

環境省
平成 30 年度環境技術実証事業
テーマ自由枠（VOC 等簡易測定技術）

実証報告書
《詳細版》

平成 31 年 3 月

実証機関 : 公益社団法人 日本環境技術協会
技 術 : VOC 等簡易測定技術
実証申請者 : NISSHA エフアイエス株式会社
製品名・型番 : センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A
試験実施場所 : 株式会社堀場製作所 びわこ工場
実証番号 : 130-1802



本実証報告書の著作権は、環境省に帰属します。

－ 目次 －

● 概要（概要版）	1
1. 実証対象技術の概要	1
2. 実証の概要	4
3. 実証結果と考察	5
4. 実証結果まとめ	10
● 本編（詳細版）	11
1. 実証の概要と目的	11
2. 実証参加組織と実証参加者の責任分掌	12
3. 実証対象技術（機器等）の概要	13
3.1 機器の特徴	13
3.2 測定原理	14
3.3 半導体ガスセンサ	15
3.4 定量方法	15
3.5 データ解析方法	16
3.6 製品データ	17
3.7 現場における実ガス測定希望（オプション）	18
4. 試験場所及びスケジュールの概要	19
4.1 試験場所の名称及び設備	19
4.2 試験期間	19
4.3 実証対象試験機の台数等	19
4.4 実証項目	20
5. 実証の概要	21
5.1 試験設備の妥当性の確認	21
5.2 試験方法	22
5.3 試験用ガスの種類と濃度	22
5.4 繰返し性、直線性、応答時間 試験	23
5.5 干渉影響試験	24
5.6 再現性（ドリフト）試験	27
5.7 現場における実ガス測定	27

6. 実証結果と考察	28
6.1 試験設備の妥当性の確認	29
6.2 繰返し性試験	30
6.3 直線性試験	33
6.4 干渉影響試験	36
6.5 応答時間試験	42
6.6 再現性（ドリフト）試験	43
6.7 実証からの注意事項（参考情報）	45
6.8 実証結果まとめ	48
7. データの品質管理、監査	49
○ 付録	50
1. 用語の定義（JIS）	50
2. 実証で使用している用語	51
○ 資料編	52
1. 試験場所及び装置写真	52
2. テクニカル資料	55

● 概要（概要版）

実証対象技術／ 環境技術開発者	センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A NISSHA エフアイエス株式会社
実証機関	公益社団法人日本環境技術協会
試験期間	平成 30 年 11 月 12 日（月）～11 月 29 日（木）
本技術の目的	VOC 等のガスの簡易測定

1. 実証対象技術の概要

本章（実証対象技術の概要）の情報は、環境技術開発者が自らの責任において申請した内容及びその情報を参考に整理したものであり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。

1.1 機器の特徴

検出器に半導体ガスセンサ(金属酸化物半導体式)を用いた、ガスクロマトグラフィーで、水素及び一酸化炭素の測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器は水素及び一酸化炭素に対しての選択性と測定値として ppb 単位の計測が可能な高感度性を有し、サンプルを濃縮することなく低濃度の水素及び一酸化炭素濃度の計測ができる。

ガスクロマトグラフ SGHA-P3-A のキャリアガスには清浄空気（装置内蔵の吸引ポンプにより、外付けの空気浄化装置を通して大気中の水素を除去した空気）を使用することにより、大気中に存在する水素の影響を受けずに測定値として ppb 単位の水素を精度よく測定することを可能にするとともに、全体を小型、軽量化した分析装置となっている。

そのため、現場でのオンサイト測定も可能である。また、簡単な操作、日常での部品交換が不要なことなど、操作が容易で保守性に優れている。

なお、本測定器 SGHA-P3-A は、窒素、ヘリウム、空気（高純度ボンベガスなど大気でない空気）など、試料のベースガスに水素を含まないガス中の水素、一酸化炭素を測定するための測定器であり、空気（通常 500 ppb 程度の水素を含む）中の水素、一酸化炭素測定用には、測定器本体は同じで、外付けの空気浄化装置を使用しない SGHA-P3-B が別にラインナップされている。

試料採取方法としては、マニュアル注入仕様（シリンジ：自動測定開始機能付）及びオプションとして連続自動注入仕様（自動サンプリング装置）がある。試験はマニュアル注入仕様にて実施した。

1.2 装置等の概要

表 1 - 1 装置の概要

項目	記入欄
企業名	NISSHA エフアイエス株式会社 URL http://www.fisinc.co.jp
住所	〒532-0027 大阪府大阪市淀川区田川 2-4-28
担当者所属・氏名	営業部 営業二グループ 水落 聡士
連絡先 TEL/FAX	TEL : 06-7176-3910 FAX : 06-7176-3912
技術・製品の名称・型番	センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A
測定対象物質	水素、一酸化炭素
測定濃度範囲	水素 (10 ppb~10,000 ppb)、一酸化炭素 (50 ppb~10,000 ppb)
測定原理	半導体ガスセンサを使用したガスクロマトグラフィー
重量	6.8kg (空気浄化装置 1.3kg を含む)
価格	定価 マニュアル注入仕様 (シリンジ) 225 万円 (税別) 連続自動注入仕様 (自動サンプリング装置) 292.5 万円
外形寸法	W 260 × D 340 × H 135 mm
電源	AC 100 V~240 V 50/60 Hz 最大 100 VA



図 1-1 装置外観写真 (SGHA-P3-A)

1.3 測定原理

センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A は、半導体ガスセンサを検出器に用いたガスクロマトグラフィー方式の水素及び一酸化炭素測定器。ガスクロマトグラフィーにより多くのガスの混合物から水素、一酸化炭素を分離し、高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量される。図 1-2 に測定原理図を示す。

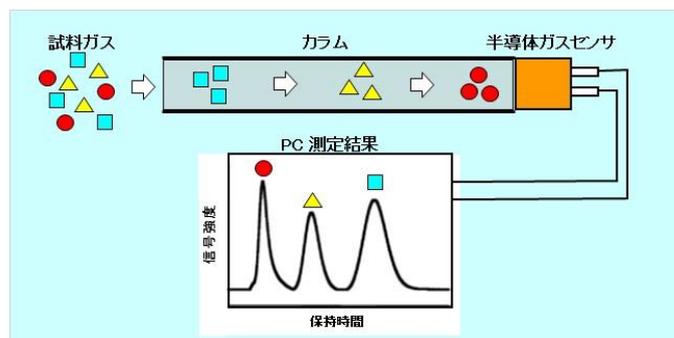


図 1 - 2 測定原理図

1.4 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフでは検知器として、半導体ガスセンサ S B シリーズを使用している。半導体ガスセンサは酸化錫などの金属酸化物半導体を感ガス材料とし、その表面にガスが吸着した場合に電気抵抗が変化することを利用してガスを検出する。S B シリーズガスセンサは、非常に小型で消費電力が小さく、また高感度、高速応答というガスクロマトグラフィーの検出器に適した特徴を持っている。

特にガスに対する感度は通常のガスクロマトグラフィーの検出器と比べて格段に高く、半導体ガスセンサを検出器に用いることにより、少ない試料での高感度測定が可能になった。

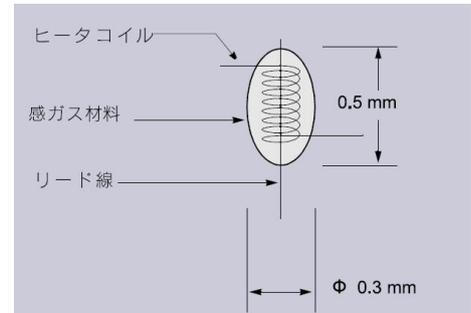


図 1-3 センサ構造

1.5 設置条件及びコスト

1.5.1 設置条件

装置の設置条件について、表 1-2 に示す。

表 1-2 装置の設置条件

電源	AC 100 V~240 V 50/60 Hz
使用環境	温度 10℃~30℃ 相対湿度 80%以下 (結露なきこと)、清浄大気中
保存環境	温度 -20℃~60℃ 相対湿度 20%~80% (結露なきこと)、清浄大気中

※清浄空気中 水・油・薬品・湯気等がかからない場所で、ゴミ、ほこり等が多くない場所。

1.5.2 コスト

装置の運用に関わるコストを表 1-3 に示す。

表 1-3 装置使用に関わるコスト

設置コスト	装置本体価格+制御用パーソナルコンピュータ代
維持管理コスト	・センサ及びカラムの交換 (1回/年) ・試料注入口のゴム栓交換。製品に 5 個付属しており、200 回注入により交換。
運転コスト	・校正ガス 精度維持のため校正ガスを準備 ・電源費 (本体 AC 100 V~240 V) 最大 100 VA

2. 実証の概要

2.1 試験期間

試験は平成 30 年 11 月 12 日（月）～11 月 29 日（木）の期間に実施した。また、試験項目及び方法に関しては「平成 30 年度 環境技術実証事業（テーマ自由枠）VOC 等簡易測定技術 実証試験計画書」（技術・製品の名称・型番：センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A）に従い実施した。

2.2 実証対象試験機の台数等

試験に供する実証製品の台数は 1 台とした。

2.3 実証項目

繰返し性（高濃度）、繰返し性（低濃度）、直線性、干渉影響試験（酸素・二酸化炭素・水分）、応答時間、再現性（ドリフト：高濃度）、再現性（ドリフト：低濃度）について実証した。

2.4 試験実施場所

株式会社堀場製作所 びわこ工場

3. 実証結果と考察

各試験方法は、本編 5. 実証の概要を参照。試験結果については、試験における理論値からの偏差を中心に記載し、結果については、申請メーカーの装置仕様における精度（校正直後、校正濃度で±15%）を判断基準の目安として記載した。偏差については、各試験において計算方法を示した。

3.1 試験設備の妥当性の確認

試験設備を実験計画書に基づき準備し、試験設備の妥当性を、公定法（JIS B7951）の一酸化炭素分析計（赤外線吸収方式）により、試料ガス発生濃度の絶対値及び試料ガスを分割した時の直線性（均等に分割されていること）の確認を実施した。その結果、試験設備は実験計画書に基づくものであることを確認した。

3.2 繰返し性試験

繰返し性試験は、高濃度（水素：9,060 ppb、一酸化炭素：9,270 ppb）と低濃度（水素：499 ppb、一酸化炭素：464 ppb）について実施した。高圧ガスボンベの製作上、高濃度は空気バランス、低濃度は窒素バランスのガスを使用したため、試験においては、ゼロガス等は高圧ガスボンベのバランスガス条件にあわせた。ゼロガス（精製空気あるいは窒素）及び校正用ガス（水素、一酸化炭素）を交互に測定した。

繰返し性試験結果としては、高濃度及び低濃度ともに、ゼロ点、スパン点の偏差は、装置仕様の精度範囲内であり、良好な結果であった。

表 3-1 繰返し性試験（高濃度）結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 精製空気 ○試験結果 偏差は、水素:0.0%、一酸化炭素:0.0%であり、各成分ともに、偏差は 0.0%で、良好な繰返し性が確認できた。
	校正用ガス (高濃度)	○スパンガス 水素 (9,060 ppb)、一酸化炭素 (9,270 ppb) ○試験結果 偏差は、水素:-1.2%~1.3%、一酸化炭素:-0.7%~1.3%であり、各成分とも、偏差も小さくまた成分の違いによる偏差も同等レベルで、良好な繰返し性が確認できた。

表 3-2 繰返し性試験 (低濃度) 結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、水素:-2.5%~2.0%、一酸化炭素:0.0%であり、各成分ともに良好な繰返し性が確認できた。
	スパンガス (低濃度)	○スパンガス 水素 (499 ppb)、一酸化炭素 (464 ppb) ○試験結果 偏差は、水素:-2.8%~3.2%、一酸化炭素:-1.1%~1.5%であった。各成分とも、偏差も小さくまた成分の違いによる偏差も同等レベルで、良好な繰返し性が確認できた。

3.3 直線性試験

直線性試験における偏差は 3%以内、近似直線の R^2 値は 0.99 以上であり、良好な相関性が確認できた。

表 3-3 直線性試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	校正用ガス (高濃度)	偏差は、水素: -2.1%~2.5%、一酸化炭素:-2.8%~0.9%であった。各成分とも、偏差も小さくまた、成分による偏差も同等レベルで、良好な直線性が確認できた。

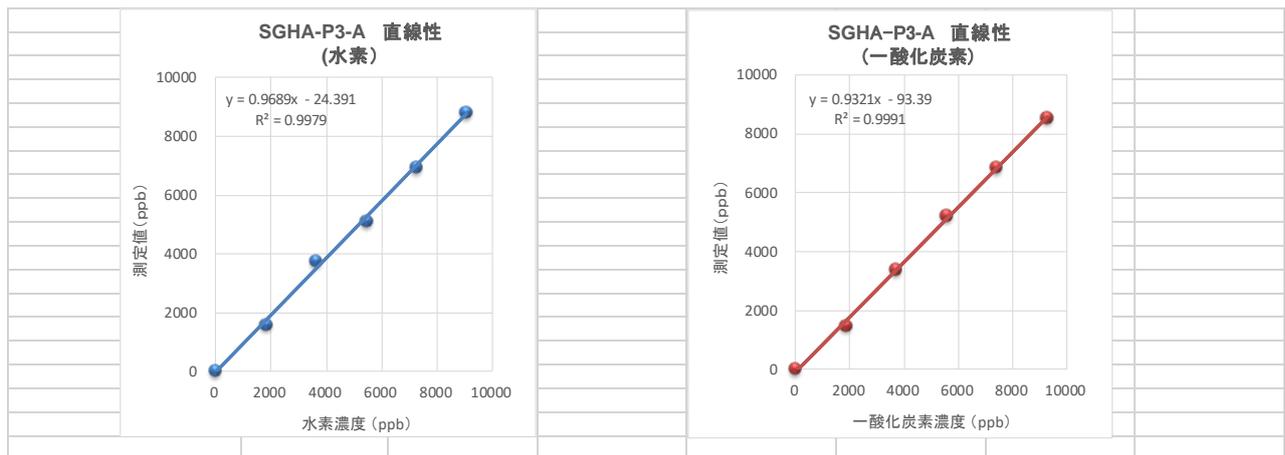


図 3-1 直線性試験結果 (水素及び一酸化炭素)

3.4 干渉影響試験

ゼロ点における影響はほとんどなく、スパン点における影響は、酸素及び二酸化炭素で、最大 2.5%、水分で最大 4.1%であり、影響が少ないことが確認できた。各影響試験における結果を、表 3-4、表 3-5、表 3-6 にまとめた。

表 3-4 酸素影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	酸素濃度 20.8 vol% の測定値（ゼロ点）を基準とし、酸素濃度を 11.4 vol%、15.2 vol% 及び 18.9 vol% に変動させた場合の偏差は、水素:0.1%~0.6%、一酸化炭素:0.0%~0.1%であった。ゼロ点における酸素影響としては、なかった。
	スパン点	酸素濃度 20.8 vol% の測定値を 100（スパンガス濃度は、水素：10,200 ppb、一酸化炭素：10,000 ppb）とした場合に、酸素濃度を 11.4 vol%、15.2 vol% 及び 18.9 vol% に変化させた場合の最大偏差は、水素：-1.0%~0.6%、一酸化炭素：-2.5%~0.1%であった。スパン点における影響としては、良好な結果であった。

表 3-5 二酸化炭素影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	二酸化炭素 0 ppm（精製空気導入）の測定値（ゼロ点）を基準とし、二酸化炭素濃度を 450 ppm、1,350 ppm、2,250 ppm に変動させた場合の偏差は、水素:0.0%~0.5%、一酸化炭素:0.0%であった。ゼロ点における二酸化炭素影響としては、良好な結果であった。
	スパン点	二酸化炭素 0 ppm の測定値を 100（スパンガス濃度は、水素：10,200 ppb、一酸化炭素：10,000 ppb）とした場合に、二酸化炭素濃度を 450 ppm、1,350 ppm、2,250 ppm に変化させた場合の偏差は、水素：-0.3%~0.5%、一酸化炭素：-1.5%~0.7%であった。スパン点における影響としては、良好な結果であった。

表 3-6 水分影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	相対湿濃度 0%（精製空気導入）の測定値を基準とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における偏差は、水素:0.0%、一酸化炭素:0.0%であった。ゼロ点における水分影響はなかった。
	スパン点	相対湿濃度 0%（精製空気導入）の測定値を基準とした場合の測定値を 100（スパンガス濃度は、水素：10,200 ppb、一酸化炭素：10,000 ppb）とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における偏差は、水素：-0.1%~4.1%、一酸化炭素：-0.1%~3.2%であった。スパン点における水分影響としては、良好な結果であった。

3.5 応答時間試験

90%応答時間の確認は、繰返し性試験時に実施した。試験装置は試料を注入後自動で計測がスタートし、2分でクロマトが終了する。このため、ガス分析計における一般的な90%応答の定義とは異なるが、1回の計測インターバルとして、2分を結果として記載する。

また、連続計測を実施する場合には、測定終了後、約1分程度の待ち時間で、次の測定が可能な状態となった。

表3-7 応答時間試験結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	測定時間 2分

3.6 再現性（ドリフト）試験

再現性（ドリフト）試験は試験開始時に校正を行い、その後試験中は、装置の校正は実施せず、試験終了時に再度、開始時と同条件にてスパンガスを導入し、高濃度（水素：9060 ppb、一酸化炭素：9270 ppb）と低濃度（水素：499 ppb、一酸化炭素：464 ppb）におけるゼロ点及びスパン点の変動を確認した。高濃度は11月14日から11月27日の13日間、低濃度は11月20日から11月28日の8日間で確認を実施した。高濃度側における偏差は、ゼロ点で0.0%、スパン点で水素及び一酸化炭素ともに4%以内であった。低濃度側における偏差は、ゼロ点0.3%、スパン点で、水素が8%以内、一酸化炭素が4%以内であった。測定成分毎の感度変化のばらつきも少なく、装置仕様の精度範囲内であり、良好な結果であった。

表3-8 再現性（ドリフト）試験（高濃度）結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	試験期間中の13日間(11月14日～11月27日)における、ゼロ点の変動はなく、スパン点感度変化は、水素:3.9%、一酸化炭素:-3.3%であり、安定した再現性が確認できた。

表3-9 再現性（ドリフト）試験（低濃度）結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	試験期間中の8日間(11月20日～11月28日)における、ゼロ点の変動は最大で-0.3%、スパン点感度変化は、水素:7.1%、一酸化炭素:3.4%であり、安定した再現性が確認できた。

3.7 実証からの注意事項（参考情報）

実証を実施した結果、水素の低濃度領域（数百 ppb 以下）の測定時及び一酸化炭素測定時の試料ガスが窒素バランスの時に注意すべき点があったので、下記にまとめて記載する。

3.7.1 水素計におけるゼロ点付近の測定

実証においては、各試験項目においてゼロガス（精製空気あるいは窒素）を導入し、ゼロ点の確認を実施した。ゼロガス導入時に、水素の測定値が数 ppb から最大で 70 ppb 程度の測定値となった。

実証では、試料ガスをシリンジで装置の注入口に打ち込む方法で実施したが、この試料打ち込み時に、大気が混入することが原因であることがわかった。

水素 100 ppb 以下を計測する場合には、オプションで準備されている、内蔵ガスサンプラーによる自動注入方式を使用することにより、大気の混入を防止することができるため、低濃度測定時には試料測定手法に注意が必要となる。

3.7.2 窒素バランスガスの計測

測定対象ガスとして、窒素バランスのガスを計測する場合、ガスクロのキャリアガスに精製した空気を使用しているため、キャリアガスと試料ガスの酸素濃度に差が生じることにより、クロマトグラムにおいて、水素と一酸化炭素の間に保持時間を持つピーク（以下窒素ピークと記載する。）が現れる。この窒素ピークによって、一酸化炭素の低濃度（数百 ppb 以下）測定時には、測定ができない場合があるため、窒素バランスのガスを計測する場合には注意が必要となる。

実証においては、理論値 185 ppb に対する測定値は 0.0 ppb、理論値 278 ppb に対する測定値は 275.4 ppb であった。実証結果からは、約 300 ppb 付近が測定値を得られる濃度であった。

4. 実証結果まとめ

実証は、装置の性能確認とともに、簡易計測器としての、「信頼性」、「実用性」、「簡便性」の3つの視点で試験（確認）を実施した。

4.1 信頼性

繰返し性試験、直線性試験、干渉影響試験のいずれの試験においても、水素及び一酸化炭素のばらつきも少なく、良好な性能を有していた。

干渉成分の影響については、酸素、二酸化炭素、水分ともに、ゼロ点における影響は1%以下であり、スパン点においても酸素、二酸化炭素の影響は最大で2.5%以下であり、水分影響も最大で4.1%以下であった。

再現性（ドリフト）は高濃度では13日間での変動幅は4%以下、低濃度では8日間での変動は水素8%以下、一酸化炭素4%以下であり、いずれも装置の精度仕様範囲内で、安定した結果が得られた。

測定毎に表示されるクロマトグラムのベースラインも安定しており、測定精度及び安定性に優れた装置である。シリンジによる試料注入方式の場合には水素100 ppb以下の計測及び窒素バランスガスの計測においては、一酸化炭素300 ppb付近以下の計測には注意が必要。

4.2 実用性

実証を実施した装置はマニュアル注入仕様（シリンジ）であり、1回の測定が2分で完了する。測定対象成分及びガスクロマトグラフィーであることを考慮すると、非常に早い応答であり、測定周期の短縮化が実現できる。

装置の制御や濃度演算は全てパソコンからコントロールする。AC 100 V~240 V の供給が可能な場所であれば、装置は小型・軽量のため現場でのオンサイト測定にも使用が可能。

4.3 簡便性

操作手順は簡単かつ容易である。測定は、シリンジを使用して注入する方式が標準であり、装置にシリンジで試料の打ち込みを行うと、測定は自動で開始し、測定終了後には、パソコン上に濃度表示がされ、約1分後にスタンバイ状態となり、次の測定が可能となる。操作は非常に簡易であった。

● 本編（詳細版）

1. 実証の概要と目的

平成 30 年度に選定された実証対象技術としては、平成 26 年度及び平成 29 年度に当協会が実証を実施した、NISSHA エフアイエス株式会社のセンサガスクロマトグラフと同一測定原理（半導体センサを使用したガスクロマトグラフィー）を使用し、水素及び一酸化炭素を測定する装置、SGHA-P3-A である。測定成分は、水素、一酸化炭素の 2 成分。測定対象濃度範囲は、水素：10 ppb~10,000 ppb、一酸化炭素：50 ppb~10,000 ppb となっている。

今回は自由枠への応募であるが、SGHA-P3-A は測定対象及び装置の構成が、平成 26 年度まで実施していた環境技術実証事業の「VOC 等簡易測定技術分野」と同じであること、また測定原理や装置仕様が平成 26 年度実施の装置と同じであるため、平成 29 年度と同様に従来の「VOC 等簡易測定技術分野」としての実証を実施した。

本実証は、以下に示す内容等を客観的に実証するものであり、実証申請者から提出された実証対象製品について、以下の視点から実証を行い、情報提供を行うものである。

- ・ 製品性能の信頼性
- ・ 測定現場での実用性
- ・ 製品操作等の簡便性

表 1 実証の視点

視点	内容
信頼性	各実証対象技術の用途において、求められる精度で信頼性ある測定が可能かどうか。
実用性	製品仕様や測定性能等が、測定現場での利用に適しているかどうか。
簡便性	製品仕様や操作手順等が、簡単かつ容易かどうか。

2. 実証参加組織と実証参加者の責任分掌

実証に参加する組織は、図 1 に示すとおりである。また、実証参加者の責任分掌は表 2 に示すとおりである。

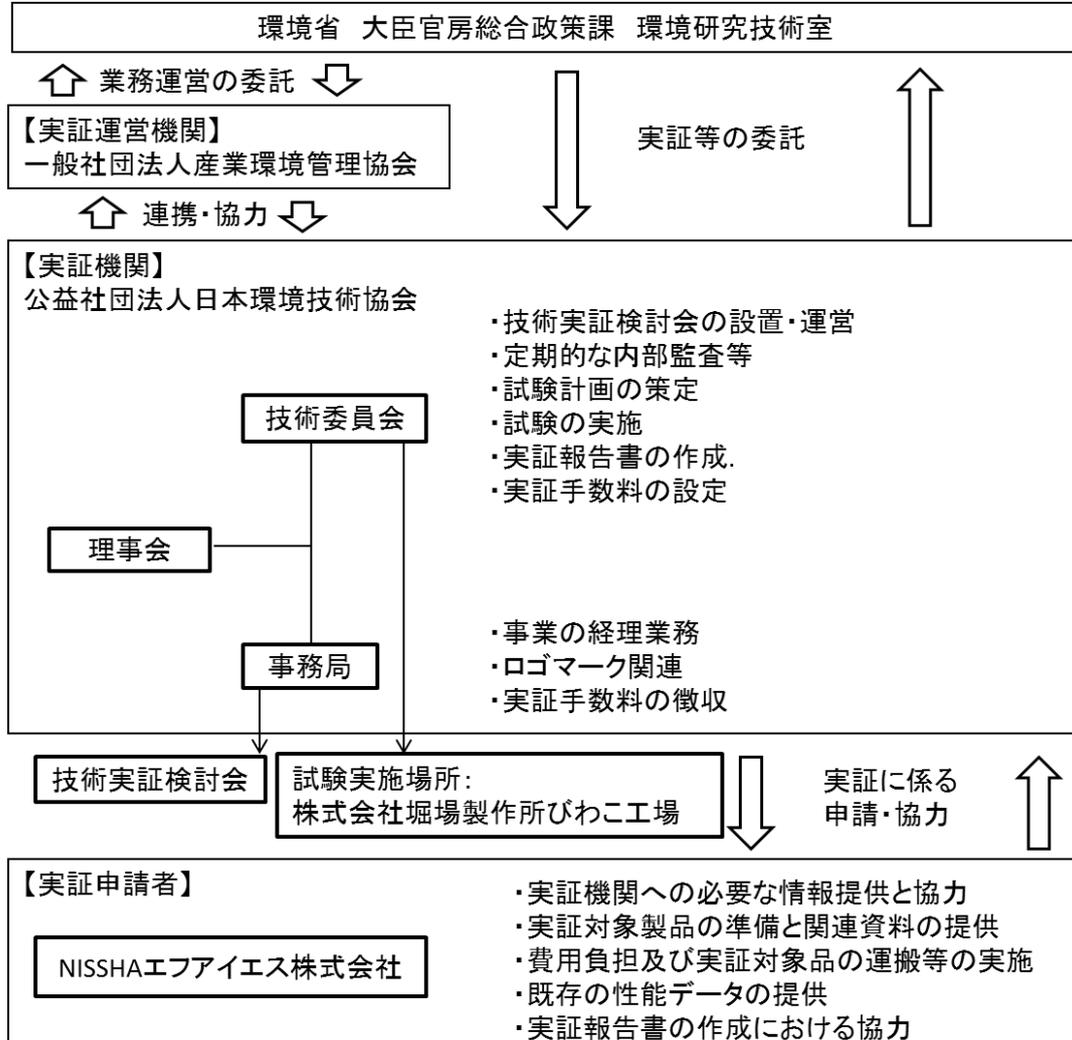


図 1 実証参加組織

表 2 実証参加者の責任分掌

区分	実証参加機関	責任分掌	参加者名
実証機関	公益社団法人 日本環境技術協会	実証の運営管理	藤原 雅彦 (責任者)
		技術実証検討会の設置・運営	平野 耕一郎
		試験計画の策定	吉成 晴彦
		試験の実施	加賀 健一郎
		実証結果の整理	水野 祐介
		実証報告書の作成	香川 明文
		品質管理システムの構築、実施、維持	賢持 省吾 角 心吾
		データの検証	
実証の監査			

3. 実証対象技術（機器等）の概要

本章（実証対象技術の概要）の情報は、環境技術開発者が自らの責任において申請した内容及びその情報を参考に整理したものであり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。

3.1 機器の特徴

検出器に半導体ガスセンサ(金属酸化物半導体式)を用いた、ガスクロマトグラフィーで、水素及び一酸化炭素の測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器は水素及び一酸化炭素に対する選択性と測定値として ppb 単位の計測が可能な高感度性を有し、サンプルを濃縮することなく低濃度の水素及び一酸化炭素濃度の計測ができる。

ガスクロマトグラフィーのキャリアガスには清浄空気（装置内蔵の吸引ポンプにより、外付けの空気浄化装置を通して大気中の水素を除去した空気）を使用することにより、大気中に存在する水素の影響を受けずに測定値として ppb 単位の水素を精度よく測定することを可能にするとともに、全体を小型、軽量化した分析装置となっている。

そのため、現場でのオンサイト測定も可能である。また、簡単な操作、日常での部品交換が不要なことなど、操作が容易で保守性に優れている。

なお、本測定器 SGHA-P3-A は、窒素、ヘリウム、空気（高純度ボンベガスなど大気でない空気）など、試料のベースガスに水素を含まないガス中の水素、一酸化炭素を測定するための測定器であり、空気（通常 500 ppb 程度の水素を含む）中の水素、一酸化炭素測定用には、測定器本体は同じで、外付けの空気浄化装置を使用しない SGHA-P3-B が別にラインナップされている。

試料採取方法としては、マニュアル注入仕様（シリンジ：自動測定開始機能付）及びオプションとして連続自動注入仕様（自動サンプリング装置）がある。試験はマニュアル注入仕様にて実施した。

○特徴・長所・セールスポイント

- ・水素（10 ppb~10,000 ppb）、一酸化炭素（50 ppb~10,000 ppb）を高感度に定量することができる。
- ・シリンジで試料ガスを注入すると自動的に測定を開始し、2分で測定を完了し、測定終了後約1分で次の測定が可能なため、1サイクル約3分での計測が可能。
- ・連続自動注入装置付き仕様もオプションで準備可能。
- ・小型、軽量で、持ち運び可能。

3.2 測定原理

センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A は、半導体ガスセンサを検出器に用いたガスクロマトグラフィー方式の水素及び一酸化炭素測定器。ガスクロマトグラフィーにより多くのガスの混合物から水素、一酸化炭素を分離し、高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量される。測定原理図を図 3-1 に示す。

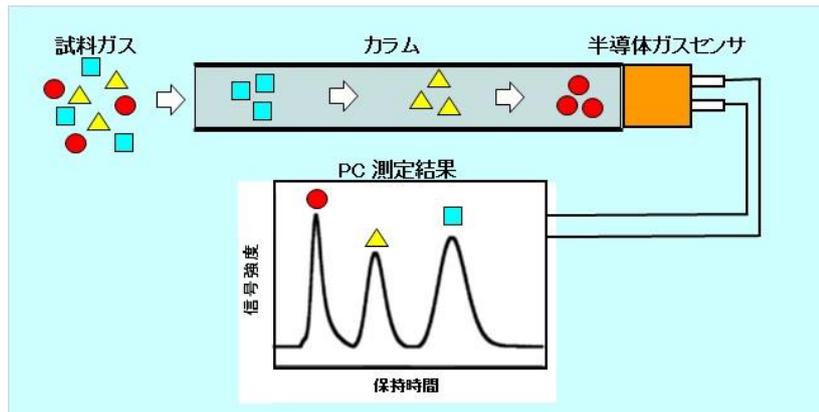


図 3-1 測定原理図

図 3-2 に装置構成図を示す。この図は、オプションの連続自動注入仕様のため、オートサンプラーが内蔵されている。

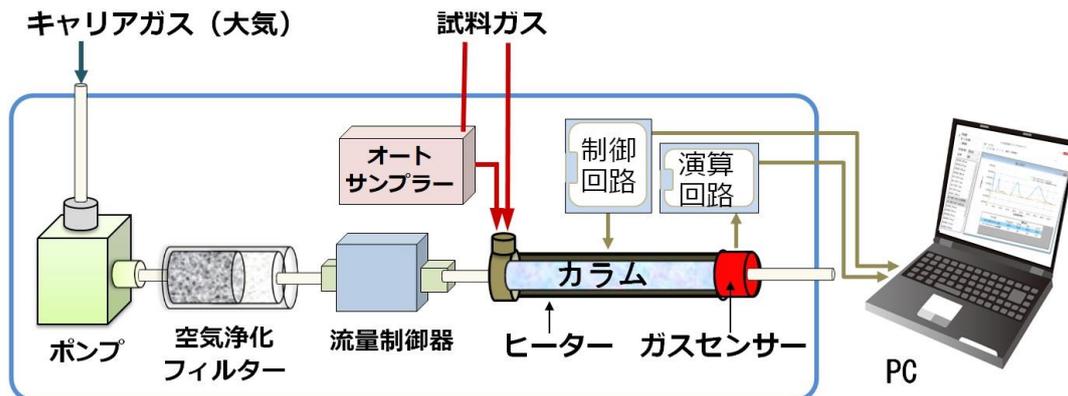


図 3-2 装置構成図

3.3 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-Aでは検知器として、半導体ガスセンサSBシリーズを使用している。半導体ガスセンサは酸化錫などの金属酸化物半導体有感ガス材料とし、その表面にガスが吸着した場合に電気抵抗が変化することを利用してガスを検出する。SBシリーズガスセンサは、非常に小型で消費電力が小さく、また高感度、高速応答というガスクロマトグラフィの検出器に適した特徴を持っている。

特にガスに対する感度は通常のガスクロマトグラフィの検出器と比べて格段に高く、半導体ガスセンサを検出器に用いることにより、少ない試料での高感度測定が可能。

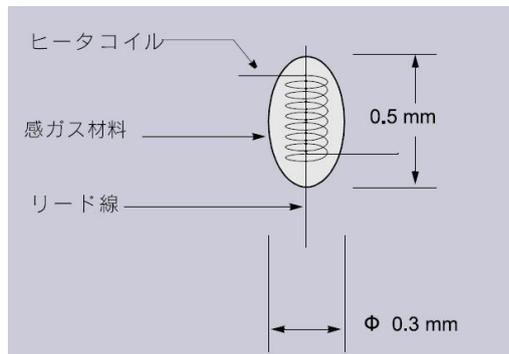


図 3-3 センサ構造

3.4 定量方法

図 3-4 に水素及び一酸化炭素の10 ppbから10,000 ppbの標準ガスを測定した場合のガスクロマトグラムを示す。横軸は保持時間、縦軸はセンサーからの信号量を示す。

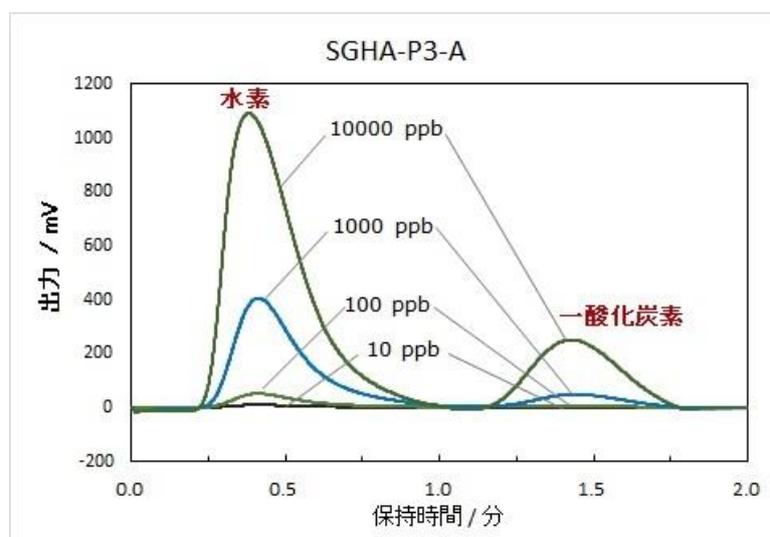


図 3-4 水素及び一酸化炭素の標準ガスクロマトグラム

図3-5はガスクロマトグラムのピーク高さ（信号強度）と標準ガス濃度の関係を示す。半導体ガスセンサの特性上、濃度の対数と信号強度の対数が比例関係となり、この関係式を用いて、ガスの濃度を算出する。

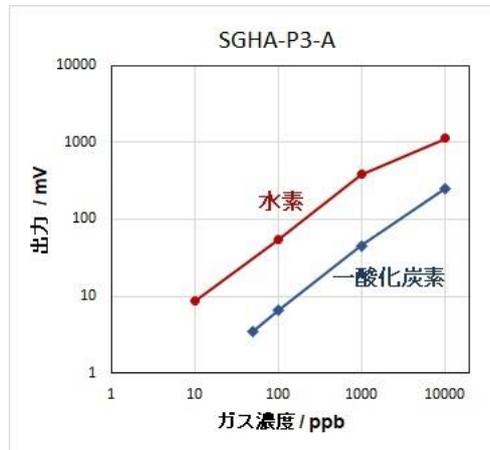


図3-5 水素及び一酸化炭素濃度とセンサ出力の関係

3.5 データ解析方法

測定結果の解析には専用のデータ解析ソフト「SGC Analyzing Software」を使用している。一般的なガスクロマトグラムでは、各ピークのピーク面積を用いて定量を行うが、SGCではピーク高さを用いて定量を行う。ピーク高さで濃度を算出することにより、保持時間の近い干渉ガスの影響及びノイズの影響を小さくしている。測定精度、再現性は面積計算の場合と同等。

測定したガスクロマトグラムのベースラインを補正することにより、ピーク高さを正確に測定する。ベースラインが多少傾いていても測定精度に問題はない。

図3-6のように、二つのピークに重なりが生じる場合、先にでるピーク高さが後にでるピーク高さに影響する。このような場合には予め指定した干渉ガスに対して、図3-6のように波形分離を行い、濃度精度に干渉ガスの影響がでないようにすることができる。

測定対象ガスのピークの前に干渉ガスのピークがあり、干渉ガスピークのショルダーピークになった場合など、極大値ピークを持たない場合でも、二次微分ピークによりピークを検出して測定する。この場合、保持時間がやや右にずれるがソフトで補正して正しい位置を検出させている。

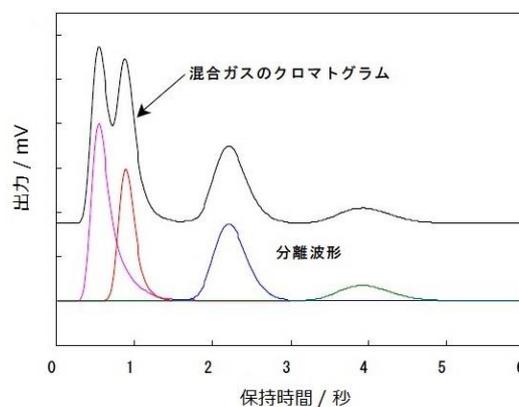


図3-6 ガスクロマトグラム

3.6 製品データ

表 3 - 1 に実証対象技術の仕様の一部を示した。

表 3 - 1 実証対象技術の仕様の一部

企業名	NISSHA エフアイエス株式会社	
技術・製品の名称	センサガスクロマトグラフ	
技術・製品の型番	SGHA-P3-A	
測定対象物質	水素、一酸化炭素	
測定濃度範囲	水素：10 ppb~10,000 ppb 一酸化炭素：50 ppb~10,000 ppb	
測定原理	半導体ガスセンサを使用したガスクロマトグラフィー	
重量	6.8 kg (空気浄化装置 1.3kg を含む)	
価格	定価 マニュアル注入仕様 (シリンジ) (税別) 連続自動注入仕様 (自動サンプリング装置)	225 万円 292.5 万円
外形寸法	W 260×H 135×D 435 (mm)	
利用用途	屋内、屋外、工場等の環境中水素、一酸化炭素計測。呼気ガス。海水中水素 (ヘッドスペースガス)。金属から発生する微量水素 (水素脆性研究用途)。	
校正用標準物質等	有	
校正方法	標準ガスによる自動校正	
サンプリング方式	シリンジによる手動注入方式 (連続自動注入装置による連続自動測定方式も可能)	
試料ガス注入量	1ml	
キャリアガス	清浄空気 (外付け空気浄化装置を使用)	
電源	AC 100 V~240 V 最大 100 VA	
操作環境	室温：10℃~30℃、相対湿度：80%以下	
操作環境 (その他)	屋内 (高濃度のガスが存在する環境での測定は不可)	
製品保管条件	-20℃~60℃、20%~80%RH (結露なきこと) 2 週間以上電源投入しなかった場合、使用開始前数時間の電源投入が望ましい。	
製品保証期間	製造後 12 ヶ月間	
応答時間	測定時間 2 分	

3.7 現場における実ガス測定希望（オプション）

申請時の現場における実ガス測定（オプション）希望の有無は、表3-2に示した。
現場における実ガス測定（オプション）試験は、申請機関と協議の上、実施しない。

表3-2 現場における実ガス測定（オプション）希望の有無

申請機関名	技術・製品の名称・型番	希望の有無
NISSHA エフアイエス株式会社	センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A	無

4. 試験場所及びスケジュールの概要

4.1 試験場所の名称及び設備

- ・試験場所：株式会社堀場製作所 びわこ工場
- ・試験設備：ゼロガス精製、ガス混合、流量制御及び湿度コントロール可能な設備を使用。

4.2 試験期間

試験は「平成 30 年度 環境技術実証事業（テーマ自由枠）VOC 等簡易測定技術 実証試験計画書」（技術・製品の名称・型番：センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A）に従い、平成 30 年 11 月 12 日（月）～11 月 29 日（木）の期間において実施した。表 4-1 に実績を示す。

表 4-1 試験スケジュール

11 月 12 日（月）	11 月 13 日（火）	11 月 14 日（水）	11 月 15 日（木）	11 月 16 日（金）
・試験機持込み ・試験設備組立/調整/ 確認	・感度等確認&校正 ・直線性試験 (高濃度)	・装置の妥当性確認 ・再現性試験開始 (高濃度)		
11 月 19 日（月）	11 月 20 日（火）	11 月 21 日（水）	11 月 22 日（木）	11 月 23 日（金）
	・繰返し性試験 (低濃度) ・再現性試験開始 (低濃度) ・窒素バランスガス 影響試験	・繰返し性試験 (高濃度) ・二酸化炭素影響 試験	・水分影響試験	
11 月 26 日（月）	11 月 27 日（火）	11 月 28 日（水）	11 月 29 日（木）	11 月 30 日（金）
・酸素影響試験	・再現性試験終了。 (高濃度)	・再現性試験終了 (低濃度)	・撤去	

※[斜体字は試験計画書以外の試験]

4.3 実証対象試験機の台数等

試験に供する実証製品の台数は 1 台、試験装置の妥当性（試験フローや希釈率等の確認）確認用及び各試験における発生濃度の確認用として、一酸化炭素濃度連続測定における公定法（JIS B7951 大気中の一酸化炭素自動測定器）である、赤外線吸収方式（NDIR 法）の分析計を用いた。表 4-2 に実証製品、及び比較用測定機の仕様の一部を示した。

表 4-2 実証製品、公定法比較機の仕様の一部

型番	測定原理	測定範囲	試料採取	備考
SGHA-P3-A	半導体センサを使用した ガスクロマトグラフィー	水素： 10 ppb-10,000 ppb 一酸化炭素： 50 ppb-10,000 ppb	サンプルガス： 1 mL/回	シリンジによる 手動注入
APMA-370	赤外線吸収方式 (NDIR 法)	測定レンジとして 0-5 ppm から 0-50 ppm	1.5 L/min	堀場製作所製

4.4 実証項目

本試験では、実証対象製品の個別の物質の測定能力は、原則として申請者が提出する書類を参考に
 する。試験では混合ガス(模擬ガス)を使用し測定した。項目別の視点と方法を、表 4-3 に示した。

表 4-3 実証項目別の視点と方法

項目	指標	視点			方法	
		信頼性	実用性	簡便性	書類	試験
ガス測定に係る評価項目 (書類確認+実測)						
①測定範囲			○		○	—
②繰返し性	偏差等	○			○	◎
③直線性	相関等	○			○	◎
④干渉影響試験	比率等	○			○	◎
⑤応答時間	時間	○	○		○	◎
⑥再現性	偏差等	○			—	◎
⑦操作性	偏差等			○	—	◎

注) 方法の◎印は、実証においてデータの取得等を実施する。

5. 実証の概要

各試験方法は、「平成 30 年度環境技術実証事業（テーマ自由枠）VOC 等簡易測定技術 実証試験計画書」（技術・製品の名称・型番：センサガスクロマトグラフ SGHA-P3-A）に基づき実施した。

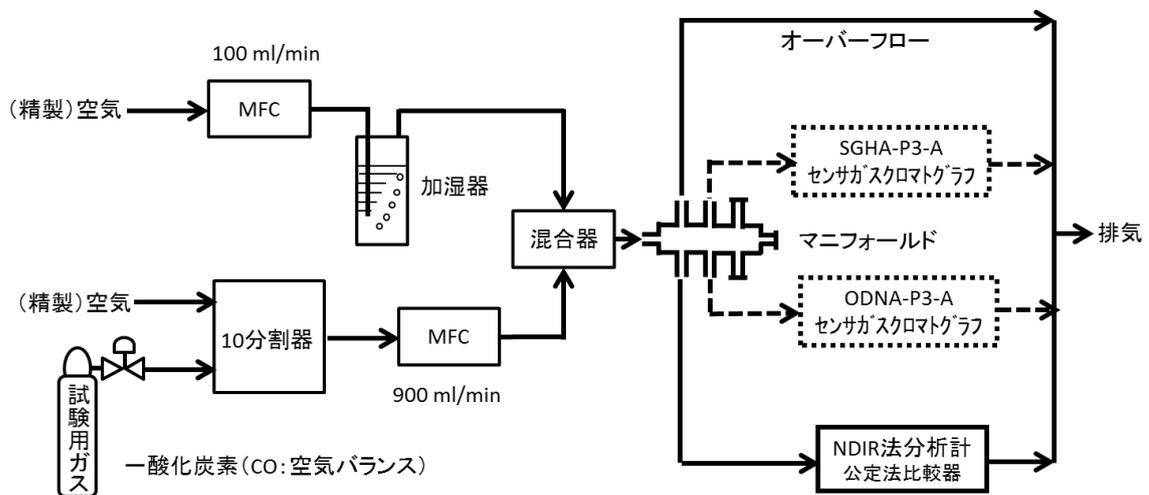
試験結果については、試験における理論値からの偏差を中心に記載し、結果については、実証申請者の装置仕様における精度（校正直後、校正濃度で±15%）を判断基準の目安として記載した。偏差の求め方については、各試験において計算方法を示した。

5.1 試験設備の妥当性の確認

試験の基本流路系統図を図 5-1 に示す。試験開始にあたり、ガス流路やサンプルガス流量の確認のため、一酸化炭素ガスを使用し、試験設備が設計通りに機能していることを、一酸化炭素計測の公定法である、赤外線吸収方式を使用した分析装置（堀場製作所 大気汚染監視用一酸化炭素濃度測定装置：APMA-370）の測定値により妥当性を確認した。

○ 試験ガスの種類と濃度

- ・ 確認用ガス：一酸化炭素 6.87 ppm（空気バランス）、ゼロガス（精製空気）



※ MFC:マスフローコントローラー

図 5-1 試験の基本流路系統図（試験装置の妥当性確認）

5.2 試験方法

試験は、図 5-2 以降の試験フローにより発生させたガスが安定した後、マニフォールドから、専用シリンジにより試料ガスを採取（1 回あたり 1ml）し、試験器に注入した。

試験データはデータ処理用のパソコンに表示される濃度値（表示部）を読み取り Excel File に書き込むとともに、パソコンに自動保存されるデータを使用した。

試料の採取及び注入にあたっては、ばらつきを低減するため、シリンジに試料ガスを 3 回吸引・排気を行い、4 回目に採取した試料ガスを使用した。また、試料採取時の誤差を低減するため、試料ガスの採取は試験期間中同じ担当者が実施した。

専用シリンジは、ゼロガス用とスパンガス用を区別し、更に直線性試験においては、濃度毎のシリンジを使用した。

- ・ゼロ点及びスパン点の校正は試験開始時に実施し、その後は実施しなかった。
- ・ゼロガスは精製空気あるいは窒素を使用した。試験用ガスのバランスガスにあわせた。
- ・キャリアガスには、清浄空気（大気を内蔵ポンプにより吸引し、外付けの空気浄化装置で大気中の水素を除去した空気）を使用した。

5.3 試験用ガスの種類と濃度

試験用ガスの種類と濃度を下記表 5-1 に示す。試験は空気バランスで実施することを基本とした。但し、低濃度（試験濃度として約 500 ppb）における試験においては、空気バランスの高圧ガスの製造が出来なかったため、窒素バランスのガスを使用した。

表 5-1 試験用ガス

	用途	混合	ガス種	化学式	濃度	容器	容器番号	本数
①	SGHA-P3-A スパンガス	3 種混合 ガス	一酸化炭素	CO	10.30 ppm	10L	BISC1867	1 本
			水素	H ₂	10.07 ppm			
			空気	(AIR)	バランス			
②	SGHA-P3-A 繰返し性 試験用ガス	3 種混合 ガス	一酸化炭素	CO	1.030 ppm	10L	DIC01177	1 本
			水素	H ₂	1.108 ppm			
			窒素	(N ₂)	バランス			
③	SGHA-P3-A 干渉試験用 スパンガス	3 種混合 ガス	一酸化炭素	CO	100.0 ppm	10L	SISA04172	1 本
			水素	H ₂	100.2 ppm			
			空気	(AIR)	バランス			
④	干渉影響 試験用ガス	2 種混合 ガス	二酸化炭素	CO ₂	0.500 vol%	10L	5K91066	1 本
			空気	(AIR)	Balance			
⑤	干渉影響 試験用ガス	2 種混合 ガス	酸素	O ₂	20.75 vol%	10L	BISA1992	1 本
			窒素	(N ₂)	バランス			

5.4 繰返し性、直線性、応答時間 試験

図5-2の流路で試験用ガスを調製し、繰返し性、直線性試験を実施した。応答時間は繰返し性試験時に測定した。試験パターン(例)を図5-3に示した。直線性試験は、ガス分割器(堀場エステック 標準ガス分割器 SGD-710C)を使用し、5分割のデータにより確認した。

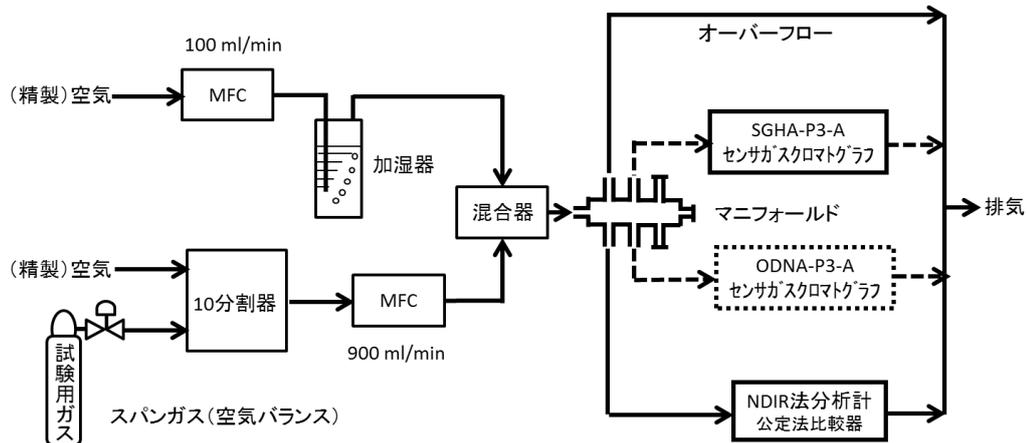


図5-2 繰返し性、直線性、応答時間試験の流路系統図

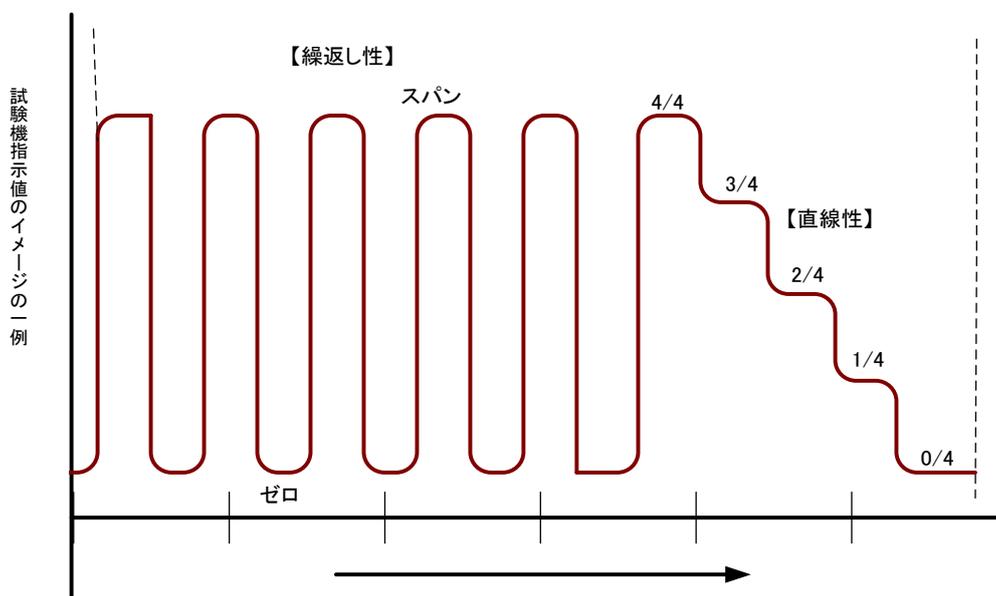


図5-3 繰返し性、直線性試験パターン(例)

5.5 干渉影響試験

干渉影響試験は酸素、二酸化炭素、水分について実施した。

試験はゼロガス（精製空気）にそれぞれ、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施すると共に、各スパンガスに、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施した。

5.5.1 酸素影響試験

酸素影響試験の酸素濃度は 18.9 vol%、15.2 vol%、11.4 vol%について試験を実施した。試験用ガスの調製方法を図 5-4 に、試験パターン（例）を図 5-5 に示した。

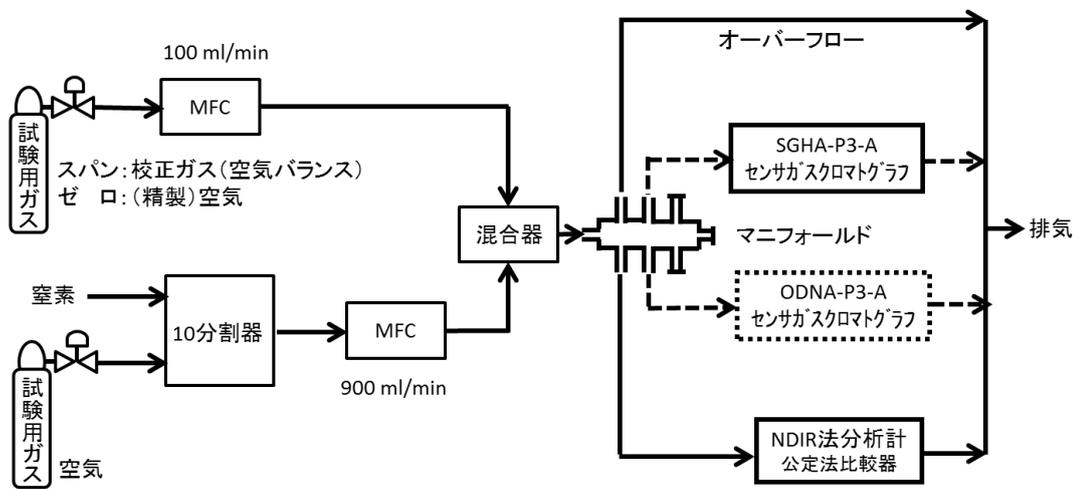


図 5-4 酸素影響試験の流路系統図

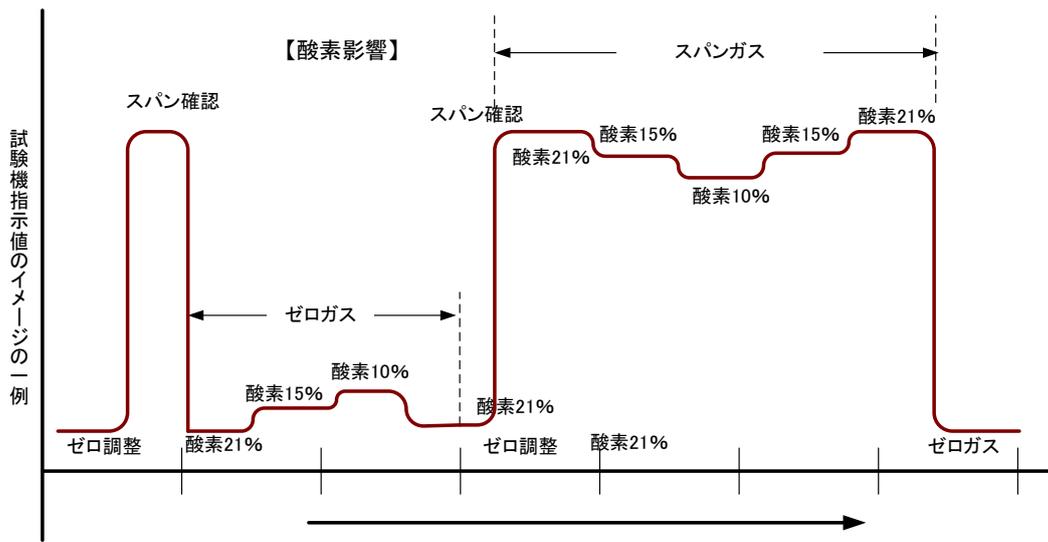


図 5-5 酸素影響試験のパターン（例）

5.5.2 二酸化炭素影響試験

二酸化炭素影響試験の二酸化炭素濃度は 450 ppm、1,350 ppm、2,250 ppm について試験を実施した。試験用ガスの調整方法を図 5-6 に、試験パターン (例) を図 5-7 に示した。

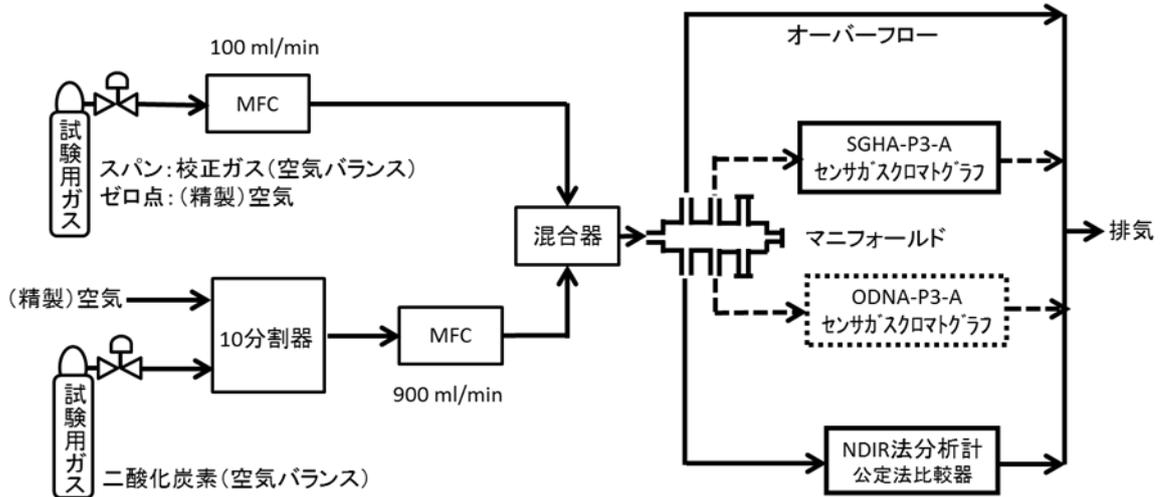


図 5-6 二酸化炭素影響試験の流路系統図

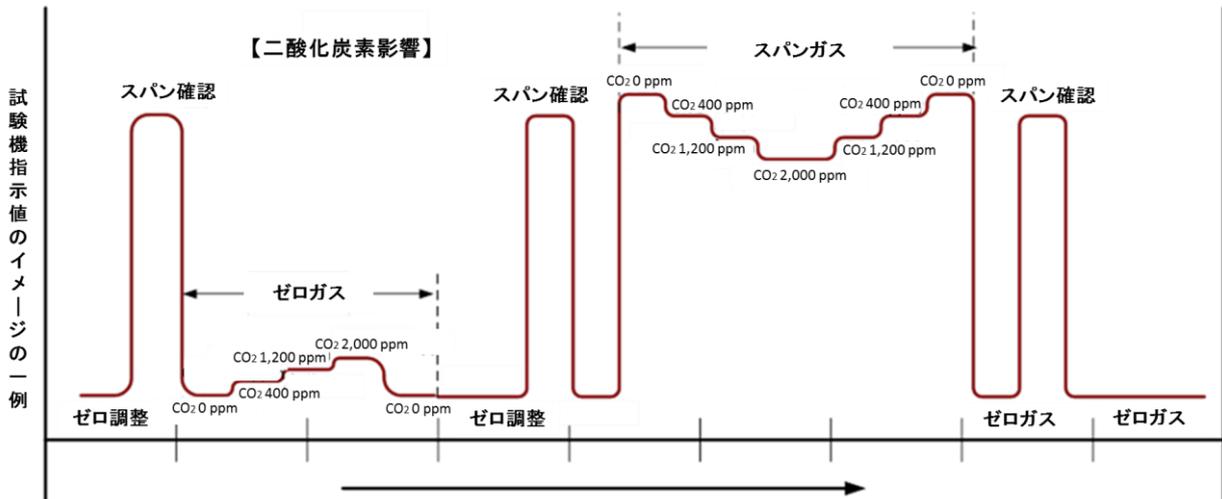


図 5-7 二酸化炭素影響試験のパターン (例)

5.5.3 水分影響試験

水分影響試験の水分濃度は 25°C 付近における相対湿度 30%、60%、80% について試験を実施した。試験用のガス調整方法を図 5-8 に、試験パターン (例) を図 5-9 に示した。

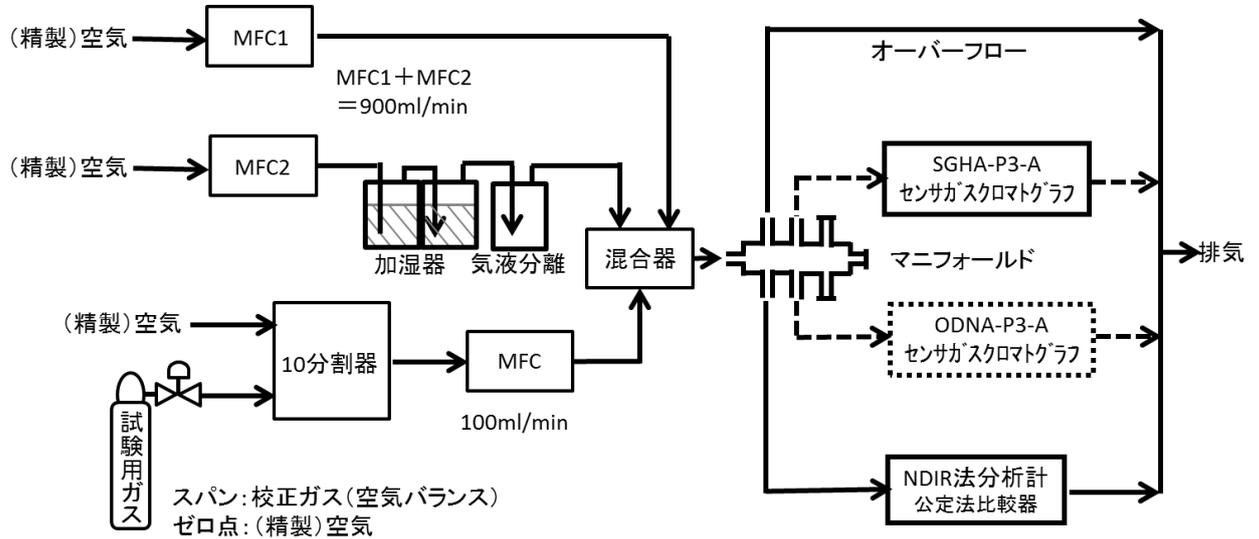


図 5-8 水分影響試験の流路系統図

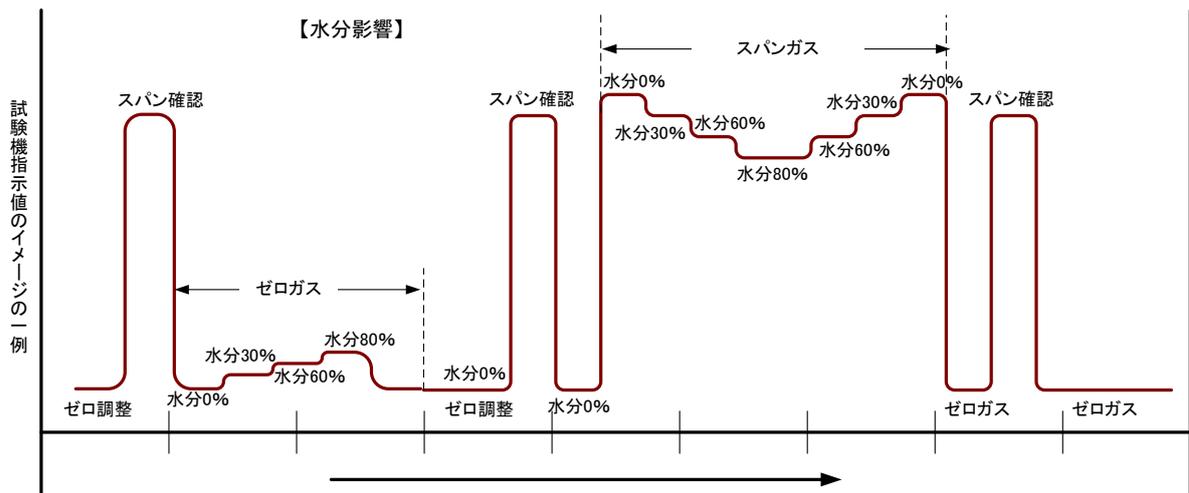


図 5-9 水分影響試験のパターン (例)

5.6 再現性（ドリフト）試験

試験終了時に、試験開始時と同じゼロガス及びスパンガスを導入し、測定した時の各々の指示値を読み、試験期間中におけるの指示の偏差を確認した。再現性試験は、水素及び一酸化炭素の高濃度（水素：9,060 ppb、一酸化炭素：9,270 ppb）と低濃度（水素：499 ppb、一酸化炭素：464 ppb）において実施した。

試験期間中の校正は行わず、スパン感度の確認のみを行い、他の試験完了時に、試験開始時に使用したスパンガスを導入し、偏差を調べることにより、再現性（ドリフト）試験とする。

5.7 現場における実ガス測定

現場における実ガス測定（オプション）試験は、実証申請者と協議の上、実施していない。

6. 実証結果と考察

今回の実証においては、水素計の測定対象範囲が、10 ppb~10,000 ppb、一酸化炭素の測定対象範囲が、50 ppb~10,000 ppb となっている。過去の実証では測定対象濃度の高い側での試験を実施してきたが、水素計測では、金属から発生する微量水素（水素脆性）、一酸化炭素では細胞から発生する微量一酸化炭素など低濃度領域における計測用途もあるため、今回の実証においては、低濃度領域についても、繰返し性や再現性についても試験を実施した。

また、干渉影響ガスとしては、測定におけるバックグラウンドは使用目的からは、主に大気中の測定となるため、一般的な大気成分で存在濃度が高いガスである、酸素、二酸化炭素、水分（相対湿度）の影響について確認試験を実施した。

試験データは、実際に確認したデータについては、他の数値と区別するため、各表においてピンク色の網掛をするとともに、太字（青色）で記載した。また、結果は試験装置が表示した濃度値をそのまま記載してあるため、理論値の有効桁数とは一致していない。

青色の網掛けの計算については、スパンの影響値についてはゼロ点の変動を差分したスパン幅として記載した。各試験結果の計算の方法は個別に各試験結果とあわせて記載した。

※表及びグラフに記載の数値の表示については、下記の方法で記載した。

- ・試験用ガス濃度：高圧ガスボンベメーカーの「ガス分析試験成績書」に記載の数値
- ・測定値：各実証製品の表示値

6.1 試験設備の妥当性の確認

試験設備を試験計画書に基づき準備し、試験設備の妥当性を、公定法（NDIR 法）の一酸化炭素分析計により、発生濃度の絶対値及びガスを分割した時の直線性（均等に分割されていること）の確認を実施した。その結果を表 6-1 に示す。試験設備は試験計画書に基づくものであることを確認した。直線性は下記の計算式で計算した。

$$\text{直線性 (\%)} = (\text{各分割点のスパン測定値} - 0/5 \text{ のゼロ測定値}) \div (\text{5/5 のスパン測定値} - 0/5 \text{ のゼロ測定値}) \times 100$$

表 6-1 試験設備の妥当性確認結果

・試験日	2018年11月14日(水) くもり 室温:24.3℃、湿度:35%、大気圧:1017.0 hPa		
・使用ガス	ガス① 水素&一酸化炭素混合(校正用ガス) 水素 10.07 ppm、一酸化炭素 10.30 ppm (空気バランス)		
・試験条件	ガス①1000 ml/min+加湿精製空気 500.0 ml/min (APMA-370のサンプルガス流量 1.5 L /min)		
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	APMA-370(測定値)
		一酸化炭素(ppm)	一酸化炭素(ppm)
ゼロ(0/5)	空気	0.00	0.00
スパン(5/5)	ガス①	6.87	6.67
スパン(4/5)	ガス①	5.49	5.28
スパン(3/5)	ガス①	4.12	3.97
スパン(2/5)	ガス①	2.75	2.62
スパン(1/5)	ガス①	1.37	1.29
ゼロ(0/5)	空気	0.00	-0.01
直線性:%		5/5	100.0
		4/5	79.2
		3/5	59.5
		2/5	39.3
		1/5	19.3
		0/5	0.0

注) 実証における、直線性試験では、結果を他の試験項目とあわせ偏差(%)で記載しているが、試験設備の妥当性の確認においては、使用した一酸化炭素分析計の装置仕様として、直線線はフルスケールの±1.0%と定義されているため、妥当性の確認においてのみ、直線性を各測定値に対する偏差(%)ではなく、フルスケール(本試験では、5/5の測定値を100%とした時の各分割点の測定値の比率)で記載した。

6.2 繰返し性試験

6.2.1 繰返し性試験 高濃度

1) 試験結果

試験結果を表 6-2 に示した。ゼロ及びスパンの偏差は下記の式で計算した。

$$\text{ゼロ最大偏差 (\%)} = (\text{ゼロ測定値の最大値} - \text{ゼロ平均値}) \div (\text{スパン平均値} - \text{ゼロ平均値}) \times 100$$

$$\text{ゼロ最小偏差 (\%)} = (\text{ゼロ測定値の最小値} - \text{ゼロ平均値}) \div (\text{スパン平均値} - \text{ゼロ平均値}) \times 100$$

$$\text{スパン最大偏差 (\%)} = \{\text{MAX (各回のスパン測定値} - \text{各回のゼロ測定値)} - \text{スパン平均値}\} \div (\text{スパン平均値} - \text{ゼロ平均値}) \times 100$$

$$\text{スパン最小偏差 (\%)} = \{\text{MIN (各回のスパン測定値} - \text{各回のゼロ測定値)} - \text{スパン平均値}\} \div (\text{スパン平均値} - \text{ゼロ平均値}) \times 100$$

表 6-2 繰返し性試験 (高濃度) 結果

試験日		2018年11月21日(水) 晴れ、室温:24.2℃、湿度:33%、大気圧:1025.0 hPa					
使用ガス		ガス① 水素 & 一酸化炭素混合 (校正用ガス) 水素 10.07 ppm、一酸化炭素 10.30 ppm (空気バランス)					
試験条件		ガス① 900 ml/min + 加湿精製空気100.0 ml/min					
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (秒)	一酸化炭素 (秒)
ゼロ 1回目	精製空気	0	0	6.3	0.0	27.3	0.0
スパン 1回目	ガス①	9060	9270	9841.5	9254.7	23.1	84.0
ゼロ 2回目	精製空気	0	0	6.3	0.0	27.3	0.0
スパン 2回目	ガス①	9060	9270	9791.4	9174.7	23.1	84.1
ゼロ 3回目	精製空気	0	0	3.5	0.0	27.3	0.0
スパン 3回目	ガス①	9060	9270	9694.0	9106.6	23.4	84.6
ゼロ 4回目	精製空気	0	0	4.6	0.0	27.7	0.0
スパン 4回目	ガス①	9060	9270	9643.6	9073.7	23.6	85.0
ゼロ 5回目	精製空気	0	0	3.4	0.0	28.2	0.0
スパン 5回目	ガス①	9060	9270	9591.7	9067.0	23.5	84.9
ゼロ 6回目	精製空気	0	0	3.1	0.0	27.3	0.0
繰返し性 (平均値からの偏差): %			ゼロ平均値	4.8	0.0	-	-
			最大値偏差	0.0	0.0	-	-
			最小値偏差	0.0	0.0	-	-
			スパン平均値	9707.6	9135.3	-	-
				最大値偏差	1.3	1.3	-
			最小値偏差	-1.2	-0.7	-	-

2) 結果の考察

表 6-3 に試験結果をまとめた。精製空気を使用したゼロ点と校正用ガスによるスパン点における繰返し性試験を実施した。ゼロ点における偏差は 0.0% と非常に安定していた。また、スパン点においては水素、一酸化炭素ともに最大偏差は 1.3% であり、測定成分によるばらつきの差も少なく、いずれの偏差も装置使用の精度範囲内で安定していた。パソコン画面上に表示されるクロマトも毎回、スタート時と終了時ともに、ベースラインに戻っていることが確認できた。

表 6-3 繰返し性試験 (高濃度) 結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 精製空気 ○試験結果：偏差は、水素:0.0%、一酸化炭素:0.0%であった。各成分とも、偏差は0.0%で、良好な繰返し性が確認できた。
	校正用ガス	○スパン校正ガス 水素 (9,060 ppb)、一酸化炭素 (9,270 ppb) ○試験結果：偏差は、水素:-1.2%~1.3%、一酸化炭素:-0.7%~1.3%であった。各成分とも、偏差も小さくまた成分の違いによる偏差も同等レベルで、良好な繰返し性が確認できた。

6.2.2 繰返し性試験 低濃度

1) 試験結果

試験結果を表 6-4 に示した。ゼロ及びスパンの偏差の計算方法は 6.2 と同じ。

表 6-4 繰返し性試験 (低濃度) 結果

試験日		2018年11月20日(火) 晴れ、室温:24.1℃、湿度:31%、大気圧:1021.0 hPa					
使用ガス		ガス② 水素&一酸化炭素混合(繰返し性試験用ガス) 水素 1.108 ppm、一酸化炭素 1.030 ppm (窒素バランス)					
試験条件		ガス②(ガス分割器にて5/10) 900 ml/min+加湿窒素100.0 ml/min					
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(秒)	一酸化炭素(秒)
ゼロ_1回目	窒素	0	0	33.6	0.0	27.0	0.0
スパン_1回目	ガス②	499	464	454.1	459.1	25.6	81.6
ゼロ_2回目	窒素	0	0	32.1	0.0	27.1	0.0
スパン_2回目	ガス②	499	464	449.7	456.1	25.7	81.6
ゼロ_3回目	窒素	0	0	18.8	0.0	27.3	0.0
スパン_3回目	ガス②	499	464	446.4	457.8	25.6	86.0
ゼロ_4回目	窒素	0	0	23.0	0.0	27.8	0.0
スパン_4回目	ガス②	499	464	464.6	467.9	25.3	81.2
ゼロ_5回目	窒素	0	0	36.7	0.0	27.1	0.0
スパン_5回目	ガス②	499	464	472.9	464.9	25.4	81.4
ゼロ_6回目	窒素	0	0	30.8	0.0	26.8	0.0
繰返し性 (平均値からの偏差): %			ゼロ平均値	28.8	0.0	-	-
			最大値偏差	2.0	0.0	-	-
			最小値偏差	-2.5	0.0	-	-
			スパン平均値	428.7	461.2	-	-
			最大値偏差	3.2	1.5	-	-
			最小値偏差	-2.8	-1.1	-	-

2) 結果の考察

表 6-5 に試験結果をまとめた。精製空気を使用したゼロ点と校正用ガスによるスパン点における繰返し性試験を実施した。ゼロ点における偏差は水素が最大-2.5%、一酸化炭素が 0.0%であった。また、スパン点においては水素の大きい方の偏差が 3.2%、一酸化炭素が 1.5%であり、測定成分によるばらつきの差も少なく、いずれの偏差も装置仕様の精度範囲内で安定していた。パソコン画面上に表示されるクロマトも毎回、スタート時と終了時ともに、ベースラインに戻っていることが確認できた。

表 6-5 繰返し性試験（低濃度）結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、水素:-2.5%~2.0%、一酸化炭素:0.0%であった。各成分とも、良好な繰返し性が確認できた。
	校正用ガス	○スパン校正ガス 水素 (499 ppb)、一酸化炭素 (464 ppb) ○試験結果 偏差は、水素:-2.8%~3.2%、一酸化炭素:-1.1%~1.5%であった。各成分とも、偏差も小さくまた成分の違いによる偏差も同等レベルで、良好な繰返し性が確認できた。

6.2.3 繰返し性試験まとめ

装置の仕様として、水素の測定範囲は 10 ppb~10,000 ppb、一酸化炭素の測定範囲は、50 ppb ~10,000 ppb となっている。高濃度（水素：9,060 ppb、一酸化炭素：9,270 ppb）及び低濃度（水素：499 ppb、一酸化炭素：464 ppb）における繰返し性試験を実施した結果、いずれの濃度においても、安定した繰返し性が確認できた。

6.2.4 クロマトグラム

繰返し性試験の時の高濃度と低濃度におけるクロマトグラムを図 6-1 に示す。

ガス濃度によりクロマトグラムの保持時間が異なっているが、この現象は濃度域ごとに繰返し性があり、各濃度域での保持時間でピーク高さを算出して検量線を作成しているため、クロマトグラムの保持時間が濃度により異なっても、測定精度に影響はない。

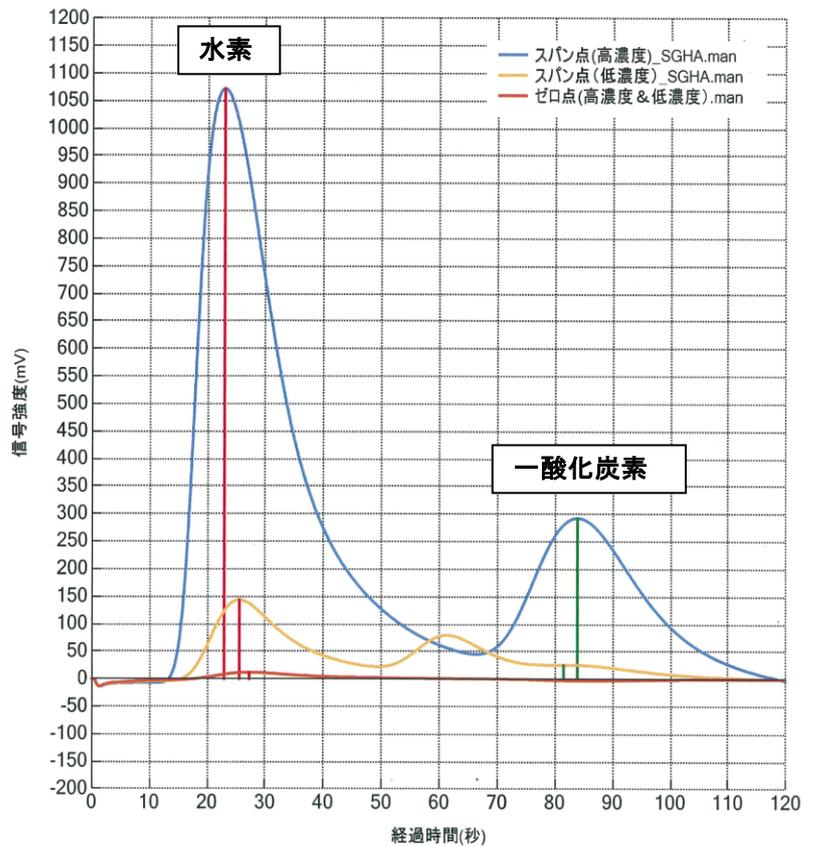


図 6-1 高濃度と低濃度のクロマトグラム

6.3 直線性試験

1) 試験結果

試験結果を表 6-6 に、グラフを図 6-2 に示した。直線性は濃度を下げる方向と上げる方向の両方で確認を行った。図 6-2 はこの両方をプロットしてあるが、データに差異がないため、プロットは重なっている。直線性の偏差は下記の式で計算した。

$$\text{直線性偏差 (\%)} = \{ (\text{各分割点のスパン測定値} - 0/5 \text{ ゼロ測定値}) - (5/5 \text{ のスパン測定値} - 0/5 \text{ のゼロ測定値}) \times \text{各分割点比率 (0/5} \sim 5/5) \} \div (5/5 \text{ のスパン測定値} - 0/5 \text{ のゼロ測定値}) \times 100$$

表 6-6 直線性試験結果

試験日							
2018年11月13日(月) 曇り、室温:24.4℃、湿度:40%、大気圧:1013.0 hPa							
使用ガス							
ガス① 水素&一酸化炭素混合(校正用ガス) 水素 10.07 ppm、一酸化炭素 10.30 ppm (空気バランス)							
試験条件							
ガス① 900 ml/min+精製空気100.0 ml/min							
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(秒)	一酸化炭素(秒)
ゼロ(0/5)	精製空気	0	0	0.2	0.0	26.0	0.0
スパン(5/5)	ガス①	9060	9270	8750.7	8503.4	23.7	83.3
スパン(4/5)	ガス①	7248	7420	6869.3	6821.8	24.1	83.4
スパン(3/5)	ガス①	5440	5560	5082.4	5115.3	24.0	83.7
スパン(2/5)	ガス①	3630	3710	3640.3	3359.0	24.7	84.4
スパン(1/5)	ガス①	1810	1850	1616.7	1523.8	24.5	84.6
ゼロ(0/5)	精製空気	0	0	0.1	0.0	26.0	0.0
スパン(1/5)	ガス①	1810	1850	1595.1	1465.5	24.6	84.6
スパン(2/5)	ガス①	3630	3710	3743.5	3374.2	23.8	83.9
スパン(3/5)	ガス①	5440	5560	5099.2	5191.2	23.9	83.7
スパン(4/5)	ガス①	7250	7420	6950.1	6862.3	23.5	83.5
スパン(5/5)	ガス①	9060	9270	8809.3	8518.4	23.8	83.4
ゼロ(0/5)	精製空気	0	0	0.2	0.0	27.3	0.0
直線性 (5/5の値を100とした時の各分割点の偏差): %			5/5	0.0	0.0	-	-
			4/5	-1.5	0.2	-	-
			3/5	-1.9	0.2	-	-
			2/5	1.6	-0.5	-	-
			1/5	-1.5	-2.1	-	-
			0/5	0.0	0.0	-	-
直線性 (5/5の値を100とした時の各分割点の偏差): %			0/5	0.0	0.0	-	-
			1/5	-1.9	-2.8	-	-
			2/5	2.5	-0.4	-	-
			3/5	-2.1	0.9	-	-
			4/5	-1.1	0.6	-	-
			5/5	0.0	0.0	-	-

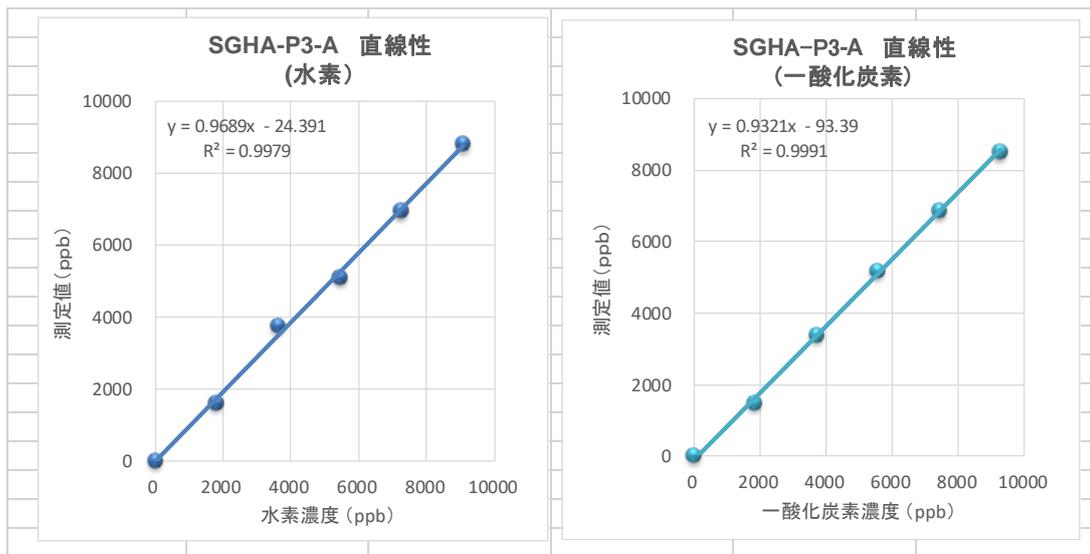


図 6 - 2 水素及び一酸化炭素の直線性

2) 結果の考察

表 6 - 7 に直線性試験結果をまとめた。直線性試験は、最大偏差が水素では、濃度の低い側から高い側に変化させた時の 2/5 の条件で 2.5%、一酸化炭素では、濃度の低い側から高い側に変化させた時の 1/5 の条件で -2.8% の偏差があったが、いずれの成分も ±3% の偏差で、また各成分ともに、近似直線の R² 値は 0.99 以上だった。装置仕様の精度範囲内で良好な直線性の結果が確認できた。

表 6 - 7 直線性試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	校正用ガス (高濃度)	試料ガスが低い濃度から高い濃度に変化する場合と、高い濃度から低い濃度に変化する場合の差異もなく、偏差は、水素： -2.1%~2.5%、一酸化炭素： -2.8%~0.9%であった。各成分とも、偏差も小さくまた、成分による偏差も同等レベルで、良好な直線性が確認できた。

3) クロマトグラム

直線性試験時のクロマトグラムを図6-3に示す。

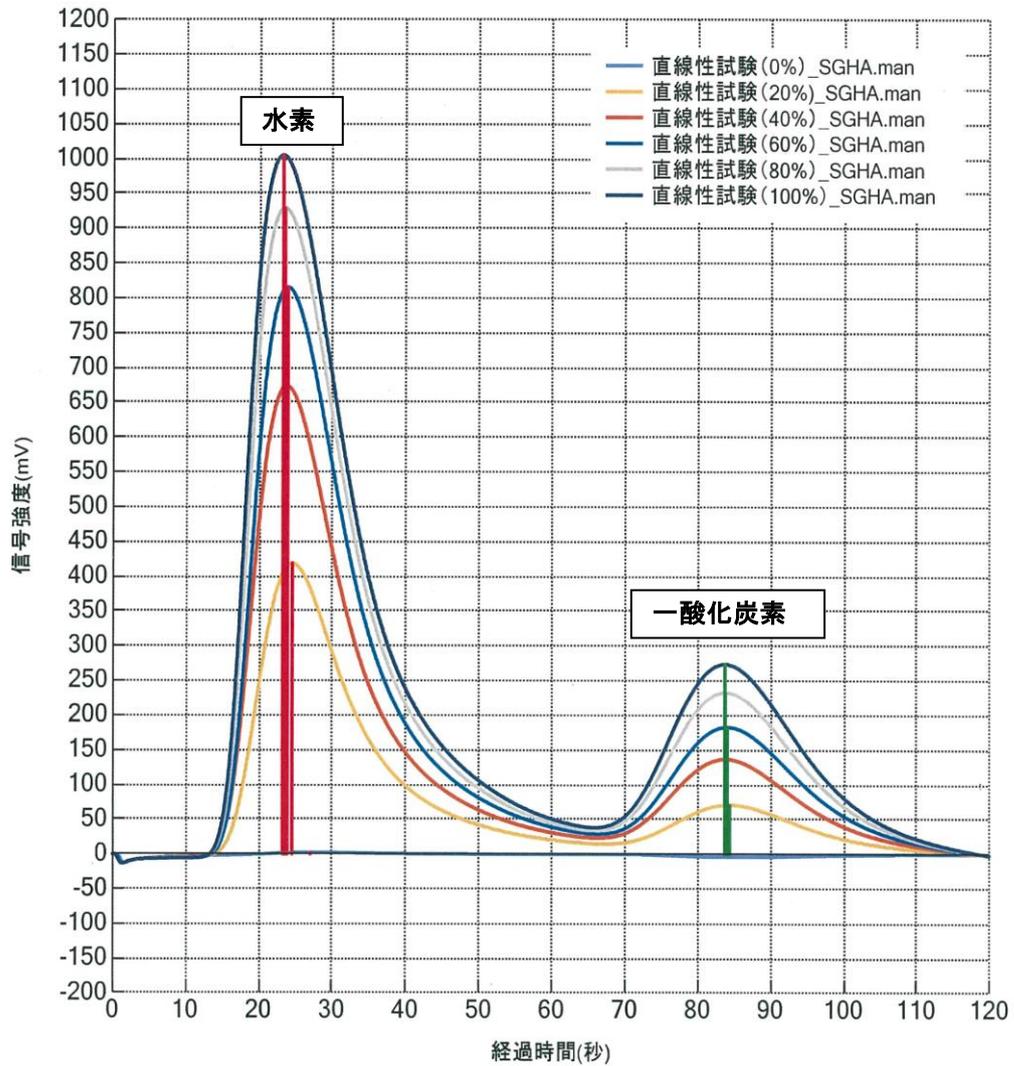


図6-3 高濃度における直線性のクロマトグラム

6.4 干渉影響試験

干渉影響試験として、酸素影響、二酸化炭素影響、水分影響について確認試験を実施した。

6.4.1 酸素影響試験

1) 試験結果

試験結果を表 6-8 に、グラフを図 6-4 に示した。酸素影響は濃度を下げる方向と上げる方向の両方で確認を行った。酸素濃度 20.8 vol% を基準とした時の酸素濃度の変化による影響を下記の計算式により計算した。図 6-4 はこの両方をプロットしてあるが、データに差異がないため、プロットは重なっている。

$$\text{ゼロ点影響比率 (\%)} = \frac{(\text{各酸素濃度の測定値} - \text{基準のゼロ測定値})}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

$$\text{スパン点影響比率 (\%)} = \frac{\{(\text{各酸素濃度のスパン測定値} - \text{各酸素濃度のゼロ測定値}) - (\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})\}}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

表 6-8 酸素影響試験結果

試験日		2018年11月26日(月) 曇り、室温:24.0°C、湿度:39%、大気圧:1025.0 hPa					
使用ガス		ガス③ 水素&一酸化炭素混合(干渉試験用ガス) 水素 100.2 ppm、一酸化炭素 100.0 ppm (空気バランス) ガス⑤ 空気(酸素 20.75 vol%)					
試験条件		精製空気(ゼロ点)あるいはガス③(スパン点) 100.0 ml/min+空気900 ml/min(ガス⑤を窒素にて分割)					
ガスの種類	濃度(理論値)			SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
	酸素濃度 (vol %)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (秒)	一酸化炭素 (秒)
ゼロ(基準)	2.1	0	0	16.0	0.0	26.9	0.0
スパン(基準)	20.8	10020	10000	10308.8	10079.9	23.4	84.0
ゼロ	11.4	0	0	73.8	9.2	27.5	102.5
	15.2	0	0	32.9	0.0	27.9	0.0
	18.9	0	0	27.5	0.0	27.9	0.0
	15.2	0	0	54.1	0.0	27.7	0.0
	11.4	0	0	49.6	5.6	27.4	97.9
スパン	11.4	10020	10000	10356.0	10181.9	23.4	84.2
	15.2	10020	10000	10335.2	10134.2	23.6	84.4
	18.9	10020	10000	10304.5	10085.4	23.6	84.5
	15.2	10020	10000	10241.1	10030.5	23.6	84.5
	11.4	10020	10000	10304.1	10140.3	23.8	84.7
ゼロ点影響比率 (%)		酸素	11.4 vol%	0.6	0.1	-	-
			15.2 vol%	0.2	0.0	-	-
			18.9 vol%	0.1	0.0	-	-
スパン点影響比率 (%)		酸素	11.4 vol%	-0.1	-1.2	-	-
			15.2 vol%	0.1	-1.5	-	-
			18.9 vol%	-0.2	-2.0	-	-
スパン点影響比率 (%)		酸素	18.9 vol%	-0.2	-2.0	-	-
			15.2 vol%	-1.0	-2.5	-	-
			11.4 vol%	-0.4	-1.5	-	-

注) 一酸化炭素測定時のゼロ点において保持時間が 97.9 秒や 102.5 秒のデータがある。本来ゼロガス導入なので、一酸化炭素はない状態であるが、ピークとして検出されたため、測定値として表示された。但しゼロ点の影響比率としては、影響のないレベルであった。

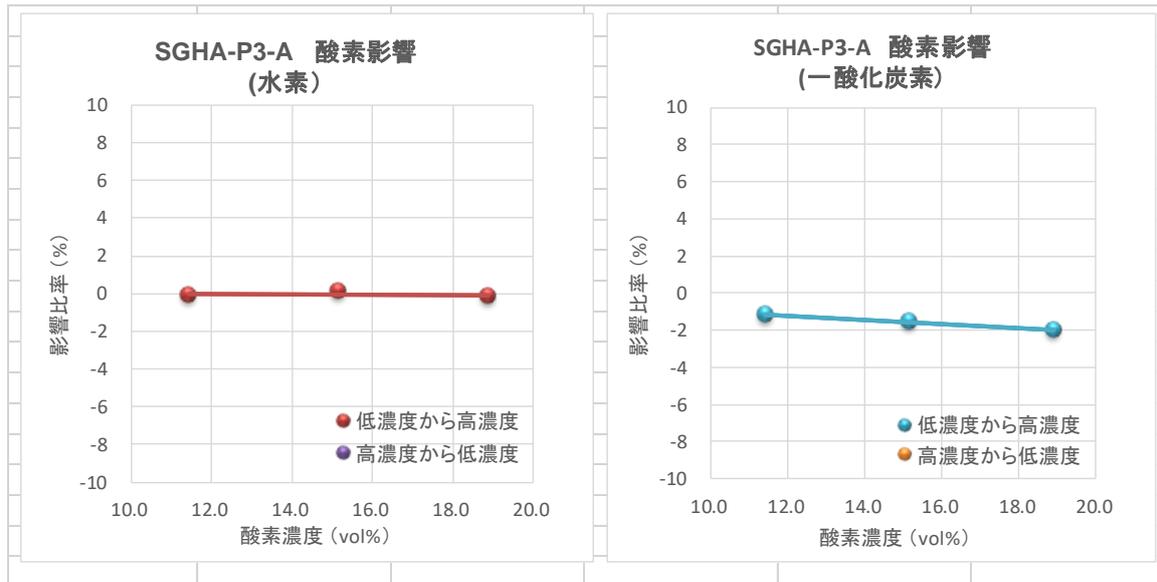


図 6-4 水素及び一酸化炭素の酸素影響

2) 結果のまとめ

表 6-9 に酸素影響試験結果をまとめた。ゼロ点における影響はほとんどなく、スパン点における酸素影響は、各測定成分における差異も小さく 3%以内であり、装置仕様の精度範囲内で影響が少ないことが確認できた。

表 6-9 酸素影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	酸素濃度 20.8 vol%の測定値（ゼロ点）を基準とし、酸素濃度を 11.4 vol%、15.2 vol%及び 18.9 vol%に変動させた場合の偏差は、水素:0.1%~0.6%、一酸化炭素:0.0%~0.1%であった。ゼロ点における酸素影響としては、なかった。
	スパン点	酸素濃度 20.8 vol%の測定値を 100（スパンガス濃度は、水素：10,200 ppb、一酸化炭素：10,000 ppb）とした場合に、酸素濃度を 11.4 vol%、15.2 vol%及び 18.9 vol%に変化させた場合の偏差は、水素:-1.0%~0.6%、一酸化炭素:-2.5%~0.1%であった。スパン点における影響としては、良好な結果であった。

6.4.2 二酸化炭素影響試験

1) 試験結果

試験結果を表6-10に、グラフを図6-5に示した。二酸化炭素影響試験は濃度を下げる方向と上げる方向の両方で確認を行った。二酸化炭素濃度 0 ppm を基準とした時の二酸化炭素濃度の変化による影響を下記の計算式により計算した。図6-5はこの両方をプロットしてある。若干の差異はあるが、同じ傾向で影響がないことを確認した。

$$\text{ゼロ点影響比率 (\%)} = \frac{(\text{各二酸化炭素濃度の測定値} - \text{基準のゼロ測定値})}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

$$\text{スパン点影響比率 (\%)} = \frac{\{(\text{各二酸化炭素濃度のスパン測定値} - \text{各二酸化炭素濃度のゼロ測定値}) - (\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})\}}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

表6-10 二酸化炭素影響試験結果

ガスの種類	濃度(理論値)			SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
	二酸化炭素濃度 (ppm)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (秒)	一酸化炭素 (秒)
・試験日	2018年11月21日(水) 晴れ、室温:24.2℃、湿度:33%、大気圧:1025.0 hPa						
・使用ガス	ガス③ 水素&一酸化炭素混合(干渉試験用ガス) 水素 100.2 ppm、一酸化炭素 100.0 ppm (空気バランス)						
・試験条件	ガス④ 二酸化炭素 0.500 vol% (空気バランス)						
	精製空気(ゼロ点)あるいはガス③(スパン点) 100.0 ml/min+ガス④ 900 ml/min(精製空気にて分割)						
ゼロ(基準)	0	0	0	4.6	0.0	27.7	0.0
スパン(基準)	0	10020	10000	10498.9	10589.4	23.1	84.5
ゼロ	0	0	0	3.5	0.0	28.0	0.0
	450	0	0	0.9	0.0	27.6	0.0
	1350	0	0	3.1	0.0	28.1	0.0
	2250	0	0	1.9	0.0	27.9	0.0
	1350	0	0	0.7	0.0	28.0	0.0
	450	0	0	1.3	0.0	27.1	0.0
	0	0	0	4.6	0.0	27.7	0.0
スパン	0	10020	10000	10482.0	10548.5	22.9	84.2
	450	10020	10000	10464.5	10428.2	23.1	84.3
	1350	10020	10000	10485.8	10492.8	23.0	84.2
	2250	10020	10000	10481.3	10454.8	23.2	84.6
	1350	10020	10000	10489.5	10551.3	23.5	84.7
	450	10020	10000	10433.2	10444.7	23.4	84.7
	0	10020	10000	10441.0	10475.6	23.3	84.5
ゼロ点影響比率 (%)	二酸化炭素	0 ppm	0.0	0.0	-	-	
		450 ppm	0.0	0.0	-	-	
		1350 ppm	0.0	0.0	-	-	
		2250 ppm	0.0	0.0	-	-	
スパン点影響比率 (%)	二酸化炭素	0 ppm	-0.2	-0.4	-	-	
		450 ppm	-0.3	-1.5	-	-	
		1350 ppm	-0.1	-0.9	-	-	
		2250 ppm	-0.2	-1.3	-	-	
スパン点影響比率 (%)	二酸化炭素	2250 ppm	-0.2	-1.3	-	-	
		1350 ppm	0.5	0.7	-	-	
		450 ppm	-0.1	-0.3	-	-	
		0 ppm	0.0	0.0	-	-	

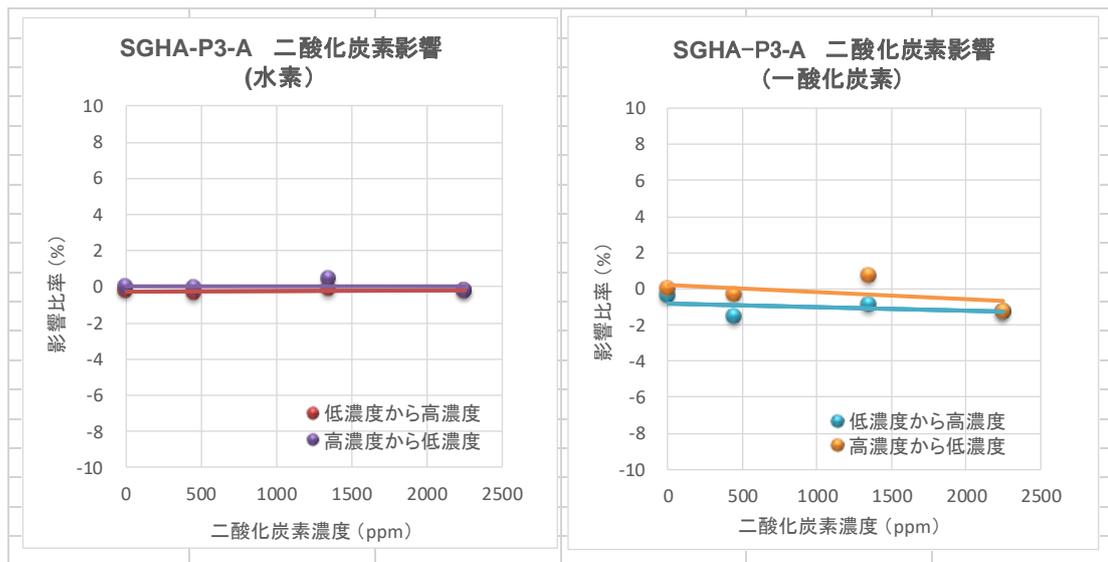


図 6 - 5 水素及び一酸化炭素影響

2) 結果のまとめ

表 6 - 11 に二酸化炭素影響試験結果をまとめた。ゼロ点における二酸化炭素の影響は無く、スパン点における影響は、各測定成分における差異も少なく、最大で-1.5%であり、装置仕様の精度範囲内で影響が少ないことが確認できた。

表 6 - 11 二酸化炭素影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	二酸化炭素 0 ppm (精製空気導入) の測定値 (ゼロ点) を基準とし、二酸化炭素濃度を 450 ppm、1,350 ppm、2,250 ppm に変動させた場合の偏差は、水素:0.0%~0.5%、一酸化炭素:0.0%であった。ゼロ点における二酸化炭素影響としては、良好な結果であった。
	スパン点	二酸化炭素 0 ppm の測定値を 100 (スパンガス濃度は、水素:10,200 ppb、一酸化炭素:10,000 ppb) とした場合に、二酸化炭素濃度を 450 ppm、1,350 ppm、2,250 ppm に変化させた場合の偏差は、水素:-0.3%~0.5%、一酸化炭素:-1.5%~0.7%であった。スパン点における影響としては、良好な結果であった。

6.4.3 水分影響試験

1) 試験結果

試験結果を表 6-12 に、グラフを図 6-6 に示した。水分影響試験室温 25℃における相対湿度を下げる方向と上げる方向の両方で確認を行った。図 6-6 はこの両方をプロットしてある。若干差異はあるが、同じ傾向で顕著な影響がないことを確認した。水分影響の偏差は下記の式で計算した。

$$\text{ゼロ点影響比率 (\%)} = \frac{(\text{各相対湿度の測定値} - \text{基準のゼロ測定値})}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

$$\text{スパン点影響比率 (\%)} = \frac{\{(\text{各相対湿度のスパン測定値} - \text{各相対湿度のゼロ測定値}) - (\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})\}}{(\text{基準のスパン測定値} - \text{基準のゼロ測定値})} \times 100$$

表 6-12 水分影響試験結果

試験日		2018年11月22日(木) 曇り、室温:24.1℃、湿度:36%、大気圧:1015.0 hPa					
使用ガス		ガス③ 水素&一酸化炭素(干渉試験用ガス) 水素 100.2 ppm、一酸化炭素 100.0 ppm (空気バランス)					
試験条件		精製空気(ゼロ点)あるいはガス③(スパン点) 100.0 ml/min+水分(精製空気にてバブリング) 900 ml/min					
ガスの種類	濃度(理論値)			SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
	相対湿度 (RH %)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (秒)	一酸化炭素 (秒)
ゼロ(基準)	0	0	0	1.6	0.0	27.7	0.0
スパン(基準)	0	10020	10000	9825.5	9363.8	23.7	85.4
ゼロ	0	0	0	1.6	0.0	27.7	0.0
	30	0	0	0.6	0.0	28.6	0.0
	60	0	0	0.4	0.0	29.8	0.0
	80	0	0	1.1	0.0	28.9	0.0
	60	0	0	0.5	0.0	28.9	0.0
	30	0	0	0.4	0.0	28.7	0.0
	0	0	0	2.6	0.0	27.9	0.0
スパン	0	10020	10000	9817.4	9353.2	23.8	85.5
	30	10020	10000	9905.1	9419.1	23.9	85.5
	60	10020	10000	10224.5	9661.1	23.9	85.5
	80	10020	10000	9897.6	9421.3	23.9	85.5
	60	10020	10000	9847.5	9352.0	24.0	85.5
	30	10020	10000	9856.1	9373.8	23.8	85.2
	0	10020	10000	9845.9	9391.1	26.4	85.3
ゼロ点影響比率 (%)	水分 (RH)	0%	0.0	0.0	-	-	
		30%	0.0	0.0	-	-	
		60%	0.0	0.0	-	-	
		80%	0.0	0.0	-	-	
スパン点影響比率 (%)	水分 (RH)	0%	-0.1	-0.1	-	-	
		30%	0.8	0.6	-	-	
		60%	4.1	3.2	-	-	
		80%	0.7	0.6	-	-	
スパン点影響比率 (%)	水分 (RH)	80%	0.7	0.6	-	-	
		60%	0.2	-0.1	-	-	
		30%	0.3	0.1	-	-	
		0%	0.2	0.3	-	-	

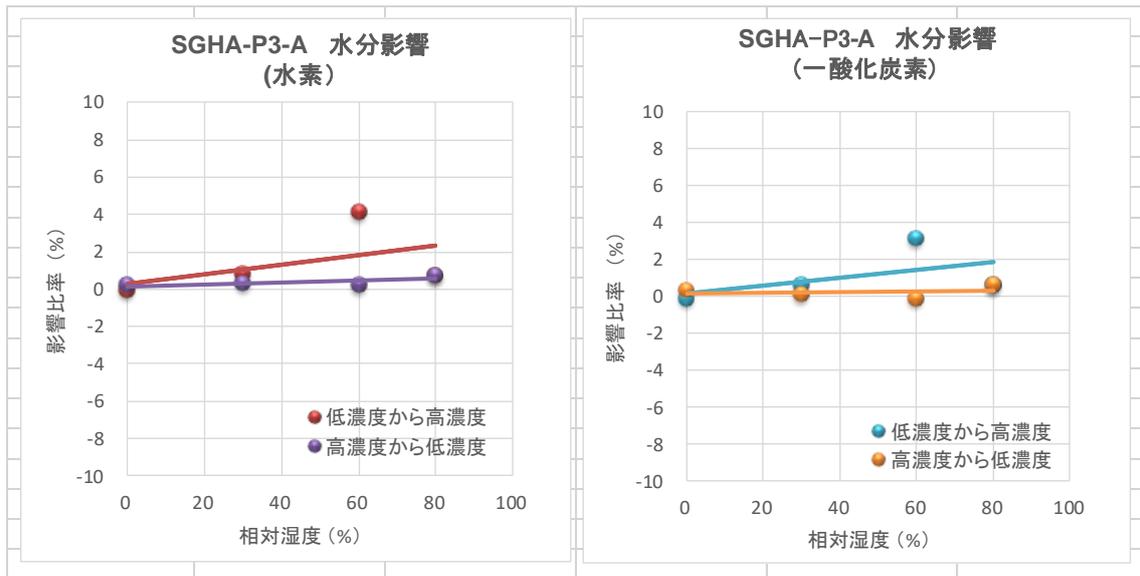


図 6 - 6 水素及び一酸化炭素の水分影響

2) 結果のまとめ

表 6 - 13 に水分影響試験結果をまとめた。ゼロ点における水分の影響は各測定成分において、見られなかった。スパン点においては最大で 6.5%の影響が確認された。成分毎の顕著なばらつきは認められず、装置仕様の精度範囲内での影響であることが確認できた。

表 6 - 13 水分影響試験結果まとめ

実証製品	ガス種	試験結果
SGHA-P3-A	ゼロ点	相対湿度 0% (精製空気導入) の測定値を基準とした場合の測定値を基準とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における偏差は、水素:0.0%、一酸化炭素:0.0%であった。ゼロ点における水分影響はなかった。
	スパン点	相対湿度 0% (精製空気導入) の測定値を基準とした場合の測定値を 100 (スパンガス濃度は、水素 : 10,200 ppb、一酸化炭素 : 10,000 ppb) とした場合の相対湿度 30%、60%、80%における偏差は、水素: -0.1%~4.1%、一酸化炭素:-0.1%~3.2%であった。スパン点における水分影響としては、良好な結果であった。

6.4.4 干渉影響試験結果まとめ

干渉影響試験は、装置の使用用途及び過去に実施してきた、試験との関連性を保つことを目的として、酸素、二酸化炭素、水分の影響について、ゼロ点及びスパン点について試験を実施した。ゼロ点における影響は、水素及び一酸化炭素いずれもなかった。

スパン点においては酸素、二酸化炭素の影響については、水素及び一酸化炭素ともに、±3%のレベルであり、装置仕様の精度範囲内であり、干渉影響としての有意差は認められなかった。

水分影響は、相対湿度を低い側から高い側に変動させた時の 60%において、水素及び一酸化炭素ともに 3~4%程度の影響がみられたデータがあるが、相対湿度を高い側から低い側に変動させた場合の 60%における影響としては、ほぼ 0%であるため、繰返し性の範囲内、あるいは、試料打ち込み時の誤差等に起因していると考えられる。このため、水分影響に関しても、水素及び一酸化炭素ともに、繰返し性精度のレベルであり、影響としての有意差は認められなかった。

以上の結果より、水素及び一酸化炭素ともに、酸素、二酸化炭素、水分による影響としては、影響ないと判断できる結果を得た。

6.5 応答時間試験

90%応答時間の確認は、繰返し性試験時に実施した。試験装置は試料を注入後自動で計測がスタートし、2分でクロマトが終了する。このため、ガス分析計における一般的な 90%応答の定義とは異なるが、1回の計測インターバルとして、2分を結果として記載する。

また、連続計測を実施する場合には、測定終了後、約 1 分程度の待ち時間で、次の測定が可能な状態となった。

表 6-14 応答時間試験結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	測定時間 2 分

6.6 再現性（ドリフト）試験

再現性（ドリフト）試験は試験開始時に校正を行い、その後試験装置の校正は実施せず、試験終了時に再度、開始時と同条件にてスパンガスを導入して確認した。

高濃度（水素：9,060 ppb、一酸化炭素：9,270 ppb）は11月14日から11月27日の13日間、低濃度（水素：499 ppb、一酸化炭素：464 ppb）は11月20日から11月28日の8日間、におけるゼロ点及びスパン点の変動を確認した。

高濃度側における偏差は、ゼロ点で0.0%、スパン点で水素及び一酸化炭素ともに4%以内であった。低濃度側における偏差は、ゼロ点0.3%、スパン点で、水素は8%以内、一酸化炭素は4%以内であった。測定成分毎の感度変化のばらつきも少なく、良好な結果であった。

高濃度における試験結果を表6-15に、結果のまとめを表6-16に、低濃度における試験結果を表6-17に、結果のまとめを表6-18に示した。再現性は下記の式で計算した。

$$\text{ゼロドリフト (\%)} = \frac{(\text{試験終了時のゼロ測定値} - \text{試験開始時のゼロ測定値})}{(\text{試験開始時のスパン測定値} - \text{試験開始時のゼロ測定値})} \times 100$$

$$\text{スパンドリフト (\%)} = \frac{\{(\text{試験終了時のスパン測定値} - \text{試験終了時のゼロ測定値}) - (\text{試験開始時のスパン測定値} - \text{試験開始時のゼロ測定値})\}}{(\text{試験開始時のスパン測定値} - \text{試験開始時のゼロ測定値})} \times 100$$

表6-15 再現性（ドリフト）試験（高濃度）結果まとめ

・試験開始日	2018年11月14日(水)11時 曇り、室温:24.3°C、湿度:35%、大気圧:1017.0 hPa						
・試験終了日	2018年11月27日(火)13時 晴れ、室温:25.0°C、湿度:37%、大気圧:1024.0 hPa						
・使用ガス	ガス① 水素&一酸化炭素混合(校正用ガス) 水素 10.07 ppm、一酸化炭素 10.30 ppm (空気バランス)						
・試験条件	ガス① 900 ml/min+加湿精製空気100.0 ml/min						
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(秒)	一酸化炭素(秒)
試験開始時ゼロ	精製空気	0	0	0.9	0.0	28.2	0.0
試験開始時スパン	ガス①	9060	9270	9475.4	9865.1	23.2	84.4
試験終了時ゼロ	精製空気	0	0	3.9	0.0	28.7	0.0
試験終了時スパン	ガス①	9060	9270	9843.7	9543.0	23.6	84.7
ゼロドリフト	精製空気	-	-	0.0	0.0	-	-
スパンドリフト	ガス①	-	-	3.9	-3.3	-	-

表6-16 再現性（ドリフト）試験（高濃度）結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	試験期間中の13日間(11月14日~11月27日)における、ゼロ点の変動はなく、スパン点感度変化は、水素:3.9%、一酸化炭素:-3.3%であり、安定した再現性が確認できた。

表 6-17 再現性 (ドリフト) 試験 (低濃度) 結果まとめ

・試験開始日	2018年11月20日(火)14時 晴れ、室温:24.1℃、湿度:31%、大気圧:1021.0 hPa						
・試験終了日	2018年11月28日(水)11時 晴れ、室温:24.6℃、湿度:42%、大気圧:1019.0 hPa						
・使用ガス	ガス② 水素&一酸化炭素混合(繰返し性試験用ガス) 水素 1.108 ppm、一酸化炭素 1.030 ppm (窒素バランス)						
・試験条件	ガス② 900 ml/min(分割器にて5/10)+加湿窒素100.0 ml/min						
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (ppb)	一酸化炭素 (ppb)	水素 (秒)	一酸化炭素 (秒)
試験開始時ゼロ	窒素	0	0	21.8	0.0	26.9	0.0
試験開始時スパン	ガス②	499	464	454.1	471.2	25.6	81.6
試験終了時ゼロ	窒素	0	0	20.6	0.0	26.9	0.0
試験終了時スパン	ガス②	499	464	483.7	487.4	25.3	82.1
ゼロドリフト	窒素	-	-	-0.3	0.0	-	-
スバンドリフト	ガス②	-	-	7.1	3.4	-	-

表 6-18 再現性 (ドリフト) 試験 (低濃度) 結果まとめ

実証製品	試験結果
SGHA-P3-A	試験期間中の8日間(11月20日~11月28日)における、ゼロ点の変動は水素-0.3%、一酸化炭素 0.0%、スパン点感度変化は、水素:7.1%、一酸化炭素:3.4%であり、安定した再現性が確認できた。

注) 試験計画書では、低濃度に関しては繰返し性精度のみを試験する計画としていたが、低濃度における再現性試験も装置の安定性として重要な性能であるため、試験データとして、試験報告書に記載することとした。

6.7 実証からの注意事項（参考情報）

実証を実施した結果、水素の低濃度領域（数百 ppb 以下）の測定時及び一酸化炭素測定時の試料ガスが窒素バランスガスの試料ガス定時に注意すべき点があったので、下記にまとめて記載する。

6.7.1 ゼロ点付近の計測

試験においては、各試験項目においてゼロガス（精製空気あるいは窒素）を導入し、ゼロ点の確認を実施した。ゼロガス導入時に、水素の測定値が数 ppb から最大で 70 ppb 程度の測定値となった。

試験では、試料ガスをシリンジで装置の注入口に打ち込む方法で実施したが、この試料打ち込み時に、大気が混入することが原因であることが判明した。試料注入口のシリコン栓は 200 回毎に交換が推奨されているが、試料打ち込み時における大気中の水素混入は、使用回数との相関性はないことを確認した。

水素 100 ppb 以下を計測する場合には、オプションで準備されている、内蔵ガスサンプラーによる自動注入方式を使用することにより、大気の混入を防止することができるため、低濃度測定時にはこの装置を使用することを推奨する。

参考データとして、自動注入方式による、ゼロガス連続導入時の水素の測定値の変動を、申請者にて確認した実験結果（ゼロガスを約 2 分周期で、11 回サンプリング）を図 6-7 に示す。今回の実証において確認された、ゼロガス採取時の水素測定値の浮き及びばらつきが無いことがわかる。

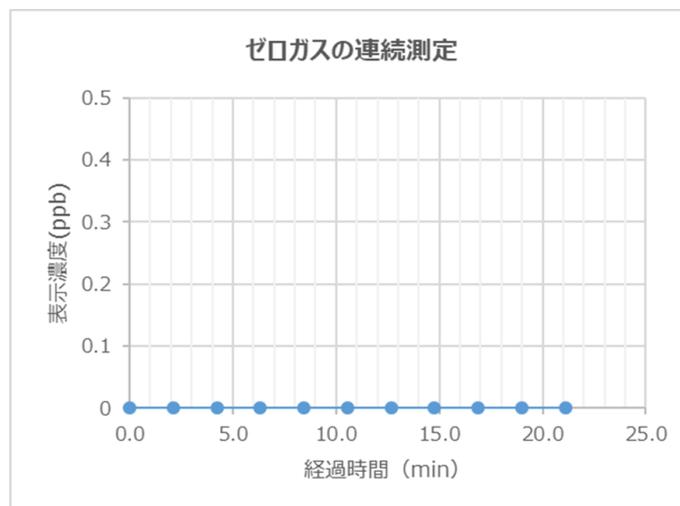


図 6-7 連続自動注入方式によるゼロ点の変動
(実証申請者提供データ)

6.7.2 窒素バランスガスの計測

測定対象ガスとして、窒素バランスのガスを計測する場合、ガスクロのキャリアガスに精製した空気を使用しているため、キャリアガスと試料ガスの酸素濃度に差が生じることにより、クロマトグラムにおいて、水素と一酸化炭素の間に保持時間を持つピーク（以下窒素ピークと記載する）が現れる。この窒素ピークによって、一酸化炭素の低濃度（数百 ppb 以下）測定時には、測定ができない場合があるため、窒素バランスのガスを計測する場合には注意が必要となる。

実証において、参考試験として実施した、濃度の低い側において測定値が得られる濃度について、確認した結果を表 6-19 に示す。また、図 6-8 に窒素バランスの試料ガスを計測した場合のクロマトを、図 6-9 に空気バランスの試料ガスを計測した場合のクロマトを示す。図 6-8 では、窒素のピークの裾が一酸化炭素のピークにかかっているため、一酸化炭素のピークが検出できなくなっていることがわかる。また、試料ガスが窒素バランスと空気バランスでクロマトの窒素のピーク高さが異なることがわかる。

この影響により、実証においては、理論値 185 ppb における測定値は 0.0 ppb、理論値 278 ppb における測定値は 275.4 ppb であった。実証においては、300 ppb 付近は測定値を得ることが可能であったが、200 ppb 付近では、測定値を得られなかった。

このため、試験計画では、低濃度側の試験（繰返し性試験）は 100 ppb の水素及び一酸化炭素で試験を実施予定であったが、約 300 ppb で実証を実施し、測定が出来ない場合が生じるリスクを回避するため、安全率を見て約 500 ppb で試験を実施した。

測定対象になるガスとしては、空気バランス（大気中での計測）が主たる用途になると思われるが、窒素バランスガスを計測する場合には、一酸化炭素の測定においては測定対象濃度に注意する必要がある。

表 6-19 窒素バランスガス測定時の一酸化炭素の測定可否について

ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)		SGHA-P3-A(測定値)		SGHA-P3-A(保持時間)	
		水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(ppb)	一酸化炭素(ppb)	水素(秒)	一酸化炭素(秒)
ゼロ	窒素	0	0	2.9	0.0	26.8	0.0
スパン 1/10	ガス②	100	93	59.9	0.0	25.9	0.0
スパン 2/10	ガス②	199	185	182.5	0.0	25.8	0.0
スパン 3/10	ガス②	299	278	281.3	275.4	25.6	86.3
スパン 4/10	ガス②	399	371	368.5	349.9	25.4	81.5
スパン 5/10	ガス②	499	464	452.3	471.2	25.5	82.5
スパン 6/10	ガス②	598	556	555.2	539.2	25.5	82.5
スパン 8/10	ガス②	798	742	720.8	701.0	25.0	83.5
スパン 10/10	ガス②	997	927	942.4	864.1	25.2	84.0
スパン 3/10	ガス②	299	278	298.6	272.9	25.5	86.5
スパン 2/10	ガス②	199	185	171.6	0.0	25.7	0.0

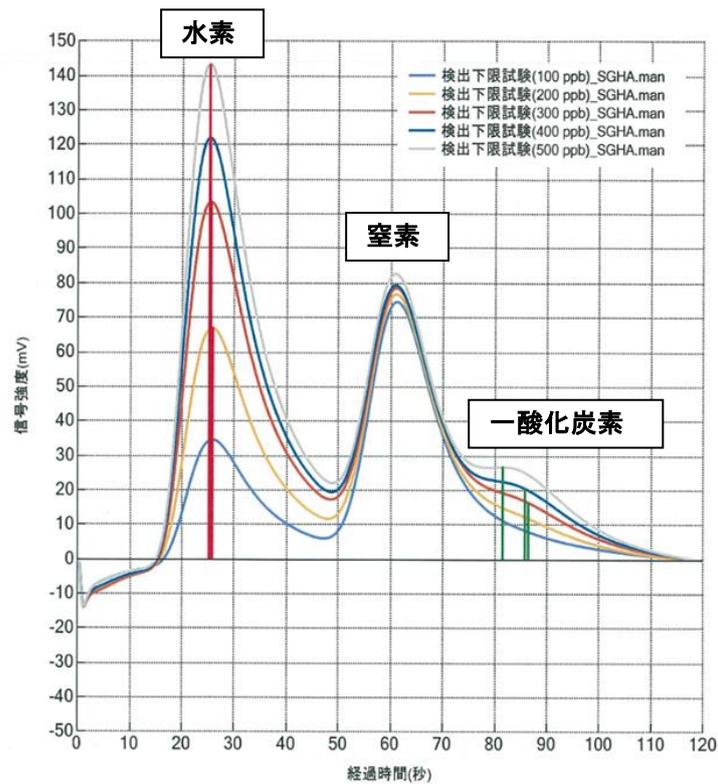


図 6-8 窒素バランスガス測定時における一酸化炭素の測定可否について

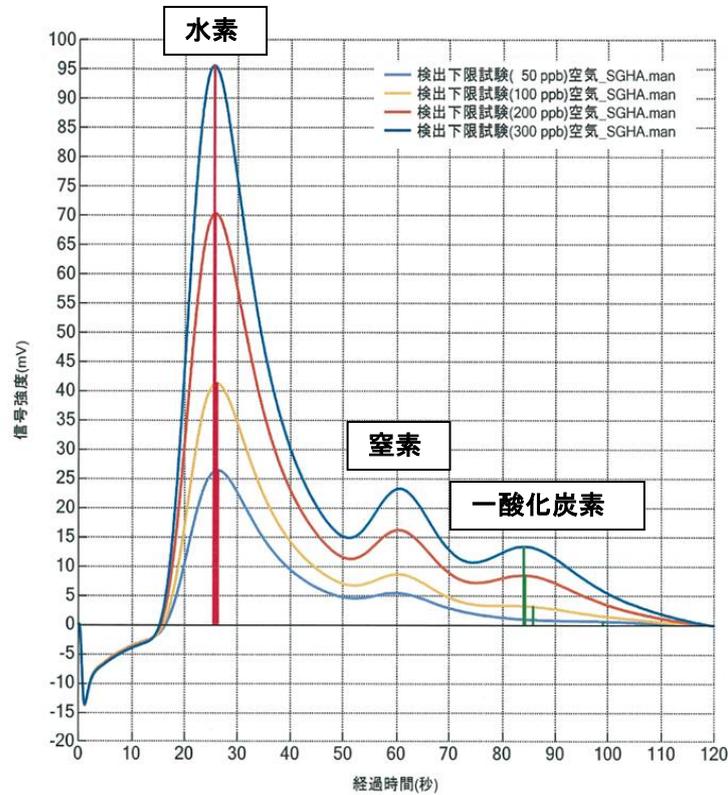


図 6-9 空気バランスガス測定時における一酸化炭素の測定可否について

6.8 実証結果まとめ

表 6-20 実証結果まとめ

視点	SGHA-P3-A 実証結果
信頼性	<p>繰返し性試験、直線性試験、干渉影響試験のいずれの試験においても、水素及び一酸化炭素のばらつきも少なく、良好な性能を有していた。</p> <p>干渉成分の影響については、酸素、二酸化炭素、水分ともに、ゼロ点における影響は 1%以下であり、影響は見られなかった。また、スパン点においても酸素、二酸化炭素の影響は最大で 2.5%以下であり、水分影響も最大で 4.1%以下であった。</p> <p>再現性（ドリフト）は高濃度では 13 日間での変動幅は 4%以下、低濃度では 8 日間での変動は水素 8%以下、一酸化炭素 4%以下であり、いずれも装置の精度仕様範囲内で、安定した結果が得られた。</p> <p>測定毎に表示されるクロマトグラムのベースラインも安定しており、測定精度及び安定性に優れた装置である。</p> <p>シリンジによる試料注入方式の場合には水素 100 ppb 以下の計測及び窒素バランスガスの計測においては、一酸化炭素 300 ppb 付近以下の計測には注意が必要。</p>
実用性	<p>実証では、水素、一酸化炭素の 2 成分を測定対象とした装置の実証を実施した。実証を実施した装置はシリンジによる手動注入の方式であり、1 回の測定が 2 分で完了する。測定対象成分及びガスクロマトグラフィーであることを考慮すると、非常に早い応答速度であり、作業効率の向上や、連続測定（オプション）においては、測定周期の短縮化が実現できる。</p> <p>装置の制御や濃度演算は全てパソコンからコントロールする。AC 100 V~240 V の供給が可能な場所であれば、装置は小型・軽量のため現場でのオンサイト測定にも使用が可能。</p> <p>測定中はパソコンの画面にクロマトグラムがリアルタイムで表示されるため、計測の状況が見えてわかりやすい。</p> <p>データはエクセルに CSV 形式で出力が可能で、パソコン上で取得済みデータのガスクロマトグラムの重ねがきや、検量線の表示などが出来るため、使用しやすい。</p>
簡便性	<p>操作手順は一度使用してからは、簡単かつ容易である。取扱説明書（操作マニュアル）は、写真やパソコンの画面表示など図も多くわかりやすく記載されている。</p> <p>測定は、シリンジを使用して注入する方式が標準であり、装置にシリンジで試料の打ち込みを行うと、測定は自動で開始し、測定終了後には、パソコン上に濃度表示がされ、約 1 分後にスタンバイ状態となり、次の測定が可能となる。操作は非常に簡易であった。</p> <p>また、装置の校正は、通常の測定画面（状態）から対話形式で簡易に実施することができるため、測定対象の濃度での校正が簡易にできる。</p>

7. データの品質管理、監査

実証の実施にあたっては、試験計画及び品質管理マニュアルに基づきデータの品質管理を行った。また、実証終了後に監査を実施し、現場にて指示値を読み取りエクセルに記入した値と、付属のパソコンに保存されたデータの値とのクロスチェックを実施すると共に、実証が適切に行われていたことを確認した。

○ 付録

1. 用語の定義 (JIS)

主な用語の定義は日本工業規格（以下 JIS）に準ずるものとする。特に、関連の深い JIS としては以下が挙げられる：

- JIS B 7951 大気中の一酸化炭素自動計測器
- JIS K 0055 ガス分析装置校正方法通則
- JIS K 0095 排ガス試料採取方法
- JIS K 0211 分析化学用語（基礎部門）
- JIS K 0212 分析化学用語（光学部門）
- JIS K 0213 分析化学用語（電気化学部門）
- JIS K 0215 分析化学用語（分析機器部門）
- JIS Z 8103 計測用語

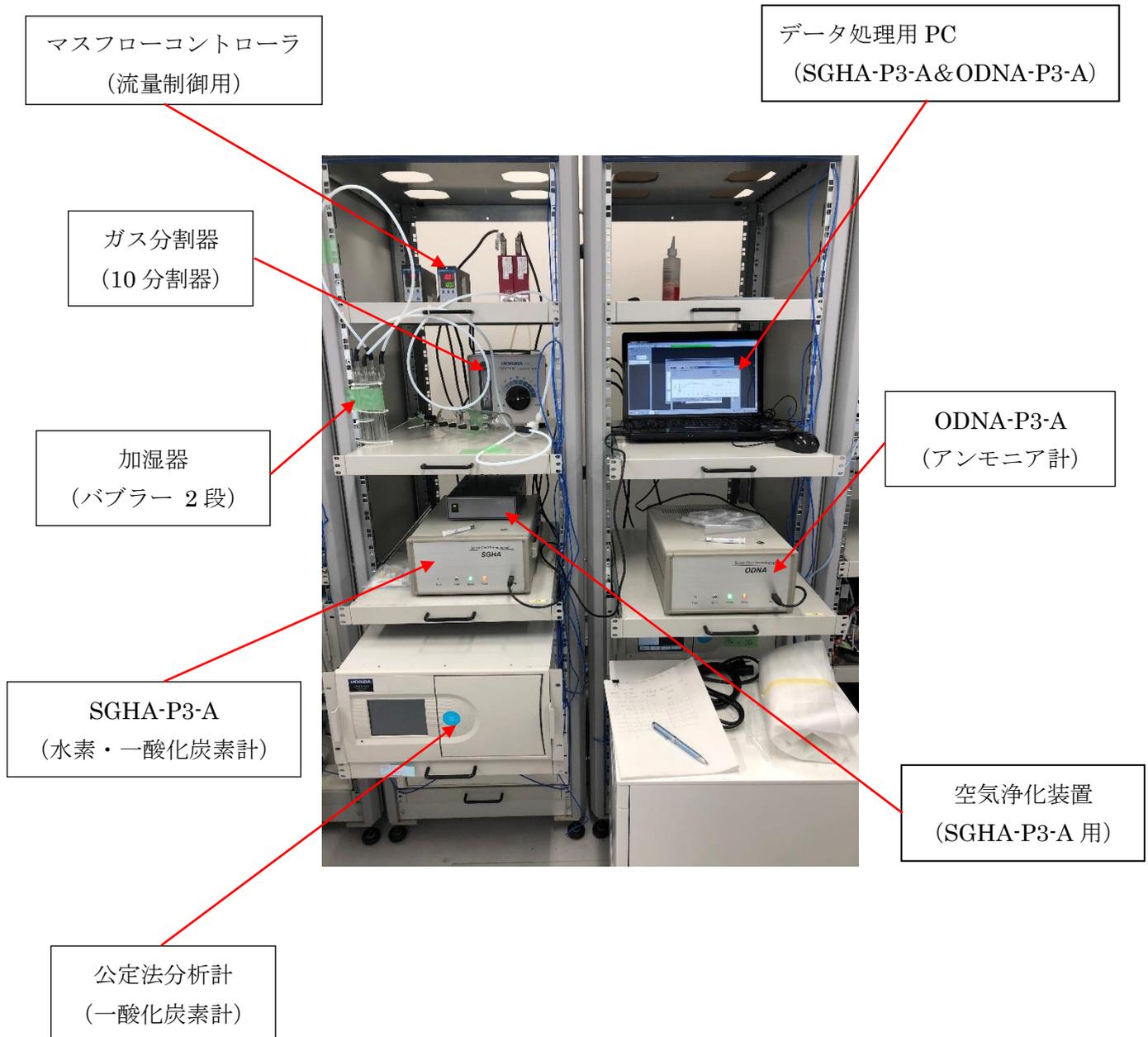
2. 実証で使用している用語

用語	定義
実証対象技術	実証を行う技術に関し、実証の核となる理論や性能（本実証要領では「VOC 等簡易測定技術」）
実証対象製品	実証対象技術を機器・装置として具現化したもののうち、実証で実際に使用するもの（具体的には「〇〇社」の「〇〇計測器」など）
実証項目	実証対象製品の性能を測るための項目（感度、応答時間など）
ゼロ(ガス) ゼロ校正	機器・装置の最小目盛値をゼロ（点）と呼び、その目盛をあわせるガスをゼロガス、ゼロの目盛をあわせることを、ゼロ校正と言う。
スパン(ガス) スパン校正	機器・装置の最大目盛値をスパン（点）と呼び、その目盛をあわせるガスをスパンガス、スパンの目盛をあわせることを、スパン校正と言う。
分割点	機器・装置のガス濃度に対する濃度出力の相関性（直線性）を確認するために、スパンガス濃度を均等に希釈するが、この均等に希釈した比率を分割点という。
感度	ドリフト試験で使用している感度は、機器・装置の能力としての分解能ではなく、濃度が同一のガスを導入した場合の機器・装置からの濃度出力の変化量を意味する。
模擬ガス	実証で、測定対象とする試験ガスの種類。 実際に使用される現場や実証対象技術の仕様から想定される複数のガス種を混合した試料ガス（模擬ガス）。
繰返し性	同一の実証対象製品で、ゼロ試験用ガスとスパン試験用ガスを 3 回以上測定し、ゼロ指示値、スパン指示値の各々の平均値を算出し、各測定値と平均値との差の最大目盛値に対する百分率を求めたもの。
直線性	試験用ガスの濃度を幾つかに分割し、各濃度とその指示値との相関を確認する。（分割例：ゼロガス、25%、50%、75%、100%（スパンガス））
干渉影響	試料ガス中の測定対象成分以外の共存ガスによる測定値に対する影響値。ガスとしては水分、酸素濃度、二酸化炭素濃度等通常に大気に含まれるガス。
応答時間	測定器の指示値が、試験用ガスを導入してから最終指示値の 90%に相当する値に達するのに要する時間であるが、今回の試験では、ガスクロマトグラムの保持時間を応答時間とした。
再現性	同一の実証対象製品で、試験期間中にスパン試験用ガスを測定し、各々の測定値と平均値との差の最大目盛値に対する百分率を求めたもの。ドリフト試験とも言う。

○ 資料編

1. 試験場所及び装置写真

試験場所：株式会社堀場製作所 びわこ工場



平成 30 年度環境技術実証事業試験写真 (試験設備)



公定法比較器 (HORIBA APMA-370)



ゼロガス精製器 (HORIBA STEC)



マスフローコントローラ (HORIBA STEC)



ガス分割器 (HORIBA STEC)



露点計 (SHINYEI)



加湿器 (ガラスバブラー)

平成 30 年度環境技術実証事業試験写真 (試験装置)



SGHA-P3-A (水素・一酸化炭素)



空気浄化装置 (キャリアガス用)



試料ガス注入用シリンジ (SGHA-P3-A)

2. テクニカル資料

精度よく測定するための注意事項として、メーカーの Technical Information より抜粋した内容を下記に記載する。

1) 電源投入後の初期安定化時間

電源投入直後、カラム温度およびセンサ出力が安定してREADYランプが点灯するまでに5～60分必要です。READYランプが点灯していれば問題なく測定できますが、より精度よく測定するために、できれば測定開始の1時間以上前に電源をいれてください。

2) キャリアガス流量

保持時間はキャリアガス流量に大きく依存します。保持時間が大きくずれますと測定精度が落ちたり、ピークを検出することができなくなることもあります。PC画面のキャリアガス流量が初期設定値±3 mlよりずれた場合には、流量調整を行ってください。

※初期設定値は添付またはCD-ROM内の試験成績書でご確認ください。

3) 周囲温度

エアコンの作動などにより急激に室温が変化しますとベースラインの変動が起きます。できるだけ温度変化が小さい環境でお使いください。ベースラインが大きく変動しますと、WAIT状態になります。READY状態になるのを待って測定を行ってください。

4) 周囲雰囲気

キャリアガスに大気を使用しているため、周囲雰囲気中に多量のガスが存在すると水素の測定精度が低下します。ガスが存在すると考えられる場所での測定はできるだけ避けてください。スプレー等の一過性ガスの影響はほとんどありません。

SGCは雰囲気の汚染を感知した場合にはWAIT状態になり、測定可能になったらREADY状態になります。

5) 長期間使用しなかった場合

長期間使用しなかった場合、再度ご使用される当初、若干低めの測定結果を示すことがあります。2週間以上ご使用されなかった場合には、できれば前日に数時間以上電源を入れていただきますと、より精度よく測定できます。