_2$ -pitoisuudesta ja korjaa sitten tätä tulosta toisen signaalin  $S_2$  tai  $S_1$  ja Jacobian matriisin avulla.

Jos törmäyslevenemä on suuri, ei edellä esitetty yksinkertainen laskenta anna riittävän tarkkaa tulosta. Tällöin voidaan käyttää iteratiivisia menetelmiä esim. ns. Newtonin menetelmää, jonka yksityiskohtainen kuvaus löytyy matemaattisten menetelmien oppikirjoista. Newtonin menetelmä on lyhyesti ja yksinkertaisesti esitettynä edellisen (Taylorin sarjakehitelmä) menetelmän jatkamista siten, että korjauksia  $dC$  ja  $dT$  tarkennetaan jatkuvasti toistamalla iteratiivisesti edellä esitettyä prosessia. Saaduilla kierroksen 1 alustavilla korjauksilla  $dC(1)$  ja  $dT(1)$  lasketaan uudet argumentit eli  $C(2)=C_0+dC(1)$ ,  $T(2)=dT(1)$ . Näillä argumenttien arvoilla määritetään uudet arviot signaalille  $S_1(n=2)=S_1(C(2), T(2))$  ja  $S_2(n=2)=S_2(C(2), T(2))$ , edelleen määritetään poikkeamat  $S_1-S_1(n=2)$  ja  $S_2-S_2(n=2)$ , joista lasketaan uudet korjaukset  $dC(3)$  ja  $dT(3)$ , jne. Menetelmässä  $n$  symboloi iteraatiokierroksia. Näin jatketaan kunnes saavutetaan riittävä ennalta määrätty tarkkuus ja lopullinen kaasukomponentin, kuten hiilidioksidin pitoisuus  $C_f$  pitoisuusmittaustuloksena  $M$ .

Edellä kuvatun törmäyslevenemän mittauksen lisäksi voidaan mitata myös lisäsignaali, ts. kolmas signaali  $S_3$  edellä kuvatun ja sinänsä tunnetun kaistanestosuodattimen läpi. Tämä kolmas signaali siis saadaan säteestä, joka on kulkenut mittauskamion ja optisen kaistanpäästösuodattimen sekä optisen kaistanestosuodattimen, kuten kaasusuodattimen, läpi. Tässä tapauksessa kaistanestosuodattimen läpäisy on oleellisesti pienempi kuin edellä kuvatun toisen signaalin  $S_2$  saamiseksi tarkoitetun suodattimen läpäisy. Muutoin suodattimet ovat samaa tyyppiä, ts. ne sisältävät sitä kaasukomponenttia tai sen kaasukomponentin seosta, jonka pitoisuutta on varsinaisen mittauksen aikana tarkoitus määrittää. Signaalia  $S_3$  varten mittauspituus  $LC$  on suurempi tai kaasukomponentin konsentraatio on suurempi. Tässä tapauksessa mit-

tausmenetelmä voidaan pukea matemaattisesti seuraavan epälineaarisen yhtälöryhmän ratkaisuksi.

$$(V) \quad \begin{pmatrix} S1 \\ S2 \\ S3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}(S1, S2, S3)A_{12}(S1, S2, S3) \\ A_{21}(S1, S2, S3)A_{22}(S1, S2, S3) \\ A_{31}(S1, S2, S3)A_{32}(S1, S2, S3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ dT \end{pmatrix}$$

Tämä yhtälöryhmä ratkaistaan analogisesti edellä kuvatun yksinkertaisemman matriisin ratkaisun kanssa. Koska yhtälöryhmä on symmetrinen kaikkien muuttujien suhteen, on itse asiassa aivan sama, mitä mittauskammion läpi mennyttä sädettä, joka on antanut jonkin signaalin, pidetään minäkin signaalit S1 tai S2 tai vastavasti signaalit S1 tai S2 tai S3 tuottavana säteenä. Selkeyden vuoksi tässä hakemuksessa kuitenkin signaalia S1 käytetään kuvaamaan pienintä absorptiota vastaavana ja signaalia S2 suurempaa absorptiota vastaavana ja signaalia S3 suurinta absorptiota vastaavana.

Erityisesti edellä kuvatun kolmen signaalin S1, S2, S3 tapauksessa on etuna se, että tarvittaessa mittausanturia, josta nämä signaalit saadaan, voidaan käyttää esimerkiksi laajalla mitattavan kaasukomponentin, kuten CO<sub>2</sub>:n, pitoisuuden alueella ottamalla laskentaan mukaan ainoastaan kaksi näistä kolmesta signaalista. Jos esim. hiilidioksidin konsentraatio on suuri, käytetään lähinnä säteilylähdettä saatavia signaaleja S1 ja S2 ja mahdollisesti edellä olevan mukaisesti tarvittaessa signaalia S3 poistamaan muista häiriötekijöistä kuin törmäyslevenemästä aiheutuvia virheitä. Tällöin absorptiopituus LC saadaan ainakin lähelle optimia, kuten edellä on kuvattu. Jos taas esim. hiilidioksidin pitoisuus on pieni, voidaan käyttää kauimpana säteilylähteestä saatavia signaaleita S2 ja S3 edellä laskennan yhteydessä kuvattuja signaaleita vastaavina signaaleina S1' ja S2'. Tällöin myös absorptiopituus LC saadaan ainakin lähelle optimia, kuten edellä on kuvattu.

Olemme edellä kuvanneet keksinnön mukaisen uuden menetelmän. Anturisovellutukset, jotka liittyvät uuden keksinnön piiriin, eivät rajoitu vain yhden pitkän analyysikammion käyttöön tai yhteen rinnakkaiset kanavat sisältävään analyysikammioon, vaikkakin ne ovat edullisia. Tarkastelemme seuraavaksi keksinnön periaatteiden mukaisia erilaisia anturirakenteita. Näiden yhteydessä on huomioitava, että niistä käytetty määrittely "absorptiopituus" L1, L2, L3 tarkoittaa fyysistä eli mekaanista pituutta, joka on eri asia kuin edellä tässä selityksessä käytetty etäisyys LC, joka on mekaanisen absorptiopituuden ja konsentraation tulo.

Kuviot 9A ja 9B esittävät tyypillisintä ja edullisinta keksinnön mukaista anturilaiteratkaisua. Tässä rakenteessa mitattava kaasuseos tuodaan pitkään analysointikammioon 13a näytekaasun tuloputkesta 6 ja johdetaan ulos lähtöputkesta 7. Mittausjärjestelyssä on kaksi detektoria 10 ja 14, jotka muodostavat sähköisen signaalin S1 ja S2 kahteen erilliseen mittakanavaan 1 ja 2, joista toinen mittaa säteilylähteen 4 signaalia pitkältä etäisyydeltä analyysikammion 13a päästä, ja ensimmäinen kammioon sisälle asetetun ja osittain säteilyä 15 sivulle poikkeuttavan elementin esim. puoliläpäisevän peilin 56 kautta. Poikkeuttava elementti 56 on asetettu siten, että säteily kulkee eri pituisen matkan näytekaasuseoksessa ennen saapumista detektoreille 10 ja 14 sopivan optisen kaistanpäästösuotimen 9 läpi. Siten detektorille 10 johtavan mitauskammion mekaaninen absorptiopituus L1 on pienempi kuin analyysikammion 13a loppuosan absorptiopituuden L2 aiheuttama tehollinen kokonaisabsorptiopituus L1+L2 toiselle detektorille. Molemmissa absorptiopituuksissa L1 ja L2 on samaa kaasuseosta GG, joka on sitä kaasuseosta, josta halutaan tietyn kaasukomponentin Gm pitoisuus mitata. Edullisesti poikkeuttava elementti sijoitetaan menetelmäsosassa kuvatulla tavalla, jolloin näytekammio 5 signaalille S2 muodostuu analyysikammion säteilylähteestä 4 poispäin olevan pään 8 ja poikkeuttavan elementin 56 väliin. Poikkeuttavan elementin 56 ja analyysikammion säteilylähteen 4 puoleisen pään 8 välinen absorptiopituus L1 muodostaa signaalille S2 optisen kaasusuodattimen 11, jolla on keksinnön mukaiset ominaisuudet. Optisten kaistanpäästösuodattimien 9a ja 9b läpäisykaistat sijaitsevat mitattavan kaasun absorptiojuovan kohdalla siten, että muut kaasuseoksen kaasut eivät tällä alueella absorboi ainakaan haitallisessa määrin. Jos kyseessä on hiilidioksidi, tämän alueen keskikohta on aallonpituudessa 4,26 mm ja puoliarvoveveys noin 100 nm. Tälle alueelle mahtuu, kuten edellä selitettiin, n. 80 kapeaa absorptioviivaa. Kammion molempiin päihin 8 ja detektorin 10 optiselle reitille kammion seinämään on kiinnitetty säteilyä läpäisevät ikkunat. Säteilylähte 4 on yhteinen molemmille mittauskanaville S1 ja S2, jotta vaihtelut säteilyssä olisivat samat molemmissa kanavissa.

Kuvion 9B anturiratkaisussa on lisäksi toinen poikkeuttava elementti 57, joka poikkeuttaa ensimmäisen absorptiopituuden L1 perässä olevan mekaanisen toisen absorptiopituuden L2 jälkeen säteen 15 osan sivulle detektoriin 14 toisen signaalin S2 saamiseksi. Toisen poikkeuttavan elementin 57 perässä analysointikammiossa 13a on vielä mekaaninen kolmas absorptiopituus L3 ja sen perässä detektori 16, johon säde osuu optisen kaistanpäästösuodattimen 9c kautta. Tämä kolmas absorptiopituus muodostaa näytekammion 5 signaalille S3 ja toisaalta toinen absorptiopituus L2 muodostaa toisen optisen kaasusuodattimen 21, joka on sarjassa ensimmäisen optisen kaasusuodattimen 11 kanssa. Toisella kaasusuodattimella 21 voi olla edellä

kuvatut keksinnön mukaiset ominaisuudet ja/tai sinänsä tunnetun kaistanestosuodat-  
timen ominaisuudet tai jotain tältä väliltä. Käytetty kaistanpäästösuodatin 9c on aal-  
lonpituuden läpäisyjakautumaltaan samaa tyyppiä kuin edellä selostetut suodattimet  
9a ja 9b. Detektori 16 on kytketty kolmanteen kanavaan 3 ja siitä saadaan kolmas  
5 signaali S3. Molemmat tässä kuvatut poikkeuttavat elementit 56 ja/tai 57 voivat olla  
puoliläpäiseviä peilejä, jolloin osa niihin tulevasta säteestä 15 heijastuu ulos analy-  
sointikammioista ja osa jatkaa matkaansa analysointikammiossa. Voidaan myös käyt-  
tää heijastavalta pinta-alaltaan niin pieniä peilejä, että osa säteestä ohittaa peilipin-  
nan. Tämä voidaan tehdä esim. juovallisesti peilitetyillä pinnoilla, jolloin elemen-  
10 teissä 56 ja 57 juovat voivat olla ristikkäisiä ja esim. kohtisuorassa toistensa suh-  
teen. Peilipinnan alustan on tietenkin oltava käytettyä säteilyä läpäisevää. Kuvioiden  
9A ja 9B anturiratkaisuissa mittauskammio 5, ensimmäinen optinen kaasusuodatin  
11 ja mahdollinen toinen optinen kaasusuodatin 21 ovat virtausyhteydessä keske-  
nään, jolloin sama analysoitava kaasuseos GG virtaa niissä kaikissa.

15 Kuvion 9A ja 9B anturiratkaisuissa detektoreille osuvan säteilyn optiset reitit ja  
niiden pituudet mitoitetaan aikaisemmin tässä selityksessä kuvatulla keksinnön me-  
netelmän mukaisella tavalla. Jos mittakammion sisältämä CO<sub>2</sub>-pitoisuus on pieni,  
mitataan primäärinen CO<sub>2</sub>-signaali S2 pitkää optista reittiä pitkin eli detektorilla 14.  
Kun CO<sub>2</sub>-pitoisuus on suuri eli lähellä koko mitta-alueen suurinta arvoa, voidaan  
20 primäärisenä mittasignaalinä S1 käyttää detektorin 10 mittaamaa säteilyä. Toista  
signaalia S1 ja vastaavasti S2 käytetään törmäyslevenemää kuvaavan suureen muo-  
dostamiseen, kuten on esitetty keksinnön menetelmäosassa. Siinä tapauksessa, että  
anturissa on kuvion 9B mukaisesti kolme detektoria 10, 14 ja 16, voidaan kaasu-  
komponentin pitoisuusmäärittämisessä käyttää näitä kaikkia, jolloin käytettävissä on  
25 kolme erilaista signaalia S1, S2 ja S3. Kolmannella signaalilla voidaan korjata muita  
virhelähteitä kuin törmäyslevenemästä johtuvia. Riippuen mitattavan kaasukompo-  
nentin, kuten hiilidioksidin, pitoisuudesta suhteessa analysointikammion kokoon ja  
kalibrointipitoisuuksiin voidaan myös käyttää mitä tahansa kahta signaalia näistä  
kolmesta. Jos esim. CO<sub>2</sub>-pitoisuus on pieni, voidaan primäärisenä signaalina pitää  
30 detektorista 14 saatua signaalia S2 (=S1') ja törmäyslevenemä laskea esim. detekto-  
rista 16 saadulla signaalilla S3 (=S2'), kuten on selostettu. Kun CO<sub>2</sub>-pitoisuus on  
suuri eli lähellä koko mitta-alueen suurinta arvoa, voidaan primäärisenä mittasignaali-  
na S1 käyttää detektorin 10 mittaamaa säteilyä ja törmäyslevenemä määrittää  
detektorista 14 saadusta toisesta signaalista S2. Äärimmäisen pienellä CO<sub>2</sub>-pitoi-  
suudella voidaan taas käyttää detektorista 16 saatua signaalia S3 primäärisenä  
35 signaalina S1'. Mikä tahansa muukin yhdistelmä saattaa olla käyttökelpoinen.

