

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 ODNA-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 : 130-1801



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. 実証対象技術の概要	13
3.1 機器の特徴	13
3.2 測定原理	13
3.3 半導体ガスセンサ	14
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 基本性能試験	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	35
6.5 応答時間試験	41
6.6 再現性（ドリフト）試験	42
6.7 実証からの注意事項（参考情報）	44
6.8 実証結果まとめ	46
7. データの品質管理、監査	47
○ 付録	48
1. 用語の定義（JIS）	48
2. 実証で使用している用語	49
○ 資料編	50
1. 試験場所及び装置写真	50
2. テクニカル資料	53

● 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 ODNA-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、アンモニアの測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器はアンモニア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アンモニア濃度の計測ができる。

ガスクロマトグラフ ODNA-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、外付けの活性炭フィルタを通して使用）を使用することにより、測定精度の向上を図るとともに、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。

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 ODNA-P3-A
測定対象物質	アンモニア
測定濃度範囲	アンモニア (30 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	5.5 kg
価格	定価 マニュアル注入仕様 (シリンジ) 150 万円 (税別) 連続自動注入仕様 (自動サンプリング装置) 217.5 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 (ODNA-P3-A)

1.3 測定原理

センサガスクロマトグラフODNA-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アンモニア測定器。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アンモニアを分離し、高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量する。図 1－2 に測定原理図を示す。

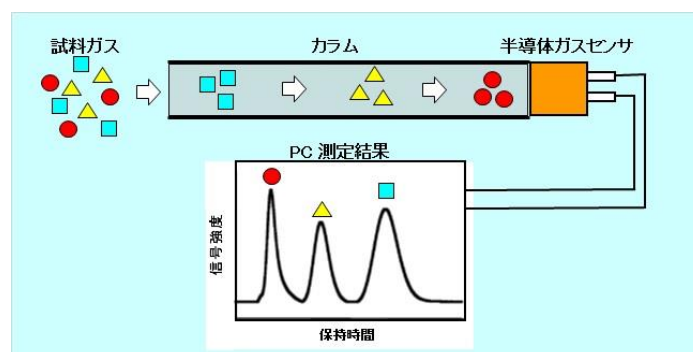


図 1－2 測定原理

1.4 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフィーでは検知器として、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。

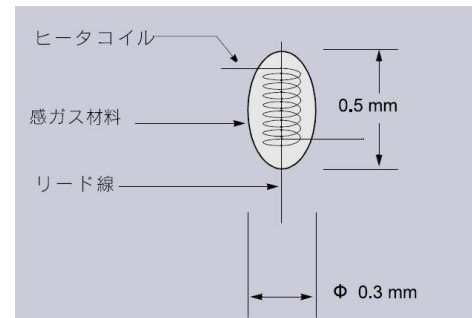


図 1-3 センサ構造

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 ODNA-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

試験設備を試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、試験設備は試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（8,840 ppb）と低濃度（500 ppb）について実施した。高圧ガスボンベの製作上、窒素バランスのガスを使用したため、試験においては、ゼロガスは高圧ガスボンベのバランスガス条件にあわせ窒素を使用した。ゼロガス（窒素）及び校正用ガス（アンモニア）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
ODNA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、－0.2%~0.1%であり、良好な結果が得られた。
	校正用ガス (高濃度)	○スパンガス アンモニア (8,840 ppb) ○試験結果 偏差は、－4.2%~3.4%であり、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
ODNA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、－0.8%~0.3%であり、良好な結果が得られた。
	スパンガス (低濃度)	○スパンガス アンモニア (500 ppb) ○試験結果 偏差は、－6.1%~8.0%であり、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 6%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
ODNA-P3-A	校正用ガス (高濃度)	偏差は、－5.4%～4.3%であり、良好な直線性が確認できた。

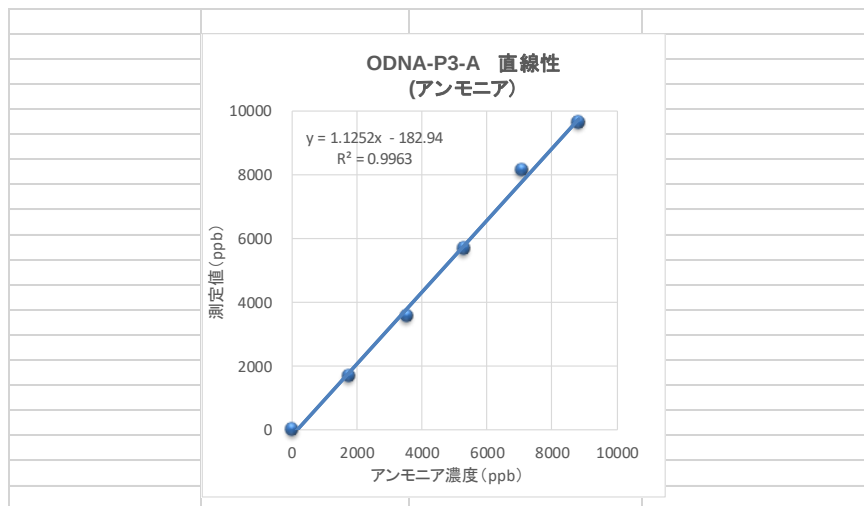


図 3－1 直線性試験結果 (アンモニア)

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 7.5% だった。水分影響は Dry 条件（水分を含まない）と Wet 条件（水分を含む）でアンモニアの感度（測定値）が 30% から 40% 程度変化する。このため水分影響としては、相対湿度 30% から 80% の範囲における偏差を影響値とした。この場合の影響は 6.5% であり、影響は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
ODNA-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、0.0% であった。ゼロ点における酸素影響はなかった。
	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、アンモニア 10,200 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、-5.1~0.4% 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
ODNA-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、0.0% であった。ゼロ点における二酸化炭素影響は、なかった。
	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、アンモニア 10,200 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、0.0%~7.5% 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
ODNA-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相対湿度 30%、60%、80% における偏差は、0.0%~0.1% 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、アンモニア 10,200 ppb）とした場合の相対湿度 30%、60%、80% における偏差は、31.9%~38.4% であった。これは、アンモニアに対する半導体ガスセンサの感度が Dry 条件（水分を含まない場合）と Wet 条件（水分を含む条件）が異なることに起因している。相対湿度 30%~80% における偏差幅としては、6.5% であった。Wet 条件での水分影響は装置の精度仕様範囲内であった。Dry 条件と Wet 条件での計測については注意を要する。

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、4分でガスクロマトグラムが終了する。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、4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、2分～3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
ODNA-P3-A	測定時間 4 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（アンモニア：8840 ppb）と低濃度（アンモニア：500 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16日から11月27日の11日間、低濃度は11月19日から11月28日の9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4%以内であった。低濃度側における偏差は、ゼロ点0.0%、スパン点で、7%以内であった。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
ODNA-P3-A	試験期間中の11日間(11月16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、3.7%であり、安定した結果が得られた。

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
ODNA-P3-A	試験期間中の9日間(11月19日～11月28日)における、ゼロ点の変動はなく、スパン点感度変化は、-6.5%であり、安定した結果が得られた。

3.7 実証からの注意事項（参考情報）

実証を実施した結果、試料ガスが Dry 条件（水分を含まない）と Wet 条件（水分を含む）で感度
が変化することが確認された。また、低濃度（数百 ppb）測定の場合の直線性についても、理論値に
対して測定値が低くなる現象がみられ、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 Dry 条件と Wet 条件における測定

水分影響試験において、水分がある場合と無い場合でアンモニアに対する感度（測定値）の大きな
変化が認められた。実証では相対湿度 0% の場合（Dry 条件）に対して、相対湿度 30% の場合（Wet
条件）にはアンモニアの測定値が約 35% 高くなった。

これは水分影響ではなく、半導体センサの感度特性に起因することが、申請者からの情報で確認で
きた。測定対象のガス条件（Dry 条件あるいは Wet 条件）を確認し、装置の校正時と測定時の水分に
対する条件を同じにしておく必要がある。

ただし、水分が存在するかないかの区別は必要であるが、相対湿度 30%~80% における偏差幅と
しては、6.5% と装置の精度仕様範囲内であったことから、水分が存在する条件下で相対湿度の絶対
値まで注意する必要はない。

3.7.2 低濃度領域の計測

直線性試験において、低濃度領域（500 ppb）では、理論値の半分程度の測定値となる現象が確認
された。

今回の実証では、装置仕様の測定範囲における濃度の高い側（8,840 ppb）で校正し、検量線を作
成したが、センサの出力特性上、低濃度域では、高濃度域とガス濃度に対する勾配が異なり、高濃度
域での検量線の理論値よりも低めの傾向になることがわかった。