Kuviossa 10A esitetään toinen periaatteellinen tapa muodostaa kaksi eripituista optista reittiä yhteen yhtenäiseen analysointikammioon 13b. Tässä tapauksessa kanavan 1 (S1) mekaaniseksi absorptiopituudeksi on muodostettu pituus L1 lyhentämällä kammion pituutta Lx syrjäyttävällä elimellä 54, joka on asetettu mittakammioon tähän kanavaan osuvan säteilyn tielle. Syrjäyttävä elin on materiaalia, joka läpäisee käytettyjä aallonpituuksia mahdollisimman hyvin ja mieluummin ilman vaikutuksia säteilyspektrin intensiteettijakautumaan. Tämä elin voi olla esim. safiiri- tai CaF<sub>2</sub>-tanko tai muu sellainen materiaali, joka läpäisee säteilyä hyvin, hiilidioksidin tapauksessa 4,3 μm alueella. Optista reittiä lyhentävä elin voi olla myös esim. ilmalla täytetty kammio, jossa on optisesti läpäisevät ikkunat. Syrjäyttävä elin 54 saa siten aikaan analysointikammioon absorptiopituuden L1 ja mittauskammion 5. Tässä tapauksessa syrjäyttävän elimen pituutta vastaava analysointikammion osapituus L2 saa aikaan yhdessä mittauskammion pituuden kanssa toisen absorptiopituuden L1+L2. Ensimmäisen absorptiopituuden L1 mittainen osuus kanavalle 2 muodostaa optisen kaasusuodattimen 11 signaalille S2. Mittauskammion 5 ja syrjäytyselimen 54 läpäissyt säde 15 kulkee vielä optisen kaistanpäästösuodattimen 9a läpi ja edelleen detektorille 10 ja kaasusuodattimen 11 läpäissyt säde 15 kulkee vielä optisen kaistanpäästösuodattimen 9b läpi ja edelleen detektorille 14. Ensimmäiseltä detektorilta 10 saadaan ensimmäinen signaali S1 ja toiselta detektorilta 14 toinen signaali S2. Analysointikammion pituus Lx ja syrjäytyselimen pituus L1 on järjestetty sellaisiksi, että kaasusuodattimella 11 on keksinnön mukaiset ominaisuudet. Tässä tapauksessa optinen kaistanpäästösuodatin voi myös koostua paitsi kahdesta erillisestä samanlaisesta suodattimesta, kuten kuviossa, myös yhdestä suodattimesta, joka läpi molempiin kanaviin 1 ja 2 kuuluvat säteet kulkevat. Edullisesti optisen kaistanpäästösuodattimen läpäisykaista on täsmälleen sama molemmissa optisissa reiteissä ja lisäksi sen kaista on valittu siten, että mittauksia häiritsevät muut kaasut eivät suoraan vaikuta kaasukomponentin, kuten hiilidioksidin, mittaukseen.

Kuviossa 10B on kuvattu muunnos kuvion 10A toteutusmuodosta. Tässä ratkaisussa analysointikammio 13b sisältää myös toisen syrjäytyselimen 55, jonka avulla kammioon on saatu myös kolmas absorptiopituus L1+L2+L3 pienentämällä koko kammion pituutta Lx toista syrjäytyselintä vastaavalla pituudella L3. Tämän kolmannen absorptiopituuden läpäissyttä säteilyä 15, joka vielä menee kolmannen optisen kaistanpäästösuodattimen 9c läpi, otetaan vastaan kolmannella detektorilla 16, jolloin kolmanteen kanavaan 3 saadaan kolmas signaali S3. Tämä kolmas absorptiopituus muodostaa mittauskammion 5 ja toinen absorptiopituus L2 optisen kaasusuodattimen 21 ja ensimmäinen absorptiopituus L1 optisen kaasusuodattimen 11 signaalille S3. Kaasusuodattimilla 11 ja 21 on edellä kuvatut keksinnön mukaiset ominaisuudet

ja/tai sinänsä tunnetun kaistanestosuodattimen ominaisuudet. Käytetty kaistanpäästösuodatin 9c on aallonpituuden läpäisyjakautumaltaan samaa tyyppiä kuin edellä selostetut suodattimet 9a ja 9b ja voi olla saman suodattimen jokin kohta, kuten kuvion 10A kohdalta on selostettu.

- 5 Kuvioiden 9B ja 10B tapauksissa ovat myöskin mittauskammio 5, ensimmäinen optinen kaasusuodatin 11 ja mahdollinen toinen optinen kaasusuodatin 21 virtausyhteydessä keskenään, jolloin sama analysoitava kaasuseos GG virtaa niissä kaikissa. Mitattava kaasukomponentti tulee analysointikammioon 13b virtausyhteen 6 kautta ja poistuu virtausyhteen 7 kautta. Näissäkin toteutusmuodoissa voidaan mitat-
- 10 tavan kaasukomponentin, kuten CO<sub>2</sub>:n, pitoisuuden mukaan käyttää kaikkia kolmea signaalia S1, S2, S3 tai mitä tahansa kahta niistä aivan, kuten kuvioiden 9A ja 10A toteutusmuotojen kohdalla on selostettu. Näistä voidaan muodostaa vastaavat signaalit S1' ja S2'. Tämä mahdollisuus johtaa kuvioiden 9B ja 10B toteutusmuotojen kohdalta siihen, että aikaisemmin todetut signaalien suhteet pätevät käytettiinpä
- 15 sitten mitä signaaleista tahansa, ts. pitoisuuden yläpäässä kauimpana valolähteestä olevan detektorin signaali S2 tai S3 on enintään noin 60 %, edullisesti enintään noin 40 % ja tyypillisesti 5 % - 30 % siitä, mitä se on samassa paikassa pitoisuusalueen alarajalla ja samalla säteilylähdettä lähinnä oleva detektori on paikassa, jossa pitoisuusalueen keskellä signaali S1 on 95 % - 50 % ja tyypillisesti 90 % - 70 % siitä,
- 20 mitä se on aivan säteilyreitän alkupäässä lähellä säteilylähdettä 4.

- Kuvioiden 9A-10B esittämille anturiratkaisuille on siis ominaista, että molemmat detektorit 10 ja 14 tai kaikki detektorit 10, 14, 16 mittaavat saman näytekaasuseoksen läpi eri etäisyyksiltä. Tässä yhteydessä esitettiin kaksi erilaista tapaa muuttaa säteilyn näytekaasuseoksessa kulkemaa matkaa. Keksintö ei tätäkään periaatetta
- 25 soveltaen ole rajoitettu näihin ratkaisuihin, vaan pitää sisällään myös muita tapoja, joilla päästään kahteen tai useampaan erilaiseen absorptiopituuteen. Eräs tällainen tapa olisi ohjata säteily kulkemaan analyysikammion läpi peilipintojen avulla useita kertoja, jolloin saadaan esim. signaali S2, ja siten, että säteily kulkee esim. vain ker-
- 30 ran analyysikammion läpi, jolloin saadaan signaali S1. Muu suurempi lukumäärä kulkukertoja analyysikammion läpi voisi sitten saada aikaan signaalin S3. Säteilyn kulkukertojen lukumäärä analyysikammion läpi signaaleita S2 ja S3 varten voisi olla kahdesta viiteen kertaan ja esim. likipitäen samaa optista reittiä. Näillä toteutusmuodoilla, joissa eri signaalit S1, S2 ja mahdollisesti S3 otetaan säteestä, joka on kulkenut eri absorptiopituudet ja siten myös eri etäisyydet LC nimenomaan näytekaasussa
- 35 GG (jolloin siis optiset kaasusuodattimet 11 ja 21 ovat tutkittavan kaasuseoksen täyttämiä), on erityisenä etuna se, että kaikki kaasut, joiden läpi mittauksessa käy-

tyt säteet 15 kulkevat, ovat tarkasti samassa lämpötilassa ja paineessa. Tällöin vältetään mittausvirheitä, jotka muutoin olisi oikaistava eri toimenpiteillä.

Kuvioissa 11A, 11B ja 11C on kolme erilaista keksinnön piiriin kuuluvaa anturilaiteratkaisua. Sinänsä tavanomaiseen tapaan menee säteilylähteestä 4 säteilyä 15 mit-  
5 ttauskammion 5 läpi ja edelleen optisen kaistanpäästösuodattimen 9a kautta detektorille 10, josta saadaan ensimmäinen signaali S1. Tutkittava kaasuseos tulee virtausyhteen 6 kautta pelkästään mittauskammioon 5 ja poistuu sieltä virtausyhteen 7 läpi. Näissä mittausjärjestelyissä on lisäksi suljettu, ts. muuttumaton optinen kaasusuodatin 11, jossa mitattavan kaasukomponentin  $G_m$  määrä on ennalta asetettu keksinnön  
10 mukaiseksi joko sen paineella P2 ja/tai absorptiopituudella L2 tai vaihtoehtoisesti kaasukomponentin seoksella  $G_{m1}$  ja sen paineella P2 ja/tai absorptiopituudella L2 ja/tai konsentraatiolla C2. Tämä kammio asetetaan vain toiselle säteilyn optiselle toisen kaistanpäästösuodattimen 9b kautta kulkevalle reitille, josta detektorilla 14 muodostetaan toinen signaali S2. Kammion kaasun paine voi tarpeen mukaan olla  
15 muu kuin normaalipaine ja kaasu voi myös olla mitattavaa kaasutyyppiä sisältävä seoskaasu. Kaasusäiliö 11 toimii optisena suodattimena, joka suodattaa säiliössä olevan kaasun absorptioviivojen huippujen kohdalla säteilyä keksinnön mukaisen määrän. Kuvioiden 11A-12 toteutusmuodoille on ominaista, että toisen signaalin S2 suuruudeksi määritetään 50 % - 95 % ja edullisesti 70 % - 90 % ensimmäisestä  
20 signaalista S1 tai vaihtoehtoisesti ensimmäisen signaalin S1 suuruudeksi määritetään 200 % - 105 % ja edullisesti 140 % - 110 % toisesta signaalista S2. Kaasusuodattimen 11 läpäisee absorptioviivojen huippujen vieressä oleva säteily, joka pääsee lähes esteettä detektorille 14. Detektori 14 ei siis pysty ilmaisemaan tai ilmaisee huomattavasti vähemmän näyttekammiossa 5 olevaa samantyyppistä kaasua, koska säteily kyseisen kaasun absorptiohuippujen kohdalla on suodatettu ainakin osittain säiliössä 11. Tällainen optiselle tielle lisätty säiliö lisää siis säteilyn tehollista optista matkaa näytkekasuseoksessa tavalla, josta voidaan keksinnön mukaisen menetelmän avulla laskea tarkennettu kaasupitoisuus riippumatta seoskaasusta. Sen toiminta voidaan ymmärtää samalla tavalla kuin kuvioiden 9A-10B ratkaisuissa, joissa erona kuvioi-  
30 den 11A-11C rakenteisiin on vain se, että mitään erillistä ennalta suljettua säiliötä ei ole, vaan itse näytkekaasu toimii esi- tai jälkisuodattavana elementtinä. Jos nyt kuvioiden 11A-11C toteutusmuodoissa kaasusuodattimen 11 kaasu  $G_m$  tai sen seoksen  $G_{m1}$  koostumus ja/tai muut em. suureet valitaan sopivasti esimerkiksi siten, että säiliön läpäisseen säteilyn absorptioviivojen leveys on lähellä mitattavan kaasukomponentin absorptioviivojen leveyttä ei-törmäyslevenneessä tilassa, niin signaali S2 ilmaisee tehokkaasti myös näyttekammiossa 5 olevan mitattavan kaasun törmäys-  
35 levenemää. Detektorin 14 signaali S2 yhdessä detektorin 10 signaalin S1 kanssa

sisältää siis informaatiota sekä mitattavan kaasun törmäyslevenemästä että sen pitoisuudesta samalla tavalla kuin edellä keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä on kuvattu.

5 Kuviossa 11A on edellä kuvattu rakenne esitetty ehjillä viivoilla samoin kuin kuvioissa 11B ja 11C. Lisäksi kuviossa 11A on näytetty pisteviivoilla suljetun kammion muodostama toinen optinen kaasusuodatin 23, joka myös sisältää tutkittavaa kaasukomponenttia  $G_m$  tai sen seosta  $G_{m2}$ . Osa säteilystä 15 kulkee tämän kaasusuodat-  
10 timen läpi ja edelleen optisen kaistanpäästösuodattimen 9c kautta kolmanteen detektoriin 16, josta saadaan kolmanteen kanavaan 3 kolmas signaali S3. Tässä kaasusuodattimessa on erilainen absorptiopituus ja/tai paine ja/tai kaasukomponentin konsentraatio kuin ensimmäisessä kaasusuodattimessa 11. Toinen kaasusuodatin voi olla samaa tyyppiä kuin sinänsä tunnetut voimakkaat kaistanestosuodattimet, kuten edellä on kuvattu. Signaaleita S1, S2, S3 voidaan käyttää kuten aikaisemmin tässä selityksessä on kuvattu.

15 Kuviot 11B ja 11C esittävät periaatteeltaan samanlaista ratkaisua kuin kuviossa 11A on esitetty. Kuvioista 11A poiketen, jossa käytetään kahta detektoria ja yhtä säteilylähdettä, kuvioiden 11B ja 11C ratkaisussa käytetään yhtä optista kaistanpäästösuo-  
20 datinta 9d ja yhtä detektoria 20 sekä kahta säteilylähdettä 4. Kuvion 11B rakenteessa eri säteilylähteiden signaalit yhdistetään optiset reitit yhdistävällä peilijärjestelyllä 26. Kuvion 11C rakenteessa säteilylähteet ovat peräkkäin siten, että kaasutäytteen kaistanestosuodatin 11 on lähteiden välissä. Tällä sijoittelulla saavutetaan merkittävä etu, koska mittakammion 5 läpäisemä optinen reitti on täsmälleen sama ja siten yhteinen molemmille kanaville. Tällöin esimerkiksi näytekammion ikkunoihin kerääntyvä lika ei haittaa hiilidioksidipitoisuuden määrittämistä. Koska käytössä on  
25 vain yksi detektori 20, pitää mittauskanavien 1 ja 2 signaalit S1 ja S2 aikamultipleksoida siten, että hetkellä  $t_1$  pidetään yllä vain yhtä säteilylähteistä 4, ja tämä on kytetty pois hetkellä  $t_2$ , jolloin toisaalta pidetään yllä vain toista säteilylähteistä 4. Siten mittaus suoritetaan pulssittamalla säteilylähteitä vuoronperään, jolloin syntyy kaksi eri mittausaikajaksoa 28 ja 29, joista toinen 28 ensimmäistä signaalia S1 var-  
30 ten ja toinen 29 toista signaalia S2 varten.

Kuviossa 12 on vielä anturiratkaisu, jossa käytetään vain yhtä detektoria 20 ja yhtä säteilylähdettä 4. Tämä on mahdollista, koska säteilyn tehollista optista matkaa säädellään akselilinjan 32 ympäri pyörivään R kiekkoon 31 kiinnitettyjen optisten kaasutäytteen kaistanestosuodattimien 11, 23, 35, 37, 38 avulla. Kiekkossa 31 pitää  
35 olla vähintään kaksi erilaista kaasutäytteen kaistanestosuodatinta. Näistä toinen, esim. suodatin 35, voi olla ei-absorboiva ja siten pelkkä aukko tai ilmalla täytetty



säiliö. Toinen näistä taas on edellä kuvatun keksinnön mukainen optinen kaasusuodatin 11, joka tässä tapauksessa muodostuu suljetusta säiliöstä kuten kuvioiden 11A-11C toteutusmuodoissakin. Kaasusuodattimessa 11 on siten joko kaasukomponenttia  $G_m$  tai sen ensimmäistä seosta  $G_{m1}$ . Lisäksi on kaasusuodattimen absorptiopituus ja/tai sisäinen paine ja/tai kaasukomponentin konsentraatio valittu keksinnön mukaisesti. Kiekon pyöriessä saadaan mittausaikajaksot 28 ja 29 ja niille ensimmäinen signaali S1 ja toinen signaali S2. Lisäksi pyörivään kiekkoon voidaan kiinnittää toinen optinen kaasusuodatin 23, joka myös on suljettu kammio ja sisältää kaasukomponenttia  $G_m$  tai sen toista seosta  $G_{m2}$  kolmannen signaalin S3 saamiseksi. Tämä kolmas signaali S muodostaa kolmannen aikajakson 27. Pyörivään kiekkoon 31 voidaan järjestää myös muita optisia kaistanesto- tai kaistanpäästösuodattimia, jotka voivat parantaa hiilidioksidin määritystarkkuutta toimimalla samalla spektrikaistalla kuin suodatin 11, mutta ne voivat myös toimia erilaisella spektrikaistalla, jolloin ne on tarkoitettu lähinnä muiden kaasuseoksessa olevien kaasukomponenttien pitoisuu-  
den määrittämiseen.

Tämän keksinnön hengen mukaista on myös se, että kaistanestosuodattimen 11 spektrinen läpäisy tunnetaan tarkkaan ja että sen sisältämä informaatio on tallennettu esimerkiksi muistielementtiin 58. Tällaista spektristä informaatiota voi olla esimerkiksi  $CO_2$ -pitoisuuden funktiona laskennallisesti määritetty kaistanestosuodattimen tehollinen pituus kullekin mittakammion kaasupitoisuudelle. Tällöin voidaan laskennallisesti käyttää samaa analyysia kuin mitä on edellä keksinnön mukaisen menetelmän kuvauksessa esitetty. Kuvioiden 11A-11C ja 12 mittausjärjestelyt on tällöin tehollisesti palautettu siihen, että käytetään kahta edullista mittauspituutta oleellisesti yhdessä pitkässä kammiossa.

Asiantuntijalle on selvää, että tähän mennessä esitetyt mittausjärjestelyt eivät ole ainoat mahdolliset, joihin selitettyä keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa. Säteilylähteiden ja detektorien lukumäärää voidaan vaihdella, samoin kaasutäytteiset kaistanestosuodattimet voidaan sijoittaa joko mittakammion etu- tai takapuolelle, mittauskanavien lukumäärä voi olla enemmän kuin kaksi tai kolme, jotka tapaukset on edellä kuvattu, jne. Kolmea kanavaa 1, 2 ja 3 ja kolmea signaalia S1, S2 ja S3 tarvitaan tilanteessa, jossa vaaditaan tarkka  $CO_2$ -mittaus myös anturin likaantuessa tai jossa mittaus voi häiriintyä esim. ylimääräisen kosteuden takia tms.

Mitattaessa useita kaasukomponentteja voidaan keksinnön mukaisesti käyttää mittausjärjestelyä, jossa sinänsä tavalliseen monikomponenttikaasuanalysointiin on järjestetty vain yhdelle mitattavalle kaasukomponentille, kuten esim. hiilidioksidille, tämän keksinnön menetelmän mukainen törmäyslevenemän mittauskanava. Tällä

erityisellä kanavalla tehdyllä törmäyslevenemän mittauksella voidaan kompensoida törmäyslevenemän vaikutus myös kaikkien muidenkin kaasukomponenttien mittaus-  
tuloksille eli monikomponenttianalyysi voidaan tehdä huomattavasti tarkemmaksi  
toteuttamalla ainoastaan yhdellä kanavalla törmäyslevenemän mittaus. Luonnollises-  
5 ti törmäyslevenemän mittaus voidaan tehdä useammallekin kaasukomponentille.

Tässä keksinnössä esitettyä menetelmää voidaan myös käyttää lämpötilan ja paineen  
aiheuttamien absorptiomuutosten korjaukseen. Lämpötilan muutos muuttaa eri ab-  
sorptioviivojen painotusta ja siirtää siten absorptiojuovan spektristä vastetta. Mit-  
tausjärjestelyt, jotka on esitetty kuvioissa 9A, 9B ja 10A, 10B, käyttävät hyväksi  
10 pelkästään kahta erillistä mittauspituutta, jolloin molemmissa kanavissa on täsmäl-  
leen saman lämpötila ja paine. Tämä pienentää paineen ja lämpötilan häiritseviä vai-  
kutuksia. Näissä menetelmissä myös eliminoidaan erillisten kaistanpäästösuodatti-  
mien 9a-9c lämpötilaherkkyttä.

### Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaasuseosten ei-dispersiivistä analysointia varten niissä olevan jonkin sellaisen kaasukomponentin ( $G_m$ ) pitoisuuden määrittämiseksi, jonka absorbanssiin muut kaasuseoksessa ( $GG$ ) olevat komponentit saattavat törmäyslevenemän kautta vaikuttaa, menetelmän koostuessa seuraavista vaiheista:
- 5 (a) järjestetään säteilylähde, joka emittoi analysoitavan kaasuseoksen läpi säteilyä aallonpituusalueella, jolla mainitun kaasukomponentin pitoisuusmäärittämisessä käytettävä absorptiospektrijuova sijaitsee;
- (b) järjestetään tämän säteilyn reitille optinen ensimmäinen kaistanpäästösuodatin, jonka läpäisykaista on mainitun spektrijuovan kohdalla, ja käytetään detektoria ilmaisemaan analysoitavan kaasuseoksen ja optisen kaistanpäästösuodattimen läpi kulkenutta säteilyä, jolloin tämä ensimmäinen intensiteetti synnyttää detektorissa ensimmäisen signaalin ( $S_1$ );
- 10 (c) aikaansaadaan säteilylähteen ja detektorin väliin lisäksi sijoitetun mainitun kaasukomponentin ( $G_m$ ) tai sen ensimmäisen seoksen ( $G_{m1}$ ) avulla detektoriin vähintään yksi erilainen intensiteetti säteilyllä, joka myös on kulkenut analysoitavan kaasuseoksen ja sellaisen toisen kaistanpäästösuodattimen läpi, jonka läpäisykaista sijaitsee oleellisesti samalla aallonpituusalueella kuin ensimmäinen kaistanpäästösuodatin, jolloin tämä toinen intensiteetti synnyttää detektorissa toisen signaalin
- 20 ( $S_2$ ); ja
- (d) muodostetaan laskennallisesti pitoisuusmittaustulos ( $M$ ) saatujen eri mittaussignaalien avulla,
- tunnettu** siitä, että:
- (e) asetetaan etukäteen ennen analysointia toisen signaalin aikaansaavan lisäkaasukomponentin ( $G_m$ ) määräksi sen paineella ( $P_2$ ) ja/tai absorptiopituudella ( $L_2$ ) tai vaihtoehtoisesti ensimmäisessä kaasuseoksessa ( $G_{m1}$ ) kaasukomponentin teholliseksi määräksi joko sen kiinteällä konsentraatiolla ( $C_2$ ) ja/tai seoksen paineella ( $P_2$ ) ja/tai absorptiopituudella ( $L_2$ ) sellainen arvo, että:
- 25 - toinen signaali ( $S_2$ ) ja ensimmäinen signaali ( $S_1$ ) ovat toisistaan lineaarisesti riippumattomia,
- 30 - toisella signaalilla ( $S_2$ ) ja ensimmäisellä signaalilla ( $S_1$ ) on keskinäinen yhteys, jossa muuttuvina suureina ovat ainakin törmäyslevenemä ( $dT$ ) ja kaasukomponentin pitoisuus ( $C$ ) ja jossa kertoimet ovat ennen analysointia kokeellisesti määritettyjä, törmäyslevenemän vaikutuksen tarkaksi määrittämiseksi.
- 35 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisen signaalin ( $S_2$ ) ja ensimmäisen signaalin ( $S_1$ ) ja mahdollisen kolmannen signaalin ( $S_3$ )

mainittu yhteys on kuvattavissa yhtälöryhmänä (I tai II ja vast. V):

- jossa muuttujien kertoimet ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ) on määritetty etukäteen ennen analysointeja käyttäen testikaasuja, joiden koostumus ja/tai kaasukomponenttien keskinäiset törmäyslevenemävaikutukset tunnetaan, ja

- 5 - jonka avulla kaasuseosten (GG) analysointien aikana ratkaistaan laskennallisesti muuttuvien suureiden arvoista ainakin mitattavan kaasukomponentin (Gm) pitoisuus (Cf) mittaustuloksena (M) saaduista signaaleista (S1 ja S2 ja mahdollisesti S3) lähtien
- tallennetaan näiden vaiheiden aikana saatu tieto käytettäväksi analysointien aikana.

- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa ensimmäisen signaalin (S1) ja toisen signaalin (S2) aikaansaavat säteilyreitit on kytketty rinnan ja/tai vuorotteleviksi mittausaikajaksoiksi, **tunnettu** siitä, että mainitun lisäkaasukomponentin (Gm) määräksi tai ensimmäisessä kaasuseoksessa ( $Gm_1$ ) lisäkaasukomponentin kiinteäksi määräksi asetetaan ennen analysointeja sellainen arvo, että toisen signaalin (S2) suuruus on 50 % - 95 % tai 105 % - 200 % ensimmäisestä signaalista (S1)
- 15 analysoitavan kaasuseoksen pitoisuusalueella ja tyypillisesti pitoisuusalueen keski-osissa, ja että edullisesti toisen signaalin suuruus on (S2) 70 % - 90 % tai 110 % - 140 % ensimmäisestä signaalista (S1) analysoitavan kaasuseoksen pitoisuusalueen keskiosissa.

- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen signaalin (S1) ja toisen signaalin (S2) aikaansaavat säteilyreitit on kytketty sarjaan tai rinnan, jolloin ensimmäinen kaasuseos ( $Gm_1$ ) muodostuu analysoitavasta kaasuseoksesta (GG), ja että ennen analysointeja asetetaan:

- ensimmäisen kaasuseoksen absorptiopituudeksi (L2) sellainen mitta, että kun analysoitavassa kaasuseoksessa (GG) kaasukomponentin (Gm) pitoisuus (C) muuttuu ennalta määritellyn pitoisuusalueen alarajalta ( $Ca$ ) ylärajalle ( $Cb$ ), alenee mainitun toisen signaalin (S2) aikaansaava säteilyintensiteetti pelkästään analysoitavan kaasuseoksen ja lisäkaasun aiheuttaman absorptioon vaikutuksesta arvoon, joka on enintään noin 60 %, edullisesti enintään noin 40 % ja tyypillisesti 30 % - 5 % alarajaa
- 30 vastaavasta arvosta, ja
- analysoitavan kaasuseoksen absorptiopituudeksi (L1) sellainen mitta, että kun kaasukomponentin (Gm) pitoisuus analysoitavassa kaasuseoksessa (GG) on ennalta määritellyn konsentraatioalueen keskellä, on ensimmäisen signaalin (S1) aikaansaava säteilyintensiteetti 95 % - 50 % ja tyypillisesti 70 % - 90 % tulevasta intensiteetistä.
- 35

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se lisäksi käsittää ennen analysointia vaiheet, joissa:
- aikaansaadaan säteilylähteen ja detektorin väliin lisäksi sijoitetun kaasukomponentin ( $G_m$ ) tai sen toisen seoksen ( $G_{m2}$ ) avulla detektoriin kolmas erilainen intensiteetti säteilyllä, joka myös on kulkenut analysoidavan kaasuseoksen ( $GG$ ) ja sellaisen kolmannen kaistanpäästösuodattimen läpi, jonka läpäisykaista sijaitsee oleellisesti samalla aallonpituusalueella kuin ensimmäinen ja toinen kaistanpäästösuodattin, jolloin tämä kolmas intensiteetti synnyttää detektorissa kolmannen signaalin ( $S3$ ); sekä
  - asetetaan:
    - kolmannen signaalin aikaansaavan lisäkaasukomponentin ( $G_m$ ) määräksi sen paineella ja/tai absorptiopituudella tai vaihtoehtoisesti toisessa seoksessa ( $G_{m2}$ ) lisäkaasukomponentin kiinteäksi määräksi tai vaihtoehtoisesti
    - kolmannen signaalin aikaansaavan lisäkaasukomponentin absorptiopituudeksi ( $L1$  ja/tai  $L2$  ja/tai  $L3$ )sellainen arvo, että kolmannen signaalin ( $S3$ ) suuruus on joko oleellisesti riippumaton tutkittavan kaasukomponentin ( $G_m$ ) pitoisuudesta analysoidavassa kaasuseoksessa ( $GG$ ) tai oleellisesti erisuuruinen kuin ensimmäinen ja toinen signaali ( $S1$  tai  $S2$ ), ja että tämä signaali huomioidaan pitoisuusmittaustulosta ( $M$ ) muodostettaessa, lisätarkkuuden saamiseksi mitattavaan pitoisuuteen.
6. Patenttivaatimuksen 1 tai 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että järjestetään kahden tai vastaavasti kolmen kaistanpäästösuodattimen läpäisykaistojen leveys suuremmaksi kuin yksi tai useampi käytettävään absorptiospektrijuovaan kuuluvan absorptioviivan leveys ja oleellisesti samanlaisiksi tai keskenään identtisiksi, mutta kapeammaksi kuin käytetyn absorptiospektrijuovan kokonaisleveys, ja että mainitut kaksi tai kolme optista kaistanpäästösuodatinta on muodostettu kaikki yhdestä suodatinyksilöstä tai kahdesta suodatinyksilöstä, jolloin eri signaalit ( $S1$ ,  $S2$  ja mahd.  $S3$ ) aikaansaavista säteistä ainakin jotkin kulkevat kaistanpäästösuodattimen saman kohdan tai eri kohtien läpi, tai kolmesta suodatinyksilöstä, jolloin eri signaalit ( $S1$ ,  $S2$  ja mahd.  $S3$ ) aikaansaavat säteet kulkevat eri kaistanpäästösuodattimien läpi.
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että analysointien aikana toteutetaan seuraavia vaiheita:
- (1) mitataan kaksi tai kolme lineaarisesti riippumatonta signaalia ( $S1$ ,  $S2$  ja mahdollisesti  $S3$ );

- (2) määritetään ensin pääasiassa ensimmäisen signaalin (S1) tai toisen signaalin (S2) ja mahdollisen kolmannen signaalin (S3) avulla tutkittavan kaasukomponentin (Gm) likimääräinen pitoisuus (C1) analysoitavassa kaasuseoksessa (GG);
- (3) valitaan pitoisuusmittaustuloksen (M) laskennan alkuarvoiksi törmäyslevenemän suhteen sen testikaasuseoksen tai niiden testikaasuseosten avulla määritetyt Jacobian-matriisin (J) tai sen käänteismatriisin kertoimet, jotka koostumukseltaan lähinnä vastaavat saatua likimääräistä pitoisuutta (C1);
- 5 (4) otetaan laskentaan mukaan saatu toinen signaali (S2) tai vastaavasti ensimmäinen signaali (S1) tai vastaavasti kolmas signaali (S3) vähintään törmäyslevenemän vaikutuksen määrittämiseksi, jolloin
- 10 (5) lopullisen pitoisuuden (Cf) laskenta suoritetaan interpoloiden mainituista läheisistä arvoista tai iteroiden mainitusta läheisestä arvosta tai suorittaen molempia näitä laskutoimituksia.
8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisäksi analysointien aikana muut häiriötekijät eliminoidaan joko toisen signaalin (S2) tai edullisesti kolmannen signaalin (S3) avulla ja että mainittu lopullisen pitoisuuden laskenta toteutetaan ratkaisemalla sama yhtälöryhmä (I, II tai V), jonka kertoimet ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ) on määritetty etukäteen ennen analysointeja testikaasuseosten (Gt) avulla.
- 15
9. Patenttivaatimuksen 1 tai 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että:
- 20 - toisen signaalin (S2) aikaansaavana ensimmäisenä kaasuseoksena ( $Gm_1$ ) on ennen analysointeja kulloinenkin testikaasuseos (Gt) tai sen alimäärä ja analysointien aikana kulloinenkin analysoitava kaasuseos (GG) tai sen alimäärä, ja että
- kolmannen signaalin (S3) aikaansaavana toisena seoksena ( $Gm_2$ ) on ennen analysointeja kaasukomponentin (Gm) ennalta aseteltu seos tai puhdas kaasukomponentti
- 25 (Gm) tai vaihtoehtoisesti testikaasuseos (Gt) tai sen alimäärä ja analysointien aikana sama kaasukomponentin ennalta aseteltu seos tai puhdas kaasukomponentti (Gm) tai vaihtoehtoisesti analysoitava kaasuseos (GG) tai sen alimäärä.
10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että analysoitavassa kaasuseoksessa (GG) olevan kaasukomponentin (Gm) pitoisuusmittaustuloksen (M) laskennassa käytetään sen pitoisuudesta riippuen vain joitakin kahta signaalia
- 30 (S1, S2 tai S1, S3 tai S2, S3) kolmesta käytettävissä olevasta signaalista tehollisena ensimmäisenä signaalina (S1, S1') ja vastaavasti tehollisena toisena signaalina (S2, S2') ja että tyypillisesti käytetään säteilylähdettä lähempänä olevien detektorien signaaleja (S1 ja S2) kun kaasukomponentin pitoisuus (Gm) on suuri ja säteilylähteestä kauempana olevien detektorien signaaleja (S1'=S2 ja S2'=S3) kun kaasukomponentin pitoisuus (Gm) on pieni.
- 35

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaasukomponenttina (Gm), jonka pitoisuutta mitataan, samoin kuin lisäkaasukomponenttina (Gm) on hiilidioksidi (CO<sub>2</sub>).
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että analysointien aikana mitataan useamman kuin yhden kaasukomponentin pitoisuutta kaasuseoksessa (GG), että mainittua toista signaalia (S2) otetaan ainoastaan yksi, jonka toisen signaalin avulla lasketaan kaikkien tai tarvittavien pitoisuukseltaan määritettävien kaasukomponenttien törmäyslevenemät (dT) ja muodostetaan kaikkien pitoisuukseltaan määritettävien kaasukomponenttien pitoisuusmittaustulokset (M).
13. Anturilaitte kaasuseosten analysoimiseksi ei-dispersiivisesti niissä olevan jonkin sellaisen kaasukomponentin (Gm) pitoisuuden määrittämiseksi, jonka absorbanssiin muut kaasuseoksessa (GG) olevat komponentit saattavat törmäyslevenemän kautta vaikuttaa, laitteen käsittäessä:
- (a) mittauskammion (5), joka sisältää analysoitavaa kaasuseosta (GG), sekä säteilylähteen (4), joka emittoi mittauskammion läpi säteilyä (15) aallonpituusalueella, jolla mainitun kaasukomponentin pitoisuusmäärittämisessä käytettävä absorptiospektrijuova sijaitsee;
- (b) vähintään yksi detektori (10 tai 14), jotka on sijoitettu vastaanottamaan mittauskammion läpäissyttä säteilyä, sekä detektorien ja säteilylähteen väliin sijoitetut optiset kaistanpäästösuodattimet (9a, 9b);
- (c) erilliset mittauskanavat (1, 2 ja mahd 3), joihin detektorit on kytketty;
- (d) optisen kaasusuodattimen (11), joka koostuu mainittua kaasukomponenttia (Gm) tai sen ensimmäistä seosta (Gm<sub>1</sub>) sisältävästä suodatinkammioista, joka optinen kaasusuodatin sijaitsee yhdessä mittauskanavassa toisen detektorin (14) ja säteilylähteen (4) välissä, jolloin ensimmäisestä mittauskanavasta (1) saadaan mittauskammion läpäisseeseen säteilyyn perustuva ensimmäinen signaali (S1) ja toisesta mittauskanavasta (2) saadaan mittauskammion ja optisen kaasusuodattimen läpäisseeseen säteilyyn perustuva toinen signaali (S2),  
**tunnettu** siitä, että
- (e) mittauskammio (5) ja optinen kaasusuodatin (11) ovat keskenään virtausyhteydessä;
- (f) mittauskammio (5) ja optinen kaasusuodatin (11) sijaitsevat säteilyn kulkuun nähden joko:
- peräkkäin, jolloin ensimmäisen signaalin (S1) ja toisen signaalin (S2) aikaansaavat säteet kulkevat näissä erisuuruiset absorptiopituudet (L1 ja vast. L1+L2) muodostaen sarjaan kytkennän; tai vaihtoehtoisesti

- vierekkäin, jolloin niillä on erisuuriset absorptiopituudet ( $L_1$  ja  $L_1+L_2$ ) ja ensimmäisen signaalin ( $S_1$ ) ja toisen signaalin ( $S_2$ ) aikaansaavat säteet kulkevat näiden kummankin läpi muodostaen rinnankytkennän; ja että

5 (g) optisen kaasusuodattimen (11) sisältämän lisäkaasukomponentin ( $G_m$ ) teholliseksi analysointien aikana odotettavissa olevaksi muuttuvaksi määräksi ensimmäisessä seoksessa ( $G_{m1}$ ) on ennen analysointeja asetettu sen absorptiopituudella ( $L_2$ ) sellainen arvo, että:

- toinen signaali ( $S_2$ ) ja ensimmäinen signaali ( $S_1$ ) ovat toisistaan lineaarisesti riippumattomia,

10 - toisella signaalilla ( $S_2$ ) ja ensimmäisellä signaalilla ( $S_1$ ) on keskinäinen yhteys, jossa muuttuvina suureina ovat ainakin törmäyslevenemä ( $dT$ ) ja kaasukomponentin pitoisuus ( $C$ ) ja jossa kertoimet ovat ennen analysointeja kokeellisesti määritettyjä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen anturilaite, **tunnettu** siitä, että laite käsittää yhden analysointikammion (13a), jossa on virtausyhteet (6, 7) sen kaasuseoksen  
15 (GG) virtausta varten, jonka jonkin kaasukomponentin ( $G_m$ ) pitoisuutta analysoinnin aikana on tarkoitus määrittää, että tämän analysointikammion säteilysuuntaisen mitan jollakin pituudella ( $L_1$ ) on puoliläpäisevä tai säteilykimppua pienempi peili (56) säteilyn osan poikkeuttamiseksi ulos tästä kammioista ja että tätä mittauskammioista (5) poikkeutettua säteilyä vastaanottaa ensimmäinen detektori (10), joka antaa  
20 ensimmäisen signaalin ( $S_1$ ), sekä peilin ja analysointikammion loppupituuden ( $L_2$ ) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa toinen detektori (14), joka antaa toisen signaalin ( $S_2$ ).

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen anturilaite, **tunnettu** siitä, että analysointikammiossa on sen säteilysuuntaisen mitan jollakin toisella pituudella ( $L_1+L_2$ ) toinen puoliläpäisevä tai säteilykimppua pienempi peili (57) säteilyn osan poikkeuttamiseksi ulos tästä kammioista ja tätä poikkeutettua säteilyä vastaanottaa mainittu toinen  
25 detektori (14), joka antaa toisen signaalin ( $S_2$ ), ja että tämän toisen peilin ja analysointikammion loppupituuden ( $L_3$ ) sekä kolmannen optisen kaistanpäästösuo-  
dattimen (9c) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa kolmas detektori (16), joka antaa  
30 kolmannen signaalin ( $S_3$ ).

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen anturilaite, **tunnettu** siitä, että laite käsittää yhden analysointikammion (13b), jossa on virtausyhteet (6, 7) sen kaasuseoksen (GG) virtausta varten, jonka jonkin kaasukomponentin ( $G_m$ ) pitoisuutta analysoinnin aikana on tarkoitus määrittää sekä lisäksi syrjäytyselimen (54), joka läpäisee  
35 käytettyä säteilyä ilman oleellista absorptiota käytetyllä aallonpituuskaistalla ja joka on sijoitettu analysointikammioon säteilykimpun (15) poikkipinnan osan alueelle



- lyhentämään mittauskammion absorptiopituutta ( $L_x$ ), jolloin mittauskammion (5) ja tämän syrjäytyselimen (54) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa ensimmäinen detektori (10), joka antaa ensimmäisen signaalin (S1), sekä analysointikammion koko pituuden ( $L_1+L_2$ ) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa toinen detektori (14), joka antaa toisen signaalin (S2).
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen anturilaite, tunnettu siitä, että laite lisäksi käsittää toisen syrjäytyselimen (55), joka läpäisee käytettyä säteilyä ilman oleellista absorptiota käytetyllä aallonpituuskaistalla ja joka on sijoitettu analysointikammioon säteilykimpun (15) poikkipinnan osan alueelle lyhentämään mittauskammion absorptiopituutta ( $L_x$ ), jolloin mittauskammion (5) ja tämän syrjäytyselimen (55) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa toinen detektori (14), joka antaa toisen signaalin (S2), sekä analysointikammion koko pituuden ( $L_1+L_2+L_3$ ) sekä kolmannen optisen kaistanpäästösuodattimen (9c) läpäisyyttä säteilyä vastaanottaa kolmas detektori (16), joka antaa kolmannen signaalin (S3).
18. Anturilaite kaasuseosten analysoimiseksi ei-dispersiivisesti niissä olevan jonkin sellaisen kaasukomponentin ( $G_m$ ) pitoisuuden määrittämiseksi, jonka absorbanssiin muut kaasuseoksessa (GG) olevat komponentit saattavat törmäyslevenemän kautta vaikuttaa, laitteen käsittäessä:
- mittauskammion (5), joka sisältää analysoitavaa kaasuseosta (GG), sekä säteilylähteen (4), joka emittoi mittauskammion läpi säteilyä (15) aallonpituusalueella, jolla mainitun kaasukomponentin pitoisuusmäärityksessä käytettävä absorptiospektrijuova sijaitsee;
  - vähintään yhden detektorin (10, 14; 20), joka on sijoitettu vastaanottamaan mittauskammion läpäisyyttä säteilyä, sekä detektorin tai vastaavasti detektorien ja säteilylähteen väliin sijoitetut optiset kaistanpäästösuodattimet (9a, 9b; 9d);
  - erilliset mittausaikajaksot (28, 29 ja mahd. 27) tai mittauskanavat (1, 2 ja mahd. 3), joihin detektorit on kytketty;
  - optisen kaasusuodattimen (11), joka koostuu mainittua kaasukomponenttia ( $G_m$ ) tai sen ensimmäistä seosta ( $G_{m1}$ ) sisältävästä suodatinkammioista, joka optinen kaasusuodatin sijaitsee joko yhdessä mittauskanavassa toisen detektorin (14) tai yhden mittausjakson aikana detektorin (20) ja säteilylähteen (4) välissä, jolloin:
    - ensimmäisestä mittauskanavasta (1) tai mittausaikajaksosta (28) saadaan mittauskammion läpäisseeseen säteilyyn perustuva ensimmäinen signaali (S1), ja
    - toisesta mittauskanavasta (2) tai mittausaikajaksosta (29) saadaan mittauskammion ja optisen kaasusuodattimen läpäisseeseen säteilyyn perustuva toinen signaali (S2),tunnettu siitä, että

- (e) optinen kaasusuodatin (11) on suljettu kammio, joka sisältää mainittua kaasukomponenttia ( $G_m$ ) tai sen ensimmäistä seosta ( $G_{m1}$ ) paineen ( $P_2$ ) ja/tai absorptiopituuden ( $L_2$ ) ja/tai konsentraation ( $C_2$ ) avulla sellaisen ennalta asetetun kiinteän teollisen määrän, että:
- 5 - toinen signaali ( $S_2$ ) ja ensimmäinen signaali ( $S_1$ ) ovat toisistaan lineaarisesti riippumattomia,  
- toisella signaalilla ( $S_2$ ) ja ensimmäisellä signaalilla ( $S_1$ ) on keskinäinen yhteys, jossa muuttuvina suureina ovat ainakin törmäyslevenemä ( $dT$ ) ja kaasukomponentin pitoisuus ( $C$ ) ja jossa kertoimet ovat ennen analysointia kokeellisesti määritettyjä.
- 10 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen anturilaite, **tunnettu** siitä, että laite lisäksi käsittää toisen optisen kaasusuodattimen (23), joka koostuu mainittua kaasukomponenttia ( $G_m$ ) tai sen toista seosta ( $G_{m2}$ ) sisältävästä suodatinkammioista, että toinen kaasusuodatin sijaitsee joko: yhdessä mittauskanavassa (3) kolmannen optisen kaistanpäästösuodattimen (9c) ja kolmannen detektorin (16); tai yhden mittausjakson (27) aikana detektorin (20) ja optisen kaistanpäästösuodattimen (9d), ja säteilylähteen (4) välissä, jolloin kolmannesta mittauskanavasta tai mittausaikajaksosta saadaan mittauskammion (5) ja toisen kaasusuodattimen läpäisseeseen säteilyyn perustuva kolmas signaali ( $S_3$ ).
- 15 20. Patenttivaatimuksen 13 tai 18 mukainen anturilaite, **tunnettu** siitä, että detektorien (10, 14; 16; 20) ja säteilylähteen (4; 24) välissä olevat kaistanpäästösuodattimet (9a, 9b; 9c; 9d) ovat keskenään mahdollisimman tarkoin identtiset tai muodostuvat yhden suodattimen eri kohdista tai samasta kohdasta ja että kaistanpäästösuodattimien läpäisykaistojen leveys on suurempi kuin yksi tai useampi käytettävään absorptiospektrijuovaan kuuluvan absorptioviivan leveys, mutta kapeampi kuin
- 25 käytetyn absorptiospektrijuovan äärimmäisten reunojen välimatka.

Patentkrav

1. Förfarande för icke-dispersiv analys av gasblandningar för att bestämma halten av en sådan gaskomponent ( $G_m$ ) i dem vars absorbans kan påverkas av de övriga komponenterna i gasblandningen ( $G_G$ ) genom en kollisionsexpansion, varvid förfarandet består av följande steg:
- 5 (a) en strålningskälla anordnas som emitterar strålning genom gasblandningen som skall analyseras inom det våglängdsområde där den absorptionspektrallinje ligger som skall användas vid bestämningen av halten av nämnda gaskomponent;
- 10 (b) på rutten för denna strålning anordnas ett första optiskt bandpassfilter, vars passband ligger vid nämnda spektrallinje, och en detektor används för att detektera den strålning som passerat genom gasblandningen som skall analyseras och det optiska bandpassfiltret, varvid denna första intensitet genererar en första signal ( $S_1$ ) i detektorn;
- 15 (c) med nämnda gaskomponent ( $G_m$ ) eller en första blandning ( $G_{m1}$ ) av den, som dessutom placerats mellan strålningskällan och detektorn, alstras minst en olika intensitet i detektorn med en strålning som även passerat genom gasblandningen som analyseras och ett andra bandpassfilter, vars passband ligger väsentligen inom samma våglängdsområde som det första bandpassfiltret, varvid denna andra intensitet genererar en andra signal ( $S_2$ ) i detektorn; och
- 20 (d) haltmättningsresultatet ( $M$ ) bildas kalkylmässigt med hjälp av de erhållna olika mätsignalerna,
- kännetecknat av att:**
- 25 (e) som mängd för tilläggsgaskomponenten ( $G_m$ ) som genererar den andra signalen ställs på förhand före analyserna med dess tryck ( $P_2$ ) och/eller absorptionslängd ( $L_2$ ) eller alternativt som effektiv mängd av gaskomponent i den första gasblandningen ( $G_{m1}$ ) ett sådant värde antingen med en fast koncentration ( $C_2$ ) av den och/eller med blandningens tryck ( $P_2$ ) och/eller absorptionslängd ( $L_2$ ) att:
- den andra signalen ( $S_2$ ) och den första signalen ( $S_1$ ) är lineärt oberoende av varandra,
- 30 - den andra signalen ( $S_2$ ) och den första signalen ( $S_1$ ) har ett inbördes samband, i vilket de föränderliga variablerna utgörs av åtminstone kollisionsexpansionen ( $dT$ ) och gaskomponentens halt ( $C$ ), och i vilken koefficienterna bestämts experimentellt före analyserna för att noggrant bestämma inverkan av kollisionsexpansionen.
- 35 2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda samband mellan den andra signalen ( $S_2$ ) och den första signalen ( $S_1$ ) och en eventuell tredje signal ( $S_3$ ) kan illustreras som en ekvationsgrupp (I eller II och resp. V):

- i vilken variabelernas koefficienter ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ) bestämts på förhand före analyserna med hjälp av testgaser, vilkas sammansättning och/eller de inbördes kollisionsexpansionseffekterna av gaskomponenterna är kända, och
- med vilka man under analyserna av gasblandningarna (GG) kalkylmässigt bland värdena av de föränderliga variabelerna löser åtminstone halten ( $C_f$ ) av gaskomponenten ( $G_m$ ) som skall mätas med början från signalerna ( $S_1$  och  $S_2$  och eventuellt  $S_3$ ) som erhållits som mätresultat ( $M$ )
- den information som erhållits under dessa steg lagras för användning under analyserna.

10

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, vid vilket de strålningsrutter som genererar den första signalen ( $S_1$ ) och den andra signalen ( $S_2$ ) kopplats parallellt och/eller som alternerande mätperioder, **kännetecknat** av att som mängd av nämnda tilläggsgaskomponent ( $G_m$ ) eller som fast mängd av tilläggsgaskomponent i den första gasblandningen ( $G_{m1}$ ) ställs ett sådant värde före analyserna att den andra signalen ( $S_2$ ) utgör 50 % - 95 % eller 105-200 % av den första signalen ( $S_1$ ) inom haltområdet för gasblandningen som skall analyseras, och typiskt i mittpartierna av haltområdet, och att den andra signalen företrädesvis är ( $S_2$ ) 70 % - 90 % eller 110 % - 140 % av den första signalen ( $S_1$ ) i mittpartierna av haltområdet för gasblandningen som skall analyseras.

20

4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att strålningsrutterna som genererar den första signalen ( $S_1$ ) och den andra signalen ( $S_2$ ) kopplats i serie eller parallellt, varvid den första gasblandningen ( $G_{m1}$ ) bildas av gasblandningen (GG) som skall analyseras, och att före analyserna ställs:
- ett sådant mått för absorptionshalten av den första gasblandningen, att då halten ( $C$ ) av gaskomponenten ( $G_m$ ) i gasblandningen (GG) som skall analyseras ändras från undre gränsen ( $C_a$ ) till övre gränsen ( $C_b$ ) av ett förutbestämt haltområde, sjunker den strålningsintensitet som genererar nämnda andra signal ( $S_2$ ) enbart under inverkan av absorptionen alstrad av gasblandningen som skall analyseras och tilläggsgasen till ett värde som är högst ca 60 %, företrädesvis högst ca 40 % och typiskt 30 % - 5 % av värdena motsvarande den nedre gränsen, och
  - ett sådant mått för absorptionshalten ( $L_1$ ) av den analyserade gasblandningen, att då halten av gaskomponenten ( $G_m$ ) i gasblandningen (GG) som skall analyseras ligger i mitten av ett förutbestämt koncentrationsområde, utgör den strålningsintensitet som genererar den första signalen ( $S_1$ ) 95 % - 50 % och typiskt 70 % - 90 % av den kommande intensiteten.

25

30

35

5. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det vidare före analyserna innefattar steg i vilka

- med gaskomponenten ( $G_m$ ) eller en andra blandning ( $G_{m2}$ ) av den som ytterligare placerats mellan strålningskällan och detektorn alstras en tredje olika intensitet med en strålning som även passerat genom gasblandningen ( $GG$ ) som skall analyseras och ett sådant tredje passbandfilter vars passband ligger väsentligen inom samma våglängdsområde som det första och andra bandpassfiltret, varvid denna tredje intensitet genererar en tredje signal ( $S_3$ ) i detektorn; samt

- ställs:

10 - som mängd av tilläggsgaskomponent ( $G_m$ ) som genererar den tredje signalen med dess tryck och/eller absorptionslängd eller alternativt i den andra blandningen ( $G_{m2}$ ) som fast mängd av tilläggsgaskomponent eller alternativt - som absorptionslängd ( $L_1$  och/eller  $L_2$  och/eller  $L_3$ ) av tilläggsgaskomponent som genererar den tredje signalen

15 ett sådant värde att den tredje signalens ( $S_3$ ) storlek är antingen väsentligen oberoende av halten av den undersökta gaskomponenten ( $G_m$ ) i gasblandningen ( $GG$ ) som skall analyseras eller väsentligen av annan storlek än den första och den andra signalen ( $S_1$  eller  $S_2$ ), och att denna signal beaktas då haltmätresultatet ( $M$ ) bildas, för att erhålla ytterligare noggrannhet i halten som skall mätas.

20

6. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 5, **kännetecknat** av att bredden av passbanden i två respektive tre bandpassfilter anordnas större än bredden av en eller flera absorptionslinjer som ingår i den använda absorptionsspektrallinjen och väsentligen likadana eller sinsemellan identiska, men smalare än den totala bredden av den använda absorptionsspektrallinjen, och att nämnda två eller tre optiska bandpassfilter samtliga bildats av en filterindivider eller två filterindivider, varvid åtminstone några av strålarna som genererar de olika signalerna ( $S_1$ ,  $S_2$  och eventuellt  $S_3$ ) passerar genom samma eller olika punkter av bandpassfiltret, eller av tre filterindivider, varvid strålarna som genererar de olika signalerna ( $S_1$ ,  $S_2$  och eventuellt  $S_3$ ) passerar genom olika bandpassfilter.

30

7. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att följande steg utförs under analyserna:

(1) två eller tre lineärt oberoende signaler ( $S_1$ ,  $S_2$  och eventuellt  $S_3$ ) mäts;

35 (2) den ungefärliga halten ( $C_1$ ) av gaskomponenten ( $G_m$ ) som undersöks huvudsakligen med hjälp av den första signalen ( $S_1$ ) eller den andra signalen ( $S_2$ ) och den eventuella tredje signalen ( $S_3$ ) bestäms först i gasblandningen ( $GG$ ) som skall analyseras;

- (3) som initialvärden för beräkningen av haltmättningsresultatet (M) väljs koefficienterna i Jacobian-matrisen (J) eller dess omvända matris som bestämts beträffande kollisionsexpansionen med en testgasblandning av denna eller testgasblandningar av dessa, vilkas sammansättning närmast motsvarar den erhållna ungefärliga halten (C1);
- 5 (4) i beräkningen inkluderas den erhållna andra signalen (S2) eller motsvarande första signalen (S1) eller motsvarande tredje signalen (S3) för att bestämma effekten av minst kollisionsexpansionen, varvid
- (5) beräkningen av den slutliga halten (Cf) beräknas genom interpolering av
- 10 nämnda närliggande värden eller genom iterering av nämnda närliggande värde eller genom att utföra vardera av dessa aritmetiska operationer.

8. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att under analyserna elimineras vidare de övriga störande faktorerna antingen med hjälp av den andra signalen

15 (S2) eller företrädesvis med den tredje signalen (S3) och att beräkningen av nämnda slutliga halt utförs genom att lösa samma ekvationsgrupp (I, II eller V), vars koefficienter ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ) bestämts på förhand före analyserna med hjälp av testgasblandningarna (Gt).

20 9. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 5, **kännetecknat** av att:

- som första gasblandning ( $Gm_1$ ) som genererar den andra signalen (S2) före analyserna används respektive testgasblandning (Gt) eller dess underskott och under analyserna respektive gasblandning (GG) som skall analyseras eller dess underskott, och att
- 25 - som andra blandning ( $Gm_2$ ) som genererar den tredje signalen (S3) före analyserna används en förutbestämd blandning av gaskomponenten ( $Gm$ ), eller en ren gaskomponent ( $Gm$ ), eller alternativt en testgasblandning (Gt) eller dess underskott, och under analyserna samma förutbestämda blandning av gaskomponenten eller en ren gaskomponent ( $Gm$ ), eller alternativt gasblandningen (GG) som skall analyseras
- 30 eller dess underskott.

10. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att vid beräkningen av haltmätresultatet (M) av gaskomponenten ( $Gm$ ) i gasblandningen (GG) som skall analyseras används, beroende på dess halt, endast två signaler (S1, S2 eller S1, S3 eller S2, S3) av tre användbara signaler som effektiv första signal (S1, S1'), respektive som effektiv andra signal (S2, S2'), och att typiskt används signaler (S1 och S2) från detektorer närmare strålningskällan då halten ( $Gm$ ) av gaskomponent är hög,

och signaler ( $S1'=S2$  och  $S2'=S3$ ) från detektorer längre från strålningskällan, då halten av gaskomponent ( $G_m$ ) är låg.

11. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att koldioxid ( $CO_2$ ) utgör gaskomponent ( $G_m$ ) vars halt mäts, liksom även tilläggs-gaskomponent ( $G_m$ ).

5

12. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att under analyserna mäts halten av fler än en gaskomponent i gasblandningen ( $GG$ ), att endast en av nämnda andra signal ( $S2$ ) avges, varvid man med denna andra signal beräknar kollisions-expansionerna ( $dT$ ) av samtliga gaskomponenter eller av de gaskomponenter vilkas halt skall bestämmas, och bildar haltmätresultaten ( $M$ ) av samtliga de gaskomponenter vilkas halt skall bestämmas.

10

13. Sensor för icke-dispersiv analys av gasblandningar för att bestämma halten av en sådan gaskomponent ( $G_m$ ) i dem vars absorbans kan påverkas av övriga komponenter i gasblandningen ( $GG$ ) genom en kollisionsexpansion, varvid anordningen innefattar:

15

(a) en mätkammare (5), som innehåller gasblandningen ( $GG$ ) som skall analyseras, samt en strålningskälla (4), som emitterar strålning (15) genom mätkammaren inom det våglängdsområde där den absorptionsspektrallinje som används vid

20

bestämningen av halten av nämnda gaskomponent ligger;

(b) minst en detektor (10 eller 14), placerade att ta emot strålning som passerat genom mätkammaren, samt optiska passbandfilter (9a, 9b) placerade mellan detektorerna och strålningskällan;

(c) skilda mätkanaler (1, 2 och eventuellt 3), till vilka detektorerna kopplats;

25

(d) ett optiskt gasfilter (11), som består av en filterkammare innehållande nämnda gaskomponent ( $G_m$ ) eller en första blandning ( $G_{m1}$ ) av den, varvid det optiska gasfiltret befinner sig i en mätkanal mellan den andra detektorn (14) och strålningskällan (4), varvid en första signal ( $S1$ ) baserad på strålning som passerat genom mätkanalen erhålls från den första mätkanalen (1) och en andra signal ( $S2$ ) baserad på strålning som passerat genom mätkammaren och det optiska gasfiltret erhålls från den andra mätkanalen (2), **kännetecknad** av att

30

(e) mätkammaren (5) och det optiska gasfiltret (11) står i flödesförbindelse sinsemellan;

35

(f) mätkammaren (5) och det optiska gasfiltret (11) ligger i förhållande till strålningens rörelseriktning antingen:

- efter varandra, med olika absorptionslängder ( $L1$  resp.  $L1 + L2$ ), varvid de strålar som generar den första signalen ( $S1$ ) och den andra signalen ( $S2$ ) passerar i dessa och bildar en seriekoppling; eller alternativt

- bredvid varandra, med olika absorptionslängder ( $L_1$  och  $L_1 + L_2$ ), och strålarna som genererar den första signalen ( $S_1$ ) och den andra signalen ( $S_2$ ) passerar genom båda dessa och bildar en parallellkoppling; och att

(g) som förväntad variabel effektiv mängd av tilläggsgaskomponent ( $G_m$ ) i det optiska gasfiltret (11) under analyserna i den första blandningen ( $G_{m1}$ ) har före analyserna ställts ett sådant värde på dess absorptionslängd ( $L_2$ ) att

- den andra signalen ( $S_2$ ) och den första signalen ( $S_1$ ) är lineärt oberoende av varandra,

- den andra signalen ( $S_2$ ) och den första signalen ( $S_1$ ) har ett inbördes samband, i vilka de föränderliga variablerna utgörs åtminstone av kollisionsexpansionen ( $dT$ ) och halten ( $C$ ) av gaskomponent och i vilket koefficienterna är experimentellt bestämda före analyserna.

14. Sensor enligt patentkrav 13, **kännetecknad** av att anordningen innefattar en analyskammare (13a) med flödesförbindelse (6, 7) för strömning av den gasblandning ( $GG$ ) i vilken halten av en gaskomponent ( $G_m$ ) skall bestämmas under analysen, att på en längd ( $L_1$ ) av ett mått parallellt med strålningen i denna analyskammare finns en spegel (56) som är semipermeabel eller mindre en strålningsknippet för att avlänska en del av strålningen ur denna kammare, och att strålningen som avlänskats ur mätkammaren (5) tas emot av en första detektor (10), som avger en första signal ( $S_1$ ), samt strålning som passerat genom spegeln och analyskammarens återstående längd ( $L_2$ ) tas emot av en andra detektor (14), som avger en andra signal ( $S_2$ ).

15. Sensor enligt patentkrav 14, **kännetecknad** av att i analyskammaren, på en annan längd ( $L_1+L_2$ ) av ett mått parallellt med strålningen, finns en andra spegel (57), som är semipermeabel eller mindre än strålningsknippet, för att avlänska en del av strålningen ut ur denna kammare och denna avlänskade strålning tas emot av nämnda andra detektor (14), som avger en andra signal ( $S_2$ ), och att strålning som passerat genom denna andra spegel och analyskammarens återstående längd ( $L_3$ ) samt det tredje optiska passbandfiltret (9c) tas emot av en tredje detektor (16), som avger en tredje signal ( $S_3$ ).

16. Sensor enligt patentkrav 13, **kännetecknad** av att anordningen innefattar en analyskammare (13b) med flödesförbindelse (6, 7) för strömning av den gasblandning ( $GG$ ), i vilken halten av en gaskomponent ( $G_m$ ) skall bestämmas, samt även ett förträngningsorgan (54), som släpper igenom den strålning som används utan väsentlig absorption på det tillämpade våglängdsbandet och som placerats i analys-



kammaren inom ett område av en del av strålningsknippets (15) tväryta för att förkorta mätkammarens absorptionslängd ( $L_x$ ), varvid strålning som passerat genom mätkammaren (5) och detta förträngningsorgan (54) tas emot av en första detektor (10), som avger en första signal ( $S_1$ ), samt strålning som passerat genom analyskammarens hela längd ( $L_1+L_2$ ) tas emot av en andra detektor (14), som avger en andra signal ( $S_2$ ).

17. Sensor enligt patentkrav 16, **kännetecknad** av att anordningen vidare innefattar ett andra förträngningsorgan (55), som släpper genom den strålning som används utan väsentlig absorption på det våglängdsband som används och som placerats i analyskammaren inom ett område av en del av strålningsknippets (15) tväryta för att förkorta mätkammarens absorptionslängd ( $L_x$ ), varvid strålning som passerat genom mätkammaren (5) och detta förträngningsorgan (55) tas emot av en andra detektor (14), som avger en andra signal ( $S_2$ ), och strålning som passerat genom analyskammarens hela längd ( $L_1+L_2+L_3$ ) samt ett tredje optiskt bandpassfilter (9c) tas emot av en tredje detektor (16), som avger en tredje signal ( $S_3$ ).

18. Sensor för icke-dispersiv analys av gasblandningar för att bestämma halten av en sådan gaskomponent ( $G_m$ ) i dessa vars absorbans kan påverkas av övriga komponenter i gasblandningen ( $G_G$ ) genom kollisionsexpansion, varvid anordningen innefattar:

(a) en mätkammare (5) som innehåller gasblandningen ( $G_G$ ) som skall analyseras samt en strålningskälla (4), som emitterar strålning (15) genom mätkammaren inom det våglängdsområde där den absorptionspektrallinje som används vid bestämningen av halten av nämnda gaskomponent ligger;

(b) minst en detektor (10, 14; 20), placerad att ta emot strålning som passerat genom mätkammaren, samt optiska passbandfilter (9a, 9b; 9d) placerade mellan detektorn, resp. detektorerna och strålningskällan;

(c) skilda mätperioder (28, 29 och eventuellt 27) eller mätkanaler (1, 2 och eventuellt 3) till vilka detektorerna kopplats;

(d) ett optiskt gasfilter (11), som består av en filterkammare innehållande nämnda gaskomponent ( $G_m$ ) eller en första blandning ( $G_{m1}$ ) av den, varvid det optiska gasfiltret ligger antingen i en mätkanal mellan den andra detektorn (14) eller under en mätperiod mellan detektorn (20) och strålningskällan (4), varvid:

- från den första mätkanalen (1) eller mätperioden (28) erhålls en första signal ( $S_1$ ) baserad på strålning som passerat genom mätkammaren, och

- från den andra mätkanalen (2) eller mätperioden (29) erhålls en andra signal (S2) baserad på strålning som passerat genom mätkanalen och det optiska gasfiltret, **kännetecknad** av att

- 5 (e) det optiska gasfiltret (11) är en sluten kammare, som med hjälp av tryck (P2) och/eller absorptionslängden (L2) och/eller koncentrationen (C2) innehåller en sådan förutbestämd konstant mängd av nämnda gaskomponent (Gm) eller en första blandning (Gm<sub>1</sub>) att
- 10 - den andra signalen (S2) och den första signalen (S1) är lineärt oberoende av varandra,
- den andra signalen (S2) och den första signalen (S1) har ett inbördes samband i vilket de föränderliga variablerna utgörs av åtminstone kollisionsexpansionen (dT) och halten av gaskomponent (C) och i vilket koefficienterna bestämts experimentellt före analyserna.

- 15 19. Sensor enligt patentkrav 18, **kännetecknad** av att anordningen vidare innefattar ett andra optiskt gasfilter (23), som består av en filterkammare innehållande nämnda gaskomponent (Gm) eller en andra blandning (Gm<sub>2</sub>) av den, att det andra gasfiltret befinner sig: antingen i en mätkanal (3) mellan det tredje optiska passbandfiltret (9c) och den tredje detektorn (16); eller under en mätperiod (27) mellan
- 20 detektorn (20) och det optiska passbandfiltret (9d) och strålningskällan (4), varvid en tredje signal (S3) baserad på strålning som passerat genom mätkammaren (5) och det andra gasfiltret erhålls från den tredje mätkanalen eller mätperioden.

- 25 20. Sensor enligt patentkrav 13 eller 18, **kännetecknad** av att passbandfiltren (9a, 9b; 9c; 9d) mellan detektorerna (10, 14; 16; 20) och strålningskällan (4; 24) är sinsemellan så identiska som möjligt eller består av olika punkter eller samma punkt av filtret, och att bredden av passbandfiltrens passband är större än en eller flera bredder av en absorptionslinje som ingår i den absorptionsspektrallinje som används, men smalare än avståndet mellan de yttersta kanterna av den absorptionsspektrallinje som används.
- 30

Fig. 1 A

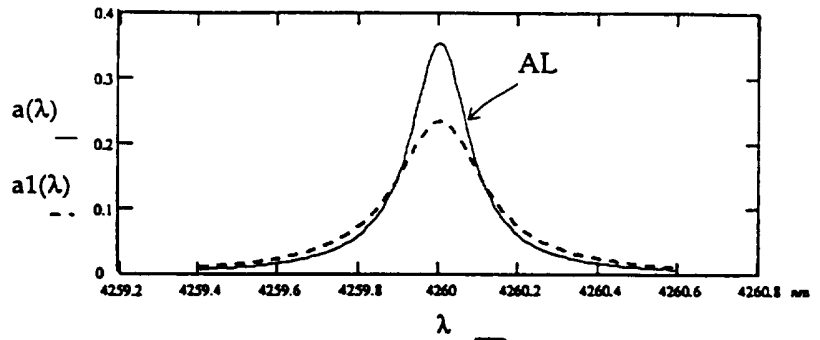
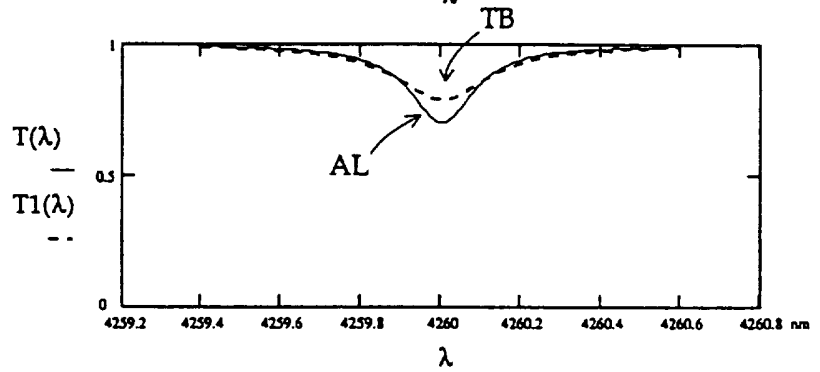


Fig. 1 B



Signals at two lengths

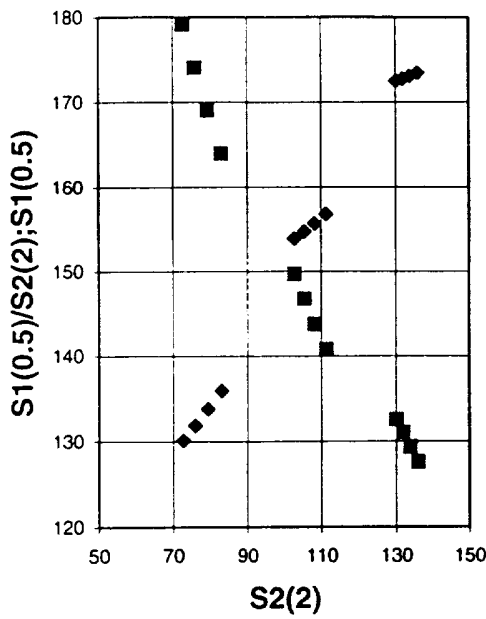


Fig.8A

Signals at two other lengths

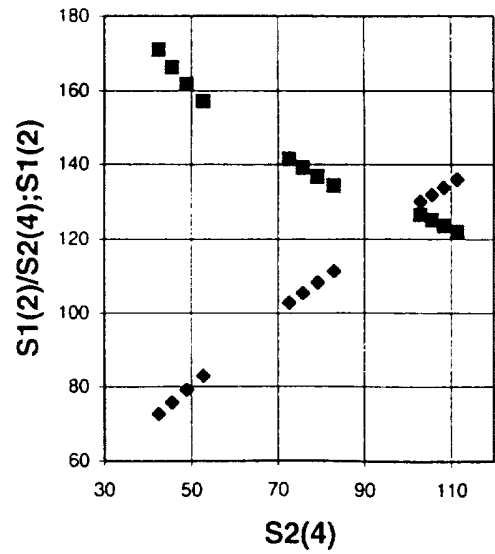


Fig.8B

Fig.2A

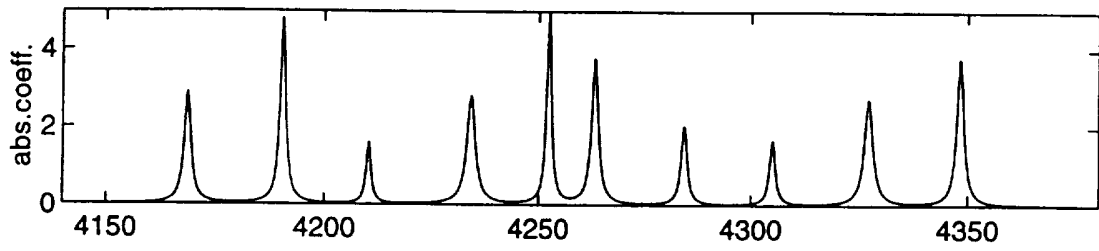


Fig.2B

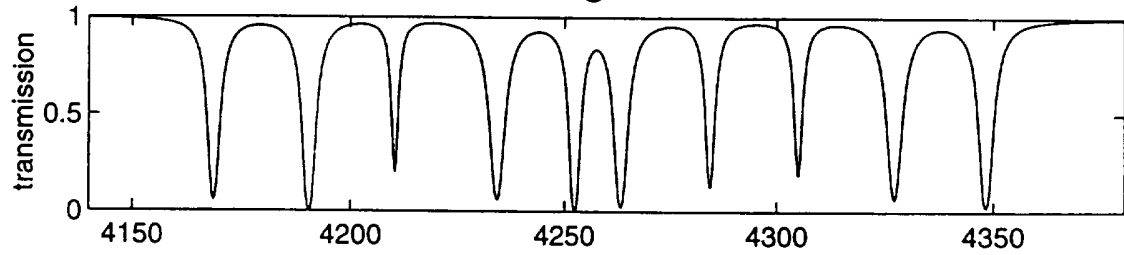


Fig.2C

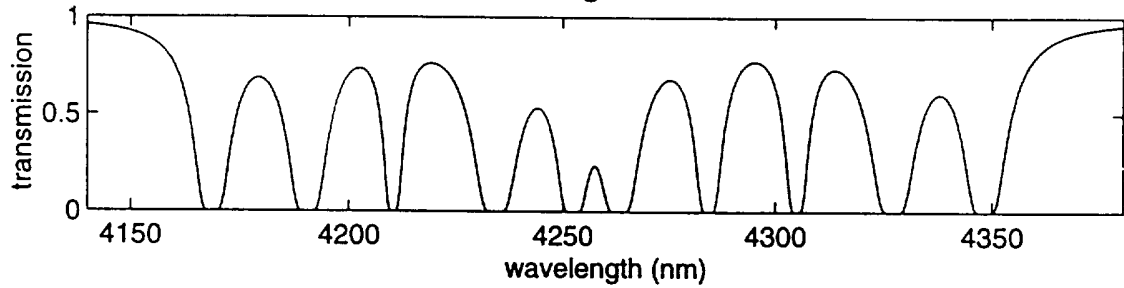


Fig.3A

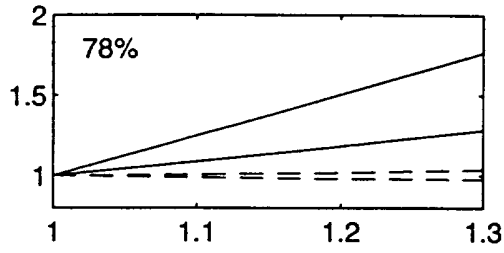


Fig.3B

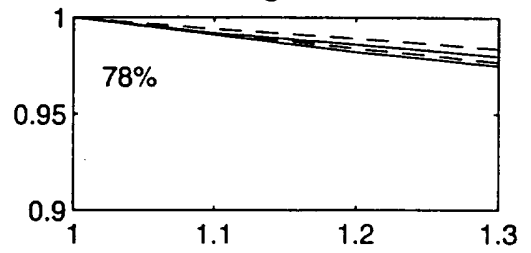


Fig.4A

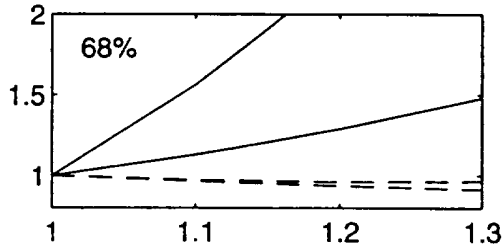


Fig.4B

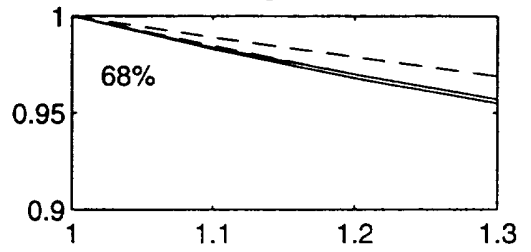


Fig.5A

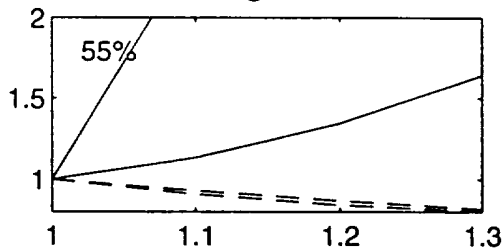


Fig.5B

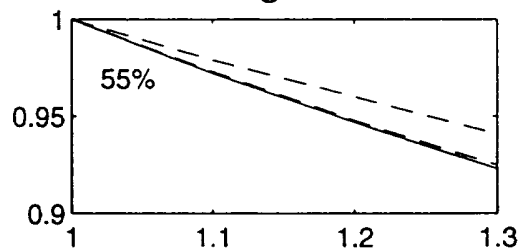


Fig.6A

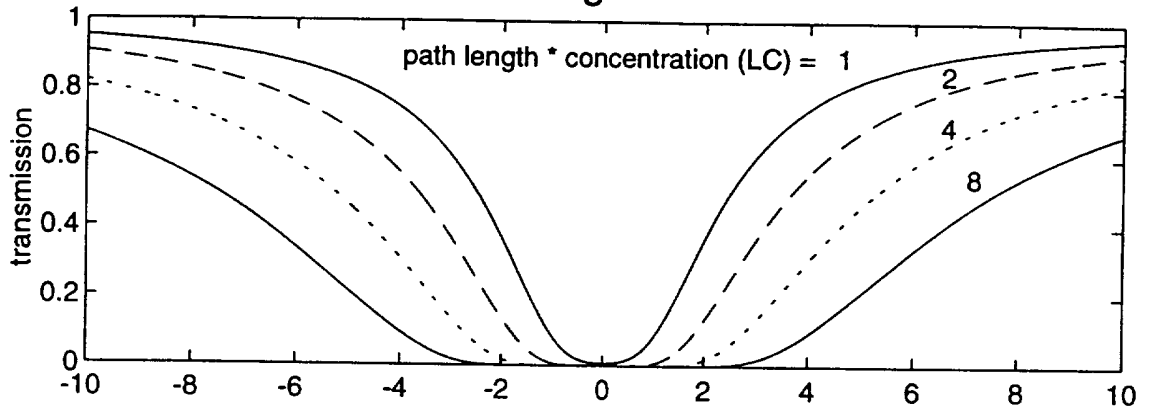


Fig.6B

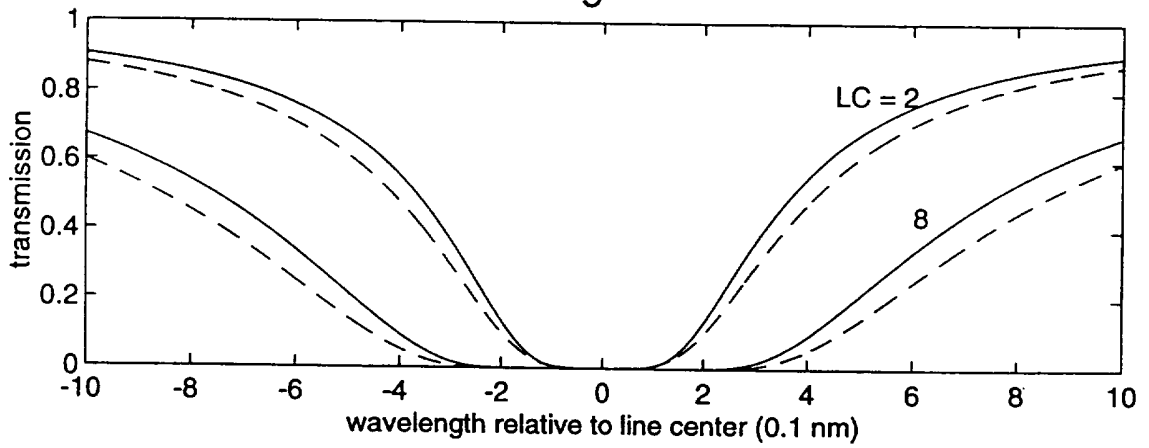
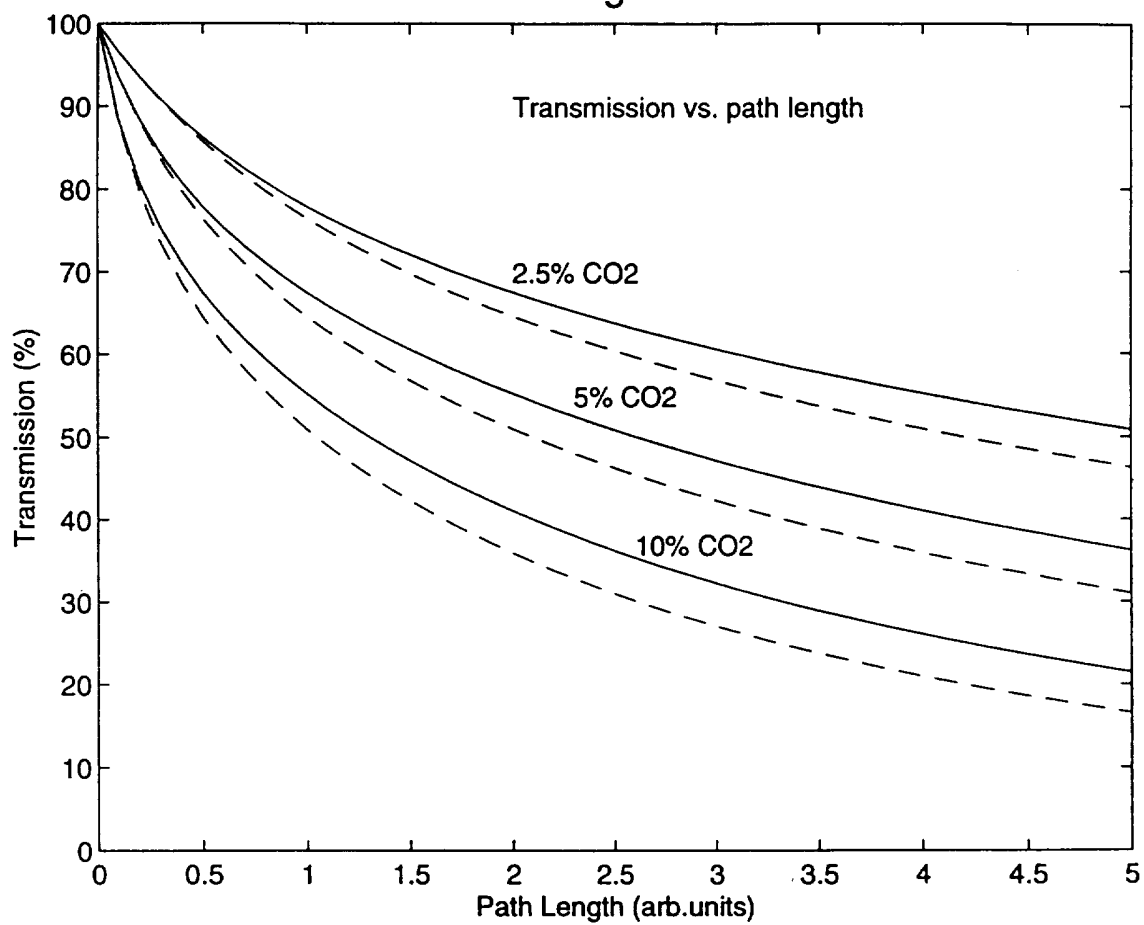


Fig.7



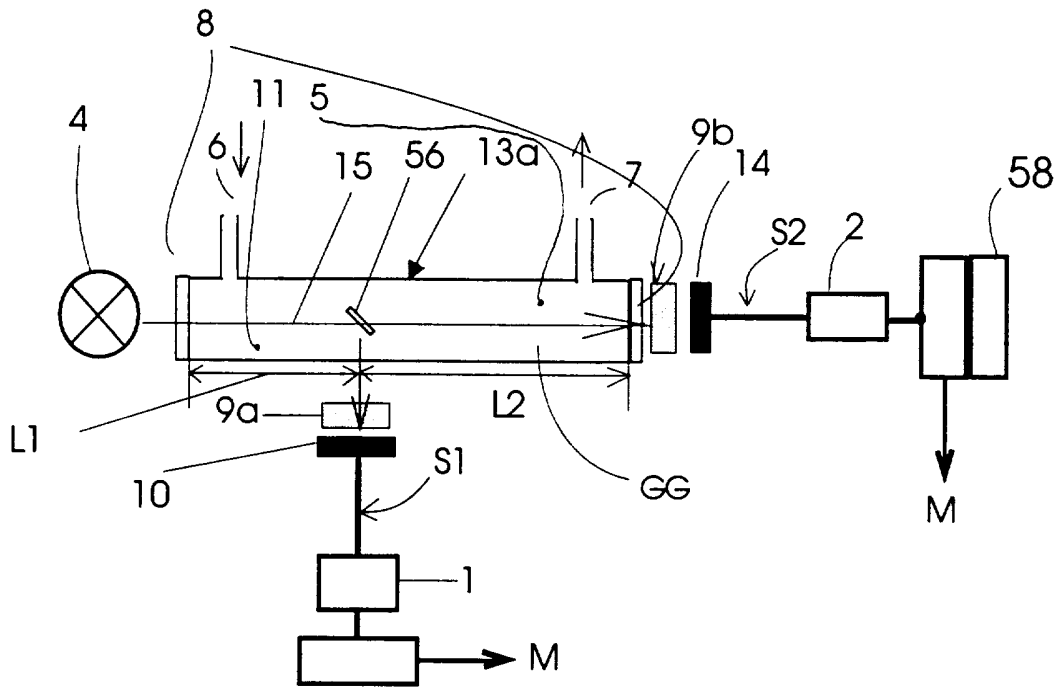


Fig.9A

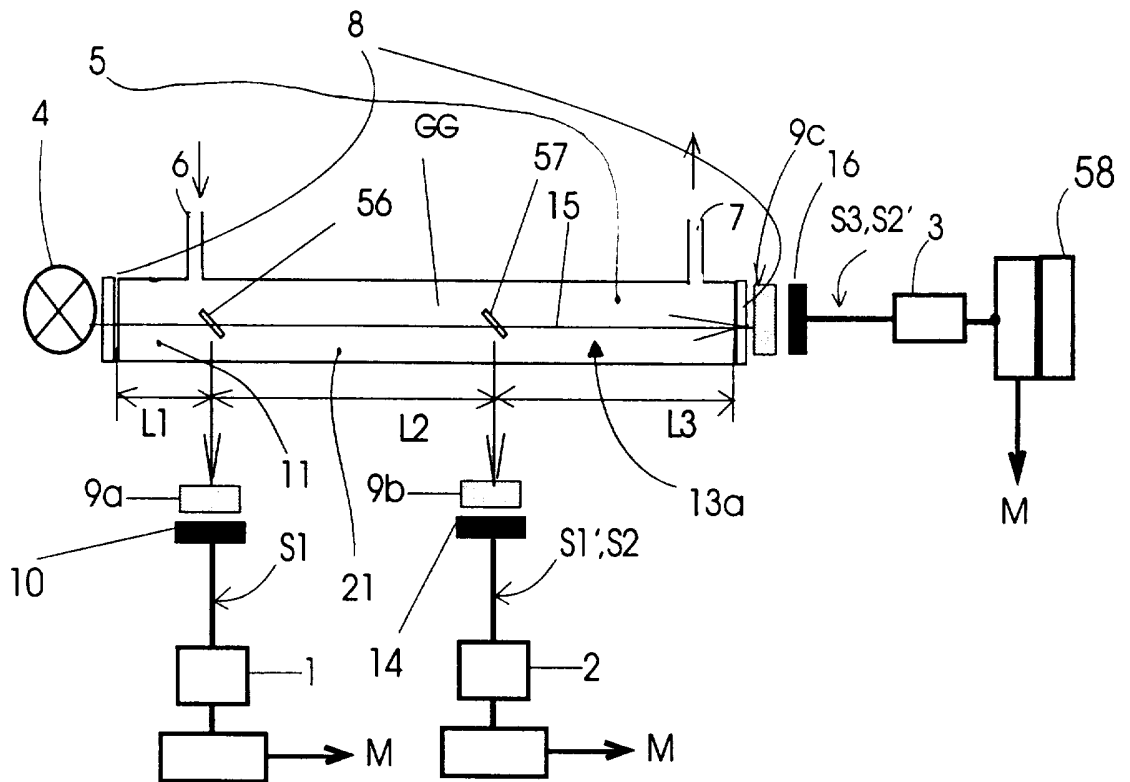


Fig.9B



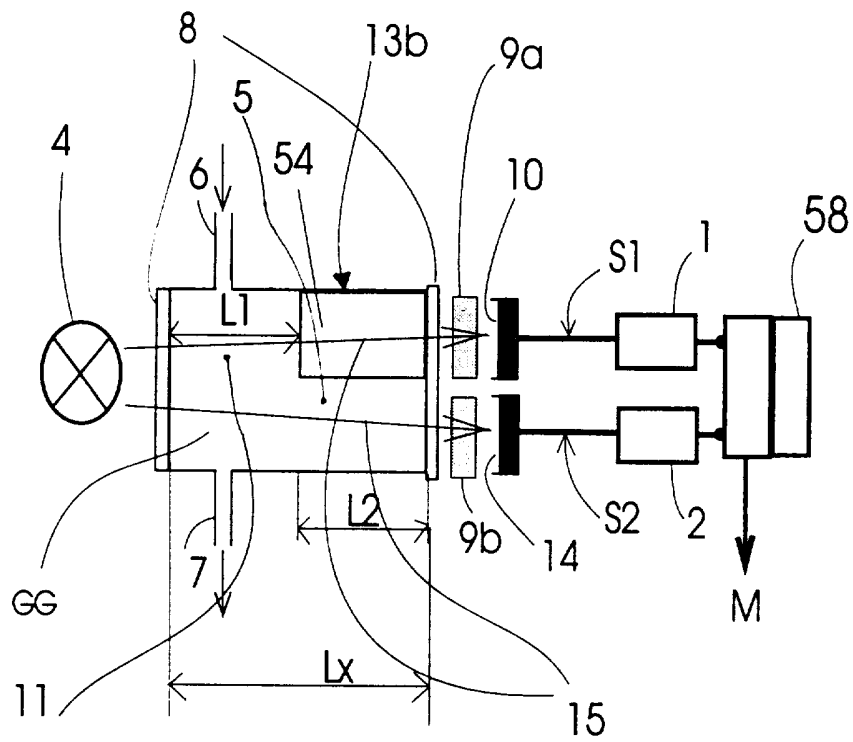


Fig. 10A

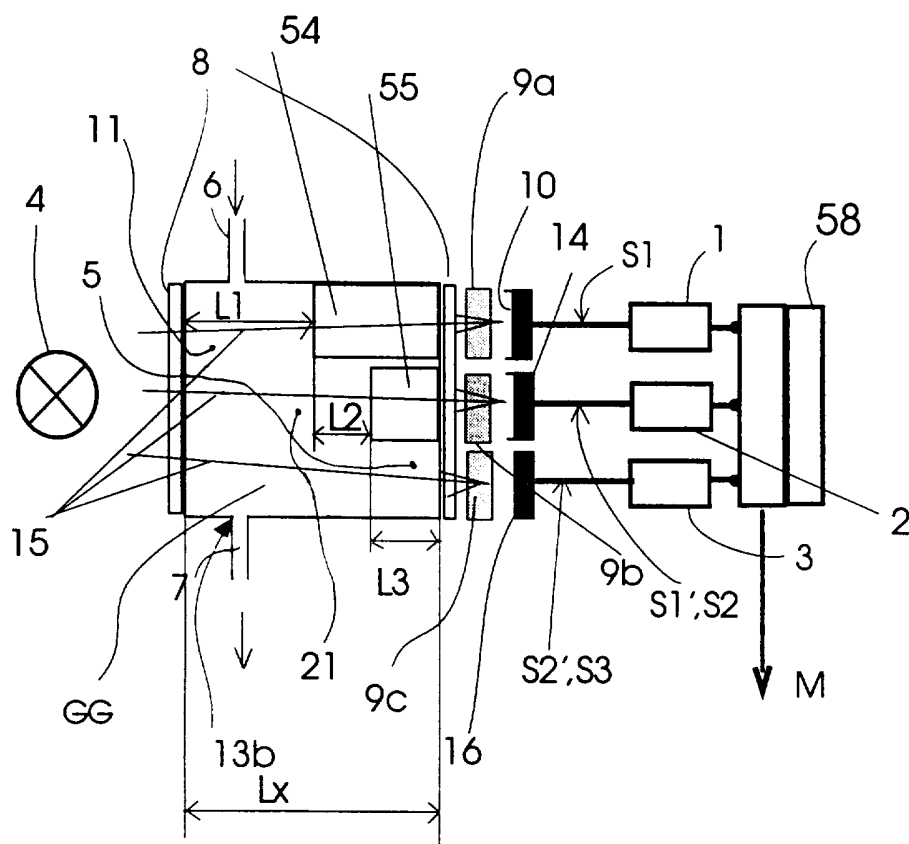


Fig. 10B

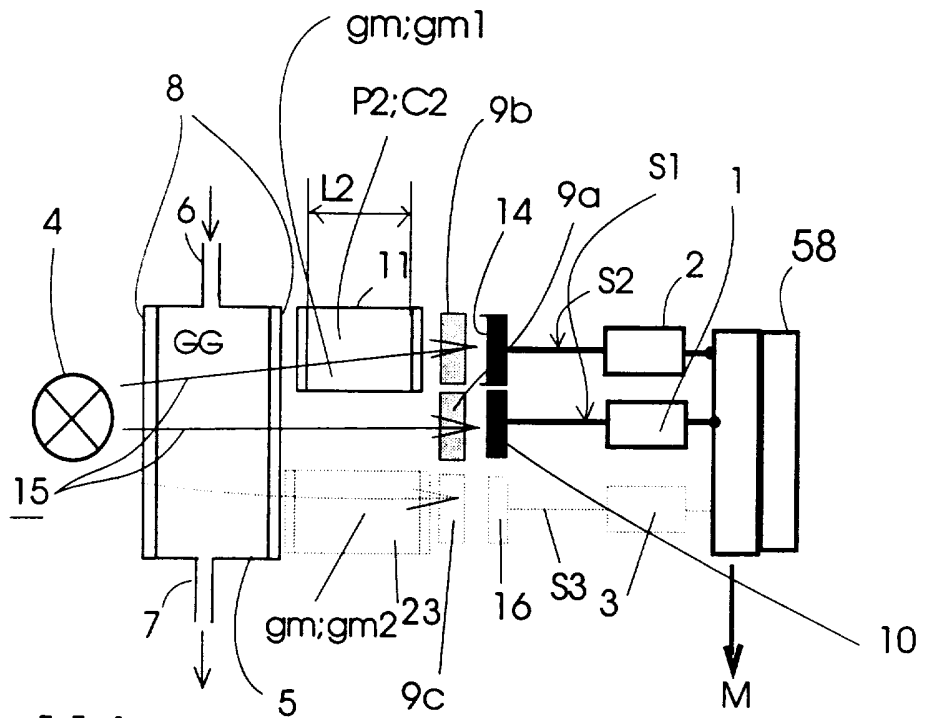


Fig. 11A

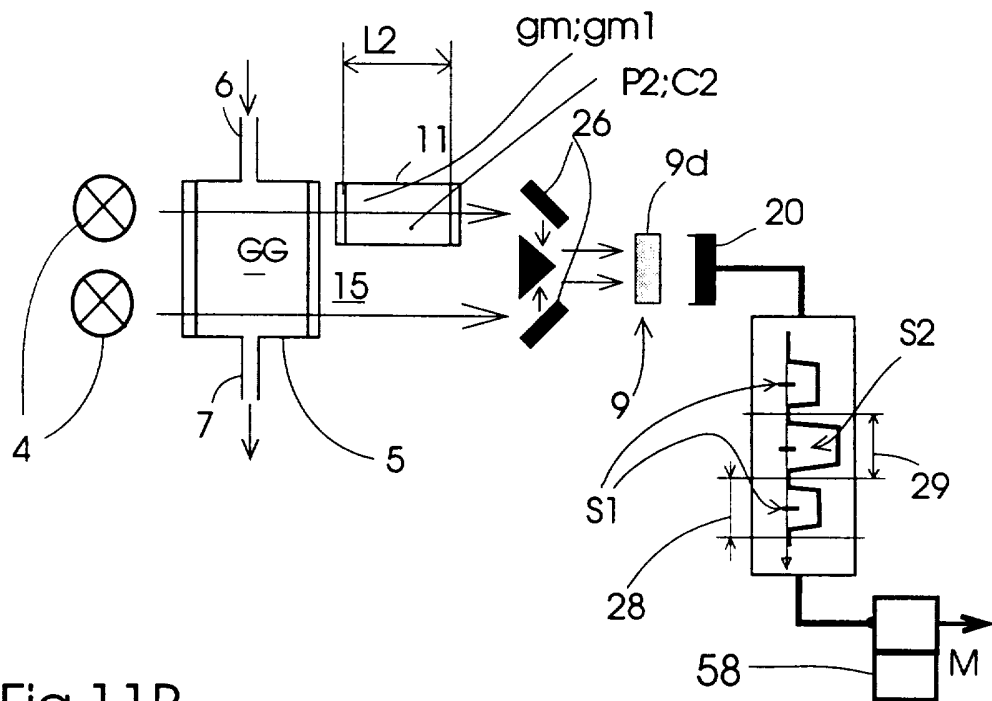


Fig. 11B