このため数百 ppb 以下の濃度を計測する場合には、その濃度付近での校正及び検量線の作成を行
うことが望ましい。

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、再現性試験のいずれの試験においても、装置仕様の精度内であり、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、二酸化炭素については、ゼロ点における影響は1%以下であり、またスパン点の影響も装置の仕様精度内であったが、水分影響については、水分を含むまない条件（Dry 条件）に対して水分を含む条件（Wet 条件）では、（Dry 条件に対して Wet 条件では約 35% 測定値が高くなる現象がみられた。但し、Wet 条件における水分の変動に対しては、装置仕様の精度範囲内であった。

再現性（ドリフト）も2週間での変動幅は3.9%以下であり、安定していた。
測定毎に表示されるガスクロマトグラムのベースラインも安定しており、良好な測定精度及び安定した結果が得られた。

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4分で完了する。測定対象成分であるアンモニアの特性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。測定専用のシリンジを使用して注入する方式が標準であり、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る。約2分~3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、アンモニアを測定する装置、ODNA-P3-A である。測定成分は、アンモニア 1 成分。測定対象濃度範囲は、30 ppb~10,000 ppb となっている。

今回は自由枠への応募であるが、ODNA-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。

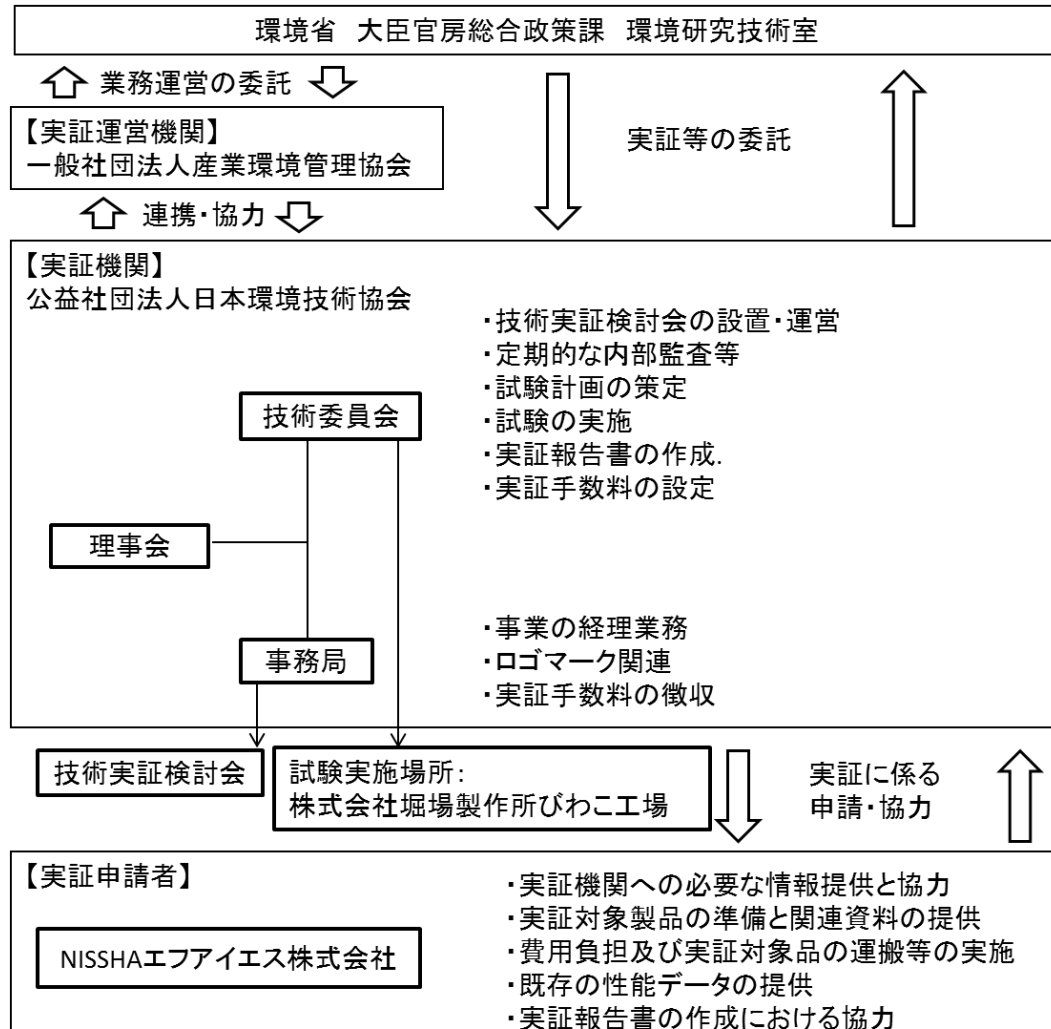


図 1 実証参加組織

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
		試験結果の整理	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、アンモニアの測定をターゲットとした高感度測定機である。測定器はアンモニア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アンモニア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、外付けの活性炭フィルタを通して使用）を使用することにより、測定精度の向上を図るとともに、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。

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

- ・アンモニア（30 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、4 分で測定を完了し、測定終了後約 2 分~3 分で次の測定が可能なため、1 サイクル約 6 分~7 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 ODNA-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アンモニア測定器。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アンモニアを分離し、高感度な半導体ガスセンサによって検出・定量する。測定原理図を図 3-1 に示す。

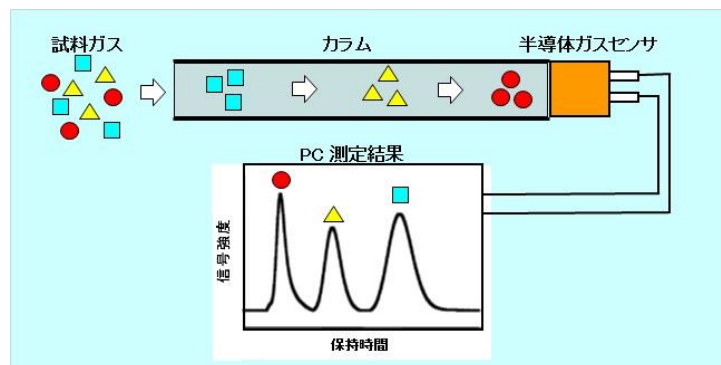


図 3-1 測定原理図

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。

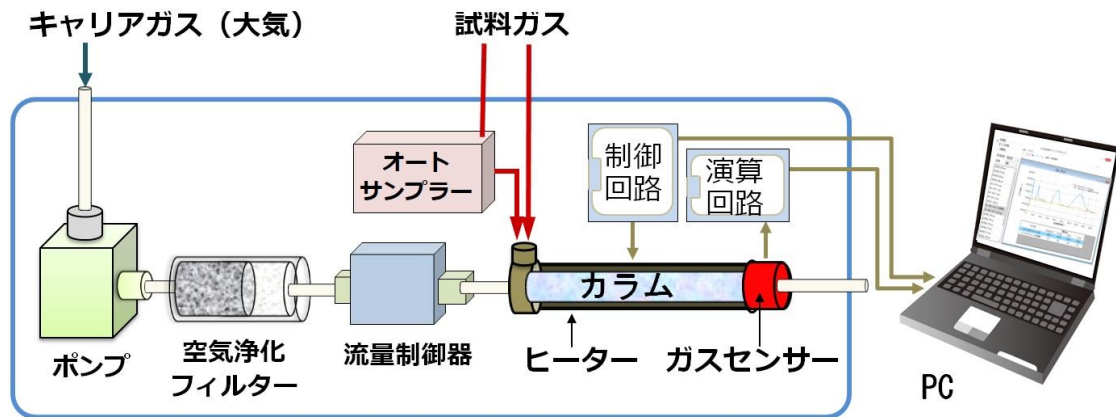


図 3-2 装置構成図

3.3 半導体ガスセンサ

センサガスクロマトグラフ ODNA-P3-A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。

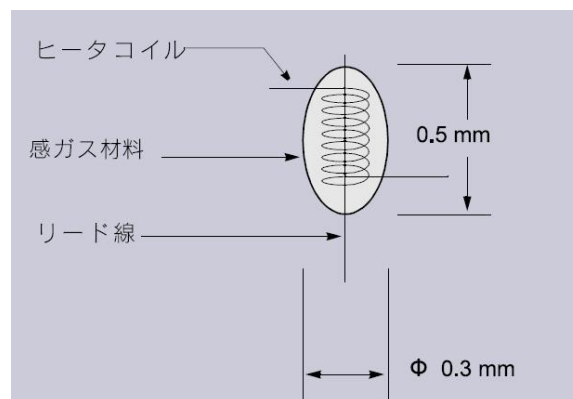


図 3-3 センサ構造

3.4 定量方法

図 3-4 にアンモニア 80 ppb から 4,000 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。

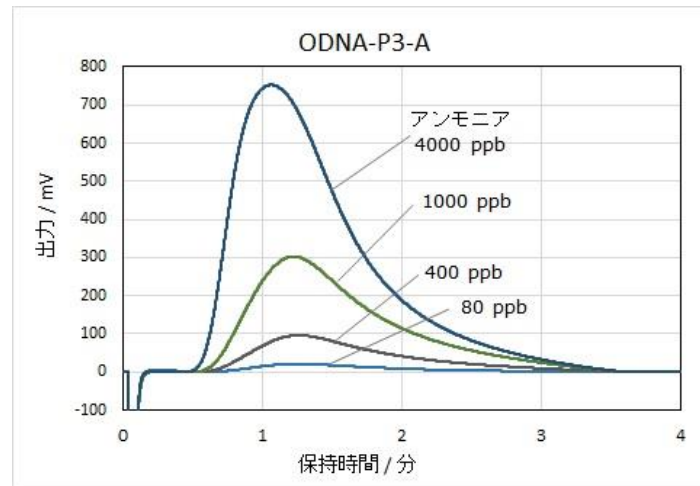


図 3-4 アンモニアの標準ガスクロマトグラム

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。

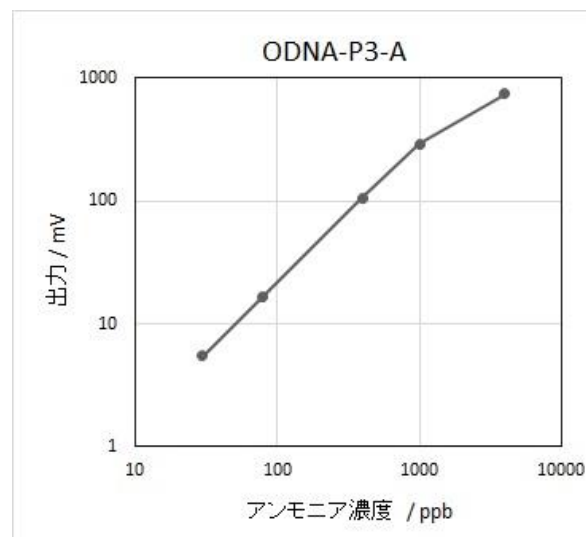


図 3-5 アンモニア濃度と信号強度の関係

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フィーでは、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。

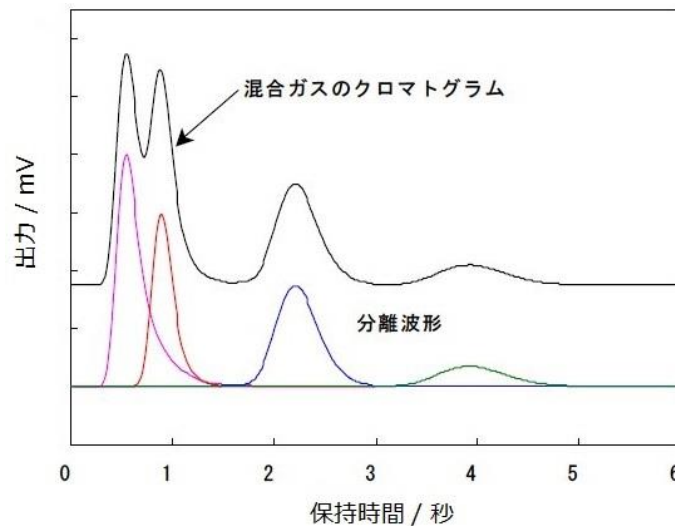


図3-6 ガスクロマトグラム

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	ODNA-P3-A	
測定対象物質	アンモニア	
測定濃度範囲	30 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	5.5 kg	
価 格	定価 マニュアル注入仕様 (シリンジ)	150 万円
	(税別) 連続自動注入仕様 (自動サンプリング装置)	217.5 万円
外形寸法	W 260×H 135×D 435 (mm)	
利用用途	屋内、屋外、工場等の環境中アンモニア計測。汚泥処理施設での濃度モニタリング。家禽類から発生するアンモニア計測。呼気ガス。フィルター性能評価。	
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	2ml	
キャリアガス	清浄空気 (外付け活性炭フィルターを使用)	
電 源	AC 100 V~240 V 最大 100 VA	
操作環境 (室温)	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 4 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 ODNA-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 ODNA-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	・装置の妥当性確認	・直線性試験 （高濃度）	・繰返し性試験 （高濃度） ・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）	・測定値確認試験	・二酸化炭素影響 試験：ゼロ点	・水分影響試験 ：ゼロ点	・二酸化炭素影響 試験：スパン点 ・水分影響試験 ：スパン点
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） ・直線性試験 （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
ODNA-P3-A	半導体センサを使用した ガスクロマトグラフィー	アンモニア： 30 ppb-10,000 ppb	サンプルガス： 2 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

本実証では、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。実証では混合ガス(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、試験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 ODNA-P3-A）に基づき実施した。

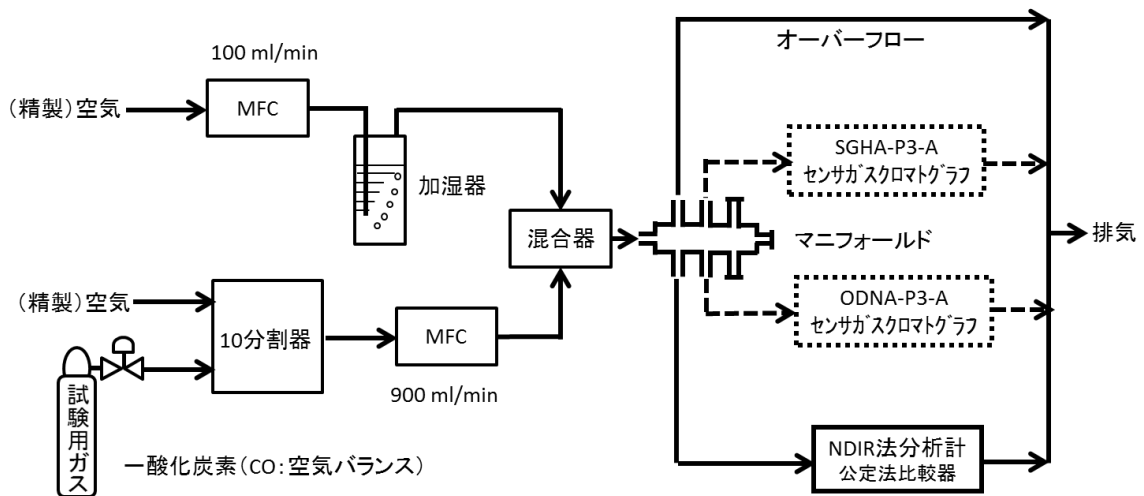
試験結果については、試験における理論値からの偏差を中心に記載し、結果については、実証申請者の装置仕様における精度（校正直後、校正濃度で±15%）を判断基準の目安として記載した。偏差の求め方については、各試験において計算方法を示した。

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 基本性能試験

試験は、図 5-1 の試験設備を使用し、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 2ml）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 5 回吸引・排気を行い、6 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、外付けの活性炭フィルタを通した空気）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、10 ppm 以下の濃度に関しては空気バランスのガスの製作ができなかったため、窒素バランスのガスを使用した。このため、干渉影響確認試験のみが空気バランス、その他の試験は窒素バランスでの試験を実施した。

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	ODNA-P3-A スパンガス	2 種混合 ガス	アンモニア	NH ₃	9.82 ppm	10L	DIB02107	1 本
			窒素	(N ₂)	バランス			
②	ODNA-P3-A 繰返し性 試験用ガス	2 種混合 ガス	アンモニア	NH ₃	5.50 ppm	10L	DIB02216	1 本
			窒素	(N ₂)	バランス			
③	ODNA-P3-A 干渉試験用 スパンガス	2 種混合 ガス	アンモニア	NH ₃	102.0 ppm	10L	BISC1644	1 本
			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)	バランス			
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。

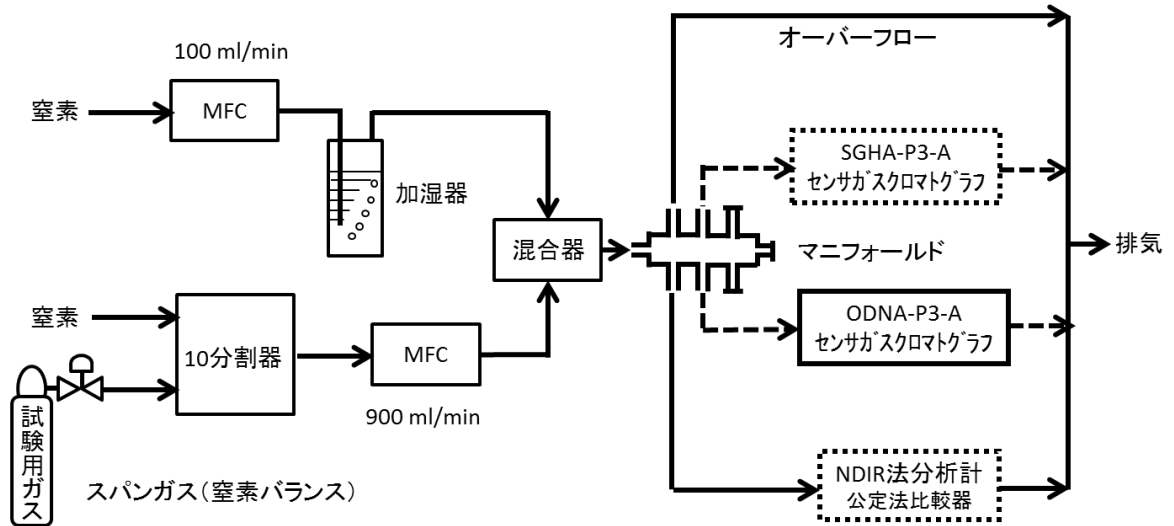


図 5-2 繰返し性、直線性、応答時間試験の流路系統図

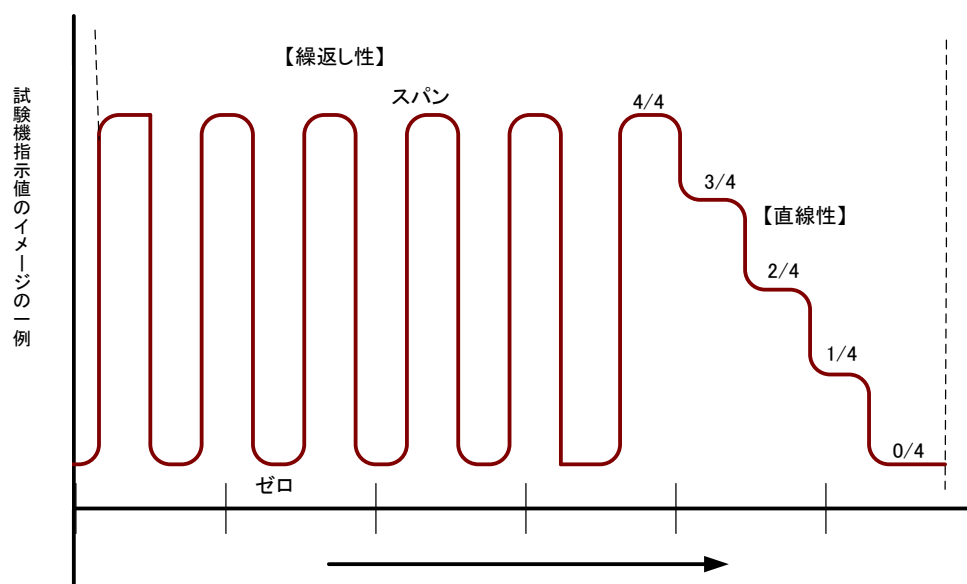


図 5-3 繰返し性、直線性試験パターン（例）

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。

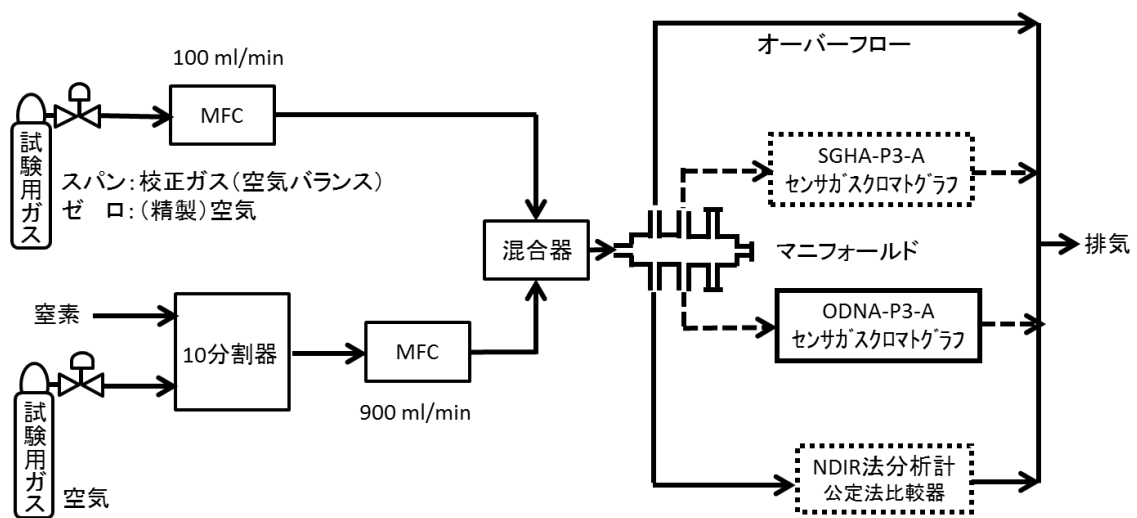


図 5－4 酸素影響試験の流路系統図

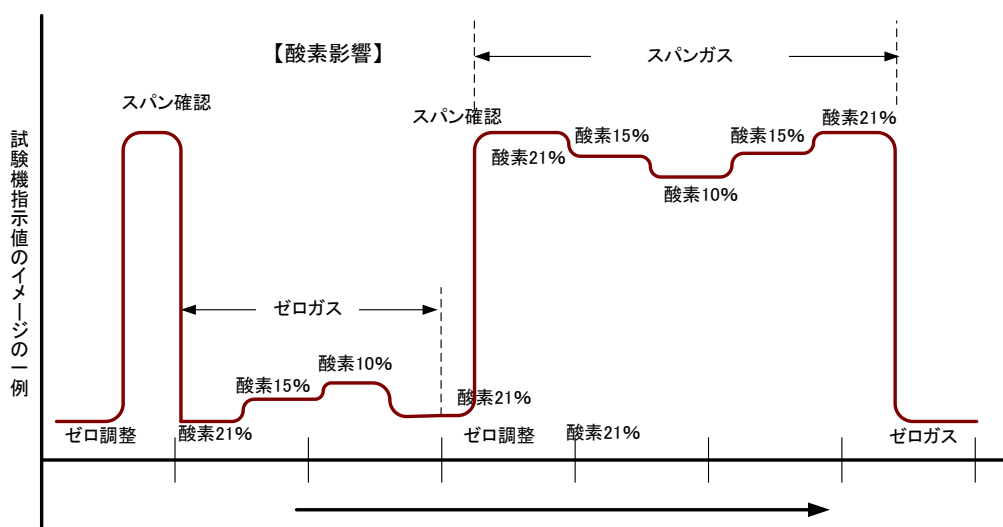


図 5－5 酸素影響試験のパターン（例）

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。

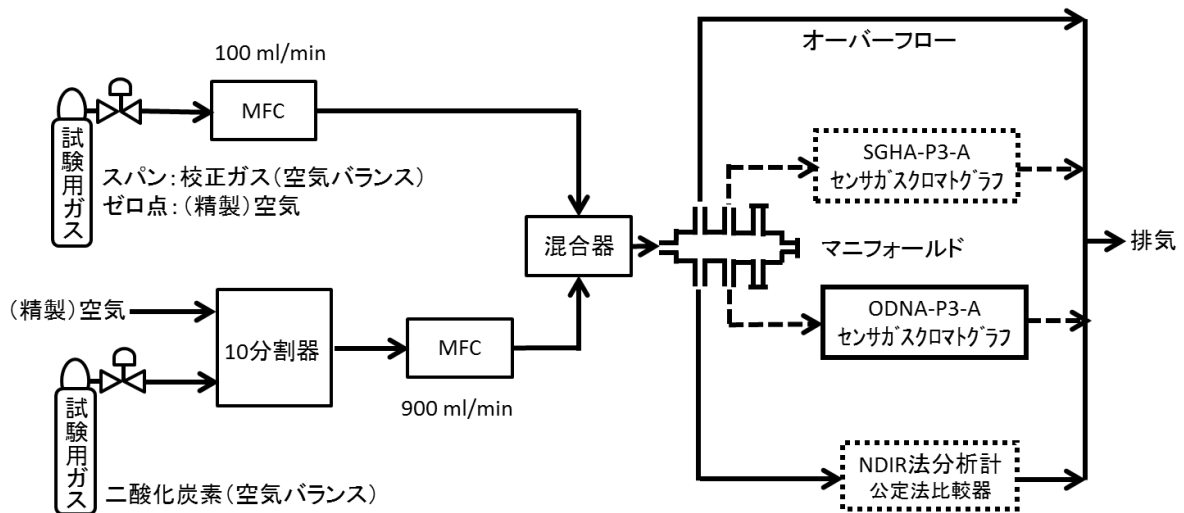


図 5-6 二酸化炭素影響試験の流路系統図

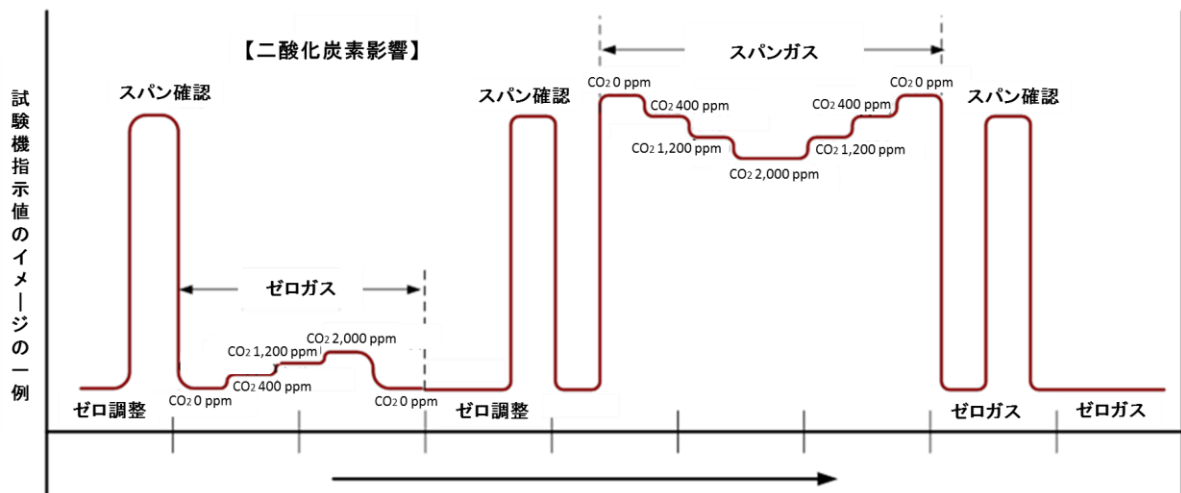


図 5-7 二酸化炭素影響試験のパターン（例）

5.5.3 水分影響試験

水分影響試験の水分濃度は 25℃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。

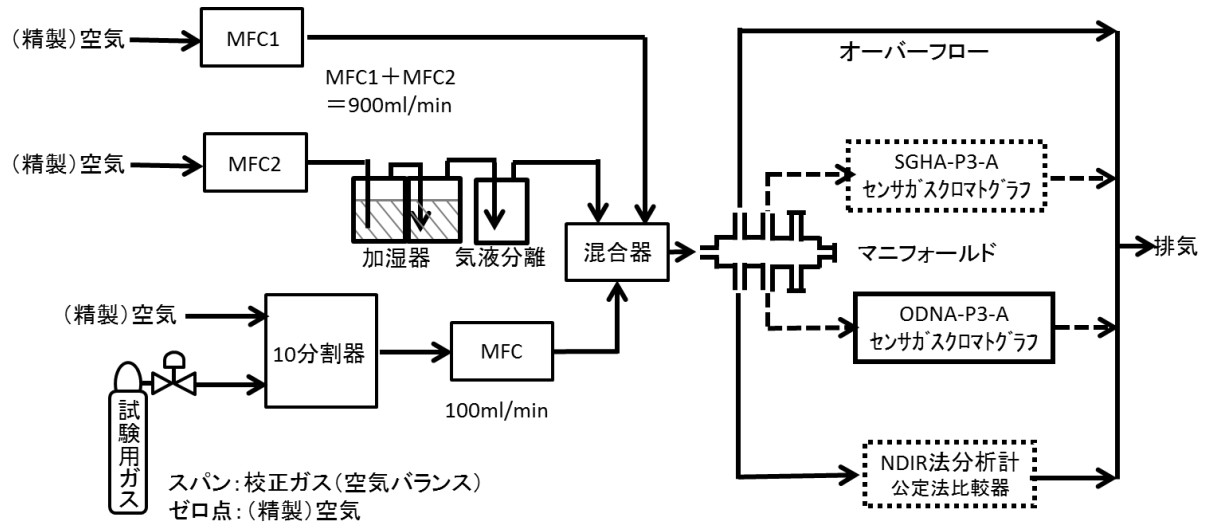


図 5-8 水分影響試験の流路系統図

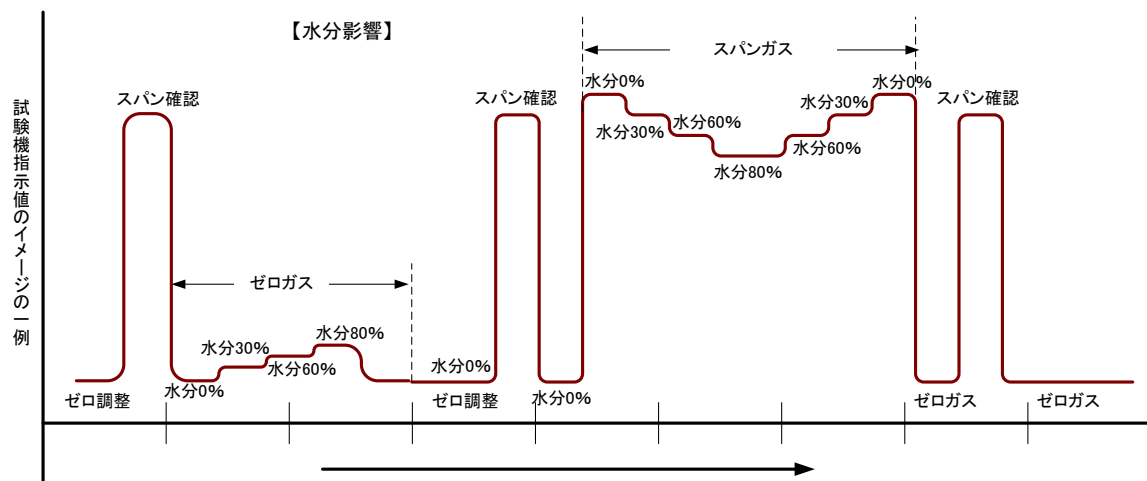


図 5-9 水分影響試験のパターン（例）

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、アンモニアの高濃度（8,840 ppb）と低濃度（500 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、アンモニアの測定対象範囲が、30 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実証を実施してきたが、アンモニア計測では、廃棄物焼却や製紙
工場からなど工場内の大気計測が主な用途であるため、今回の実証においては、低濃度領域につい
ても、繰り返し性や再現性についても実証を実施した。

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。

試験データについては、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
てピンク色の網掛けをするとともに、太字（青色）で記載した。また、結果は実証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

試験設備を実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、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。

※実証装置の測定成分はアンモニアであるが、試験設備の妥当性は一酸化炭素（同時に試験を実施した SGHA-P3-A 用のスパンガス）を使用し確認した。直線性は下記の次頁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	※ 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 1000 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)	精製空気	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)	精製空気	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16日(金) 晴れ、室温:24.3℃、湿度:37%、大気圧:1023.0 hPa			
・使用ガス	ガス① アンモニア(校正用ガス) 9.82 ppm (窒素バランス)			
・試験条件	ガス① 900 ml/min + 窒素100.0 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ 1回目	窒素	0	1.4	82.7
スパン 1回目	ガス①	8840	10336.0	74.3
ゼロ 2回目	窒素	0	18.0	83.5
スパン 2回目	ガス①	8840	10493.6	75.2
ゼロ 3回目	窒素	0	20.3	82.3
スパン 3回目	ガス①	8840	9731.1	75.7
ゼロ 4回目	窒素	0	30.1	80.2
スパン 4回目	ガス①	8840	10000.6	73.6
ゼロ 5回目	窒素	0	32.3	80.2
スパン 5回目	ガス①	8840	10204.1	73.8
ゼロ 6回目	窒素	0	15.6	84.7
繰返し性 (平均値からの偏差): %		ゼロ平均値	20.4	-
		最大値偏差	0.1	-
		最小値偏差	-0.2	-
		スパン平均値	10132.7	-
		最大値偏差	3.4	-
		最小値偏差	-4.2	-

2) 結果の考察

表 6-3 に試験結果をまとめた。窒素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。ゼロ点における最大偏差は-0.2%、スパン点における最大偏差は-4.2%であった。いずれの偏差も装置仕様の精度範囲内であり、安定していた。

パソコン画面上に表示されるガスクロマトグラムも毎回、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
ODNA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、 $-0.2\% \sim 0.1\%$ であり、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 アンモニア (8,840 ppb) ○試験結果 偏差は、 $-4.2\% \sim 3.4\%$ であり、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（アンモニア）

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19日(月) 曇り、室温:23.5℃、湿度:42%、大気圧:1017.0 hPa			
・使用ガス	ガス② アンモニア(繰返し性試験用ガス) 5.50 ppm (窒素バランス)			
・試験ガス条件	ガス② 900 ml/min(分割器にて1/10) + 窒素100.0 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ_1回目	窒素	0	0.1	86.2
スパン_1回目	ガス②	500	219.5	79.7
ゼロ_2回目	窒素	0	2.6	83.4
スパン_2回目	ガス②	500	234.4	78.7
ゼロ_3回目	窒素	0	2.4	83.8
スパン_3回目	ガス②	500	233.1	81.2
ゼロ_4回目	窒素	0	2.6	82.9
スパン_4回目	ガス②	500	254.6	78.6
ゼロ_5回目	窒素	0	3.8	82.8
繰返し性 (平均値からの偏差): %	ゼロ平均値		1.9	-
	最大値偏差		0.3	-
	最小値偏差		-0.8	-
	スパン平均値		233.5	-
	最大値偏差		8.0	-
	最小値偏差		-6.1	-

2) 結果の考察

表 6－5 に試験結果をまとめた。窒素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。ゼロ点における最大偏差は -0.8% 、スパン点における最大偏差は 8.0% であった。いずれの偏差も装置仕様の精度範囲内であり、安定していた。

パソコン画面上に表示されるガスクロマトグラムも毎回、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
ODNA-P3-A	ゼロガス	○ゼロガス 窒素 ○試験結果 偏差は、－0.8%~0.3%であり、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 アンモニア (500 ppb) ○試験結果 偏差は、－6.1%~8.0%であり、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、アンモニアの測定範囲は 30 ppb~10,000 ppb となっている。高濃度 (8,840 ppb) 及び低濃度 (500 ppb) における繰返し性試験を実施した結果、低濃度領域においては、測定値が低い現象が発生したが、繰返し性精度としては、いずれの濃度においても、安定した結果が確認できた。

6.2.4 ガスクロマトグラム

繰返し性試験の時の高濃度と低濃度におけるガスクロマトグラムを図 6－1 に示す。ガス濃度によりガス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、ガス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。

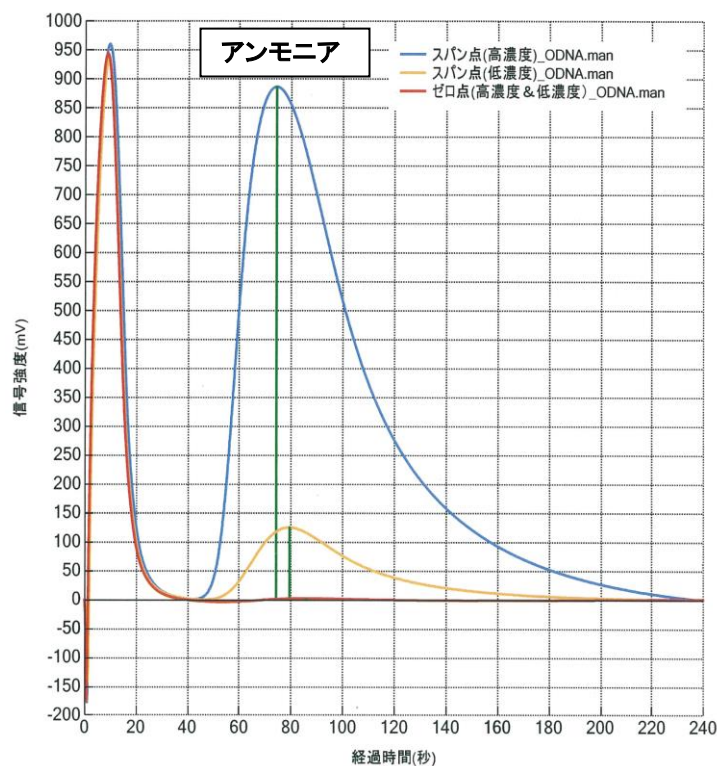


図 6－1 高濃度と低濃度のガスクロマトグラム

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15日(木) 晴れ、室温:25.1℃、湿度:34%、大気圧:1021.0 hPa			
・使用ガス	ガス① アンモニア(校正用ガス) 9.82 ppm (窒素バランス)			
・試験ガス条件	ガス①900 ml/min+窒素 100.0 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ(0/5)	窒素	0	22.3	81.2
スパン(5/5)	ガス①	8840	9932.8	74.3
スパン(4/5)	ガス①	7070	7886.8	73.6
スパン(3/5)	ガス①	5300	5433.4	77.6
スパン(2/5)	ガス①	3540	3639.5	78.5
スパン(1/5)	ガス①	1770	1674.5	82.4
ゼロ(0/5)	窒素	0	20.7	81.6
スパン(1/5)	ガス①	1770	1674.4	76.7
スパン(2/5)	ガス①	3540	3574.9	76.4
スパン(3/5)	ガス①	5300	5697.9	73.2
スパン(4/5)	ガス①	7070	8131.4	74.3
スパン(5/5)	ガス①	8840	9643.1	74.4
ゼロ(0/5)	窒素	0	1.4	82.7
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	-
		4/5	-0.6	-
		3/5	-5.4	-
		2/5	-3.5	-
		1/5	-3.3	-
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	-
		0/5	0.0	-
		1/5	-2.8	-
		2/5	-3.1	-
		3/5	-1.0	-
		4/5	4.3	-
		5/5	0.0	-

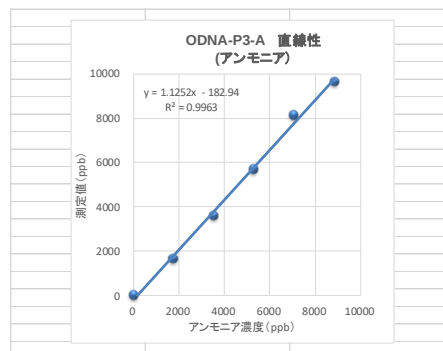


図 6-2 アンモニアの直線性

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、最大偏差が濃度の高い側から低い側に変化させた時の 3/5 の条件で -5.4% の偏差があった。近似直線の R^2 値は 0.99 以上であった。装置仕様の精度範囲内であり、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
ODNA-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、-5.4%~4.3% であり、良好な直線性が確認できた。

3) ガスクロマトグラム

直線性試験時のガスクロマトグラムを図 6-3 に示す。

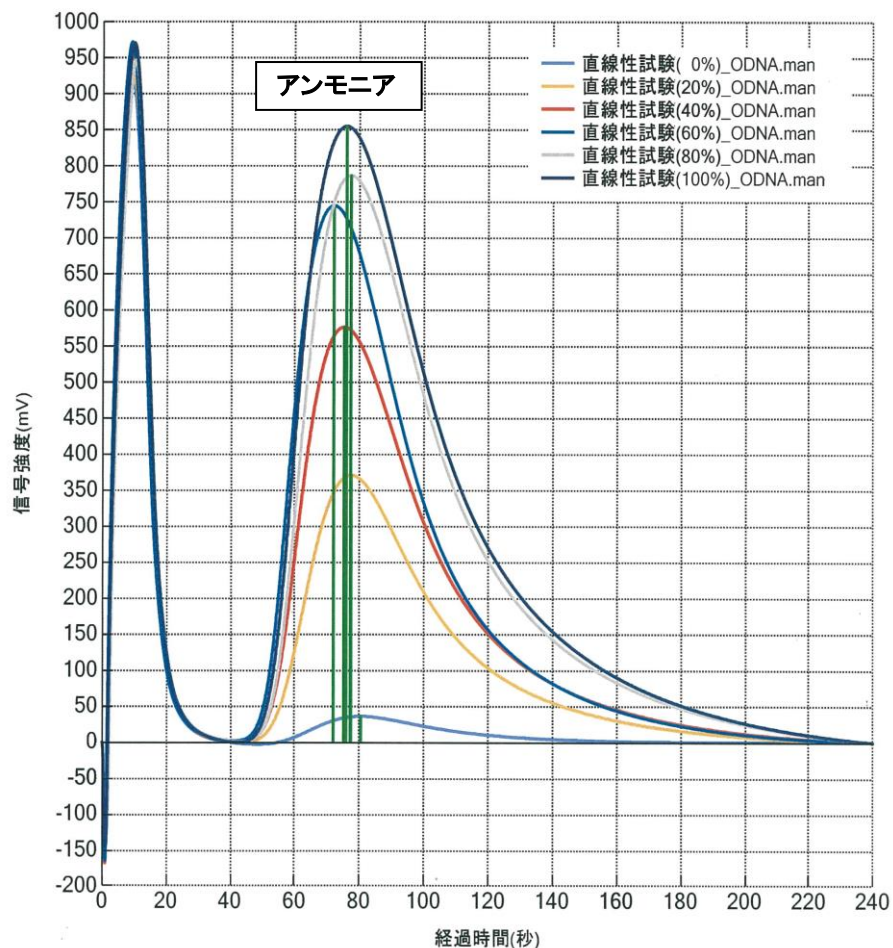


図 6-3 高濃度における直線性のガスクロマト

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。

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

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

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℃、湿度:39%、大気圧:1025.0 hPa			
・使用ガス	ガス③ アンモニア(干渉試験用ガス) 102.0 ppm (空気バランス)			
	ガス⑤ 空気(酸素 20.75 vol%)			
・試験条件	窒素(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	酸素濃度 (vol%)	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ(基準)	2.1	0	0.0	61.2
スパン(基準)	20.8	10200	11792.6	71.8
ゼロ	11.4	0	1.6	92.0
	15.2	0	1.4	92.0
	18.9	0	1.3	91.0
	15.2	0	1.0	92.8
	11.4	0	0.6	92.7
スパン	11.4	10200	11510.1	72.3
	15.2	10200	11586.5	72.2
	18.9	10200	11746.5	71.8
	15.2	10200	11668.0	71.7
	11.4	10200	11186.3	72.0
ゼロ点影響比率 (%)		酸素:11.4 vol%	0.0	-
		酸素:15.2 vol%	0.0	-
		酸素:18.9 vol%	0.0	-
スパン点影響比率 (%)		酸素:11.4 vol%	-2.4	-
		酸素:15.2 vol%	-1.8	-
		酸素:18.9 vol%	-0.4	-
スパン点影響比率 (%)		酸素:18.9 vol%	-0.4	-
		酸素:15.2 vol%	-1.1	-
		酸素:11.4 vol%	-5.1	-

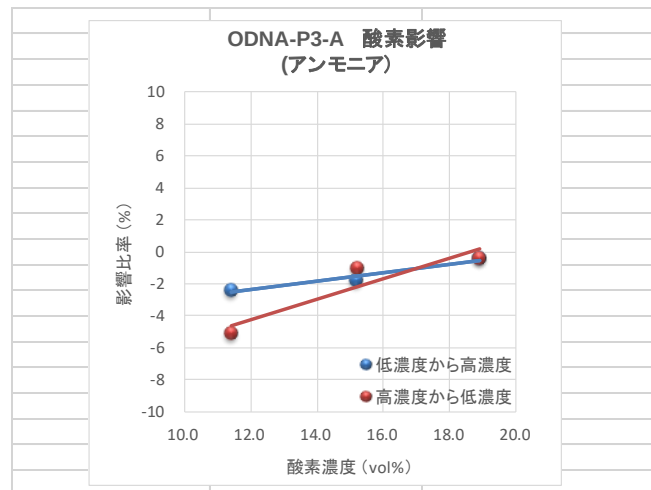


図 6-4 アンモニアの酸素影響

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、最大で-5.1%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
ODNA-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、0.0%であった。ゼロ点における酸素影響はなかった。
	スパン点	酸素濃度 20.8 vol%の測定値を 100（スパンガス濃度、アンモニア 10,200 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、-5.1%~-0.4%であった。スパン点における酸素影響としては、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

・試験日(ゼロ点)	2018年11月21日(水) 晴れ、室温:24.2℃、湿度 33%、大気圧:1025.0 hPa			
・試験日(スパン点)	2018年11月23日(金) 晴れ、室温:25.1℃、湿度 25%、大気圧:1023.0 hPa			
・使用ガス	ガス③ アンモニア(干渉試験用ガス) 102.0 ppm (空気バランス)			
	ガス④ 二酸化炭素 0.500 vol% (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+ガス④ 900 ml/min(精製空気にて分割)			
ガスの種類	二酸化炭素濃度 (ppm)	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ(基準)	0	0	0.3	89.7
スパン(基準)	0	10200	10803.0	72.9
ゼロ	0	0	0.3	89.7
	450	0	0.3	91.1
	1350	0	0.2	90.5
	2250	0	0.2	92.0
	1350	0	0.2	88.1
	450	0	0.1	89.5
	0	0	0.0	0.0
スパン	0	10200	10803.0	72.9
	450	10200	11164.5	72.2
	1350	10200	11608.4	71.8
	2250	10200	11154.7	73.5
	1350	10200	11489.5	72.2
	450	10200	11571.5	71.9
	0	10200	11895.7	71.0
ゼロ点影響比率 (%)	二酸化炭素: 0 ppm		0.0	-
	二酸化炭素: 450 ppm		0.0	-
	二酸化炭素:1350 ppm		0.0	-
	二酸化炭素:2250 ppm		0.0	-
スパン点影響比率 (%)	二酸化炭素: 0 ppm		0.0	-
	二酸化炭素: 450 ppm		3.3	-
	二酸化炭素:1350 ppm		7.5	-
	二酸化炭素:2250 ppm		3.3	-
スパン点影響比率 (%)	二酸化炭素:2250 ppm		3.3	-
	二酸化炭素:1350 ppm		6.4	-
	二酸化炭素: 450 ppm		7.1	-
	二酸化炭素: 0 ppm		0.0	-

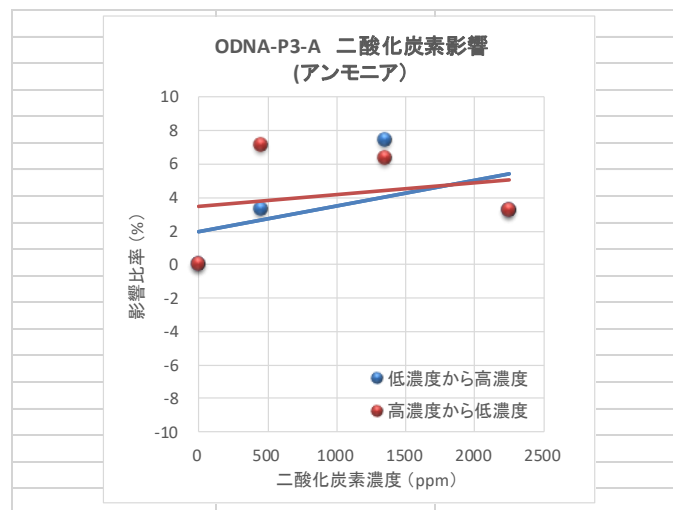


図 6 - 5 アンモニアの二酸化炭素影響

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、最大で 7.5% であり、装置仕様の精度範囲内であることが確認できた。

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
ODNA-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、0.0% で影響がないことが確認できた。
	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、アンモニア 10,200 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、0.0% ~ 7.5% 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(ゼロ点)	2018年11月22日(木) 曇り、室温:24.1℃、湿度:36%、大気圧:1015.0 hPa			
・試験日(スパン点)	2018年11月23日(金) 晴れ、室温:25.1℃、湿度:25%、大気圧:1023.0 hPa			
・使用ガス	ガス③ アンモニア(干渉試験用ガス) 102.0 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	相対湿度 (RH %)	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ(基準)	0	0	0.2	87.7
スパン(基準)	0	10200	10174.3	74.0
ゼロ	0	0	0.2	87.7
	30	0	1.5	80.1
	60	0	4.2	79.8
	80	0	7.7	79.1
	60	0	4.3	81.1
	30	0	1.0	83.3
	0	0	0.0	61.2
スパン	0	10200	10174.3	74.0
	30	10200	13802.2	70.0
	60	10200	14082.2	70.4
	80	10200	13936.7	70.4
	60	10200	13852.2	70.2
	30	10200	13506.6	69.8
	0	10200	10262.3	73.2
ゼロ点影響比率 (%)	水分(RH): 0%		0.0	—
	水分(RH): 30%		0.0	—
	水分(RH): 60%		0.0	—
	水分(RH): 80%		0.1	—
スパン点影響比率 (%)	水分(RH): 0%		0.0	—
	水分(RH): 30%		35.6	—
	水分(RH): 60%		38.4	—
	水分(RH): 80%		36.9	—
スパン点影響比率 (%)	水分(RH): 80%		36.0	—
	水分(RH): 60%		35.2	—
	水分(RH): 30%		31.9	—
	水分(RH): 0%		0.0	—

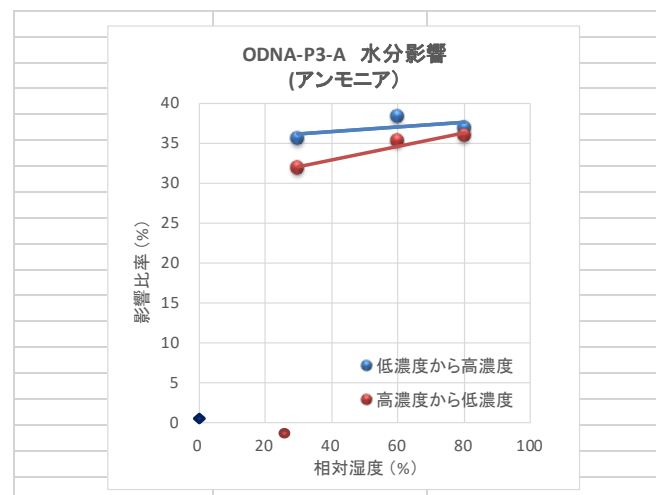


図 6-6 アンモニアの水分影響

2) 結果のまとめ

表 6-13 に水分影響結果をまとめた。ゼロ点における影響はほとんどなく、スパン点における影響は、酸素及び二酸化炭素で、最大 7.5% だった。水分影響は Dry 条件（水分を含まない）と Wet 条件（水分を含む）でアンモニア自体の感度が 30% から 40% 程度変化する。このため水分影響としては、相対湿度 30% から 80% の範囲における偏差を影響値とした。この場合の影響は 6.5% であり、装置仕様の精度範囲内で、影響は少ないことが確認できた。

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
ODNA-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相対湿度 30%、60%、80% における偏差は、0.0%~0.1% 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、アンモニア 10,200 ppb）とした場合の相対湿度 30%、60%、80% における偏差は、31.9%~38.4% であった。これは、アンモニアに対する感度が Dry 条件（水分を含まない場合）と Wet 条件（水分を含む条件）が異なることが起因している。相対湿度 30%~80% における偏差幅としては、6.5% であった。Wet 条件での水分影響は装置の精度仕様範囲内であった。Dry 条件と Wet 条件での計測については注意を要する。

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、環境技術実証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、いずれの影響ガスもなかった。

スパン点においては酸素で最大－5.4%、二酸化炭素で最大 7.5%、水分で最大 6.5%の影響であり、装置の精度仕様範囲内であり、干渉影響としての有意差は認められなかった。

ただし、水分影響試験において、水分がある場合と無い場合でアンモニアに対する感度（測定値）の変化が認められた。実証では相対湿度 0%の場合（Dry 条件）に対して、相対湿度 30%の場合（Wet 条件）にはアンモニアの測定値が約 35%高くなった。これは水分影響ではなく、半導体センサの感度特性に起因することが、申請者からの情報で確認できた。この感度変化を水分影響とする見方もできるが、実際の測定条件（使用条件）において、Dry ガス条件と Wet ガス条件が混在して測定する事例は無いと考えられるため、本実証においては、これを水分影響としないこととし記載している。

測定対象のガス条件（Dry 条件あるいは Wet 条件）を確認し、装置の校正時と測定時の水分に対する条件を同じにしておく必要はあるが、相対湿度 30%~80%における偏差幅としては、6.5%と装置の精度仕様範囲内であったことから、水分が存在する条件下で相対湿度の絶対値まで注意する必要はない。

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、4分でガスクロマトグラムが終了する。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、4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、2分~3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
ODNA-P3-A	測定時間 4 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、高濃度（8,840 ppb）は 11 月 16 日から 11 月 27 日の 11 日間、低濃度（500 ppb）は 11 月 19 日から 11 月 28 日の 9 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 3.7%であった。低濃度側における偏差は、ゼロ点 0.0%、スパン点で 4%であり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）（高濃度）試験結果

・試験開始日	2018年11月16日(金)10時 晴れ、室温:24.3℃、湿度:37%、大気圧:1023.0 hPa			
・試験終了日	2018年11月27日(火)15時 晴れ、室温:25.0℃、湿度:37%、大気圧:1024.0 hPa			
・使用ガス	ガス① アンモニア(校正用ガス) 9.82 ppm (窒素バランス)			
・試験ガス条件	ガス① 900 ml/min + 窒素 100.0 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
試験開始時ゼロ	窒素	0	0.3	86.0
試験開始時スパン	ガス①	8840	10336.0	74.3
試験終了時ゼロ	窒素	0	1.8	87.3
試験終了時スパン	ガス①	8840	10718.9	71.5
ゼロドリフト	-	-	0.0	-
スパンドリフト	-	-	3.7	-

表 6-16 再現性（ドリフト）（高濃度）試験結果まとめ

実証製品	試験結果
ODNA-P3-A	試験期間中の 11 日間(11 月 16 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、3.7%であり、安定した結果が得られた。

表 6-17 再現性（ドリフト）（低濃度）試験結果

・試験開始日	2018年11月19日(月)12時	曇り、室温:23.5℃、湿度:42%、大気圧:1017.0 hPa		
・試験終了日	2018年11月28日(水)12時	曇り、室温:24.6℃、湿度:42%、大気圧:1019.0 hPa		
・使用ガス	ガス② アンモニア(繰返し性試験用ガス)	5.50 ppm (窒素バランス)		
・試験条件	ガス② 900 ml/min + 窒素100.0 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
試験開始時ゼロ	窒素	0	0.1	86.2
試験開始時スパン	ガス②	500	236.8	79.5
試験終了時ゼロ	窒素	0	0.0	89.5
試験終了時スパン	ガス②	500	221.4	82.8
ゼロドリフト	-	-	0.0	-
スパンドリフト	-	-	-6.5	-

表 6-18 再現性（ドリフト）（低濃度）試験結果まとめ

実証製品	試験結果
ODNA-P3-A	試験期間中の 11 日間(11 月 16 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、-6.5%であった。繰返し精度と同等レベルの変動であり、安定した結果が得られた。

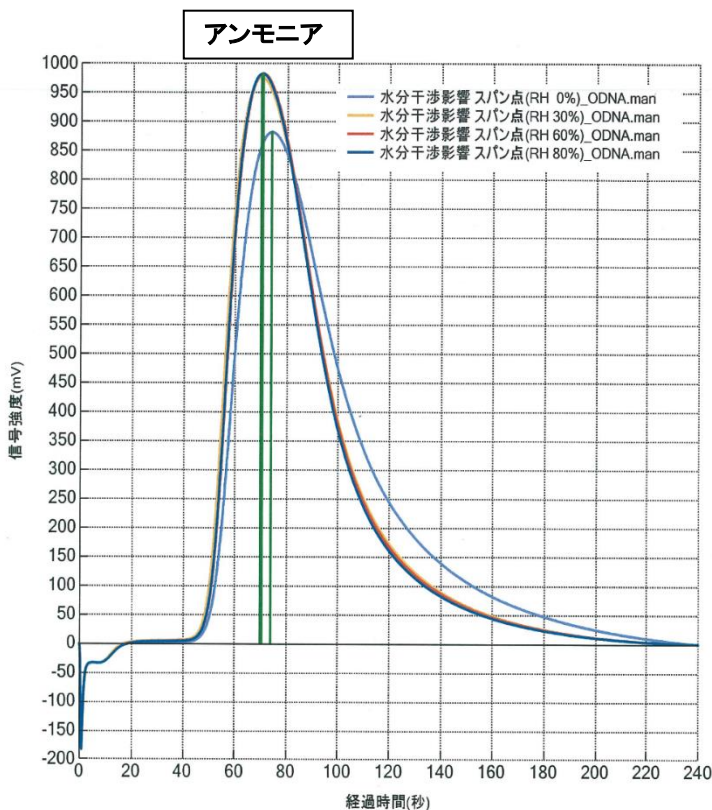
注) 試験計画書では、低濃度に関しては繰返し性精度のみを試験する計画としていたが、低濃度における再現性試験も装置の安定性として重要な性能であるため、実証データとして、実証報告書に記載することとした。

6.7 実証からの注意事項（参考情報）

実証を実施した結果、試料ガスが Dry 条件（水分を含まない）と Wet 条件（水分を含む）で感度
が変化することが確認された。また、低濃度（数百 ppb）測定の場合の直線性についても、理論値に
対して測定値が低くなる現象がみられ、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 Dry 条件と Wet 条件における測定

水分影響試験において、水分がある場合と無い場合でアンモニアに対する感度（測定値）の変化が
認められた。実証では相対湿度 0% の場合（Dry 条件）に対して、相対湿度 30% の場合（Wet 条件）
にはアンモニアの測定値が約 35% 高くなった。これは水分影響ではなく、半導体センサのアンモニ
アに対する感度特性に起因することが申請者に確認した結果判明した。本装置を使用した測定時には、
測定対象のガス条件（Wet 条件あるいは Dry 条件）を確認し、装置の校正時と測定時の水分に対す
る条件を同じにしておく必要がある。但し、相対湿度 30%~80% における偏差幅としては、装置の精
度仕様範囲内であり、水分が存在する条件下で相対湿度の絶対値（変動）まで注意する必要はない。
図 6-7 に Dry 条件時と Wet 条件時のガスクロマトグラムを示す。



ガスの種類	相対湿度 (RH %)	濃度(理論値)	ODNA-P3-A (測定値)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)
ゼロ	0	0	0.2
	0	10200	10174.3
	0	0	0.2
	30	0	1.5
	60	0	4.2
	80	0	7.7
	60	0	4.3
	30	0	1.0
スパン	0	0	0.0
	0	10200	10174.3
	30	10200	13802.2
	60	10200	14082.2
	80	10200	13936.7
	60	10200	13852.2
	30	10200	13506.6
	0	10200	10262.3

（表 6-12 から抜粋）

図 6-7 室温 25°C における相対湿度とアンモニア測定値の関係

6.7.2 低濃度領域の計測

直線性試験において、低濃度領域（500 ppb）では、理論値の半分程度の測定値となる現象が確認された。今回の実証では、装置仕様の測定範囲における濃度の高い側（8,840 ppb）で校正し、検量線を作成したが、センサの出力特性上、低濃度側では、理論値より低めの傾向になることがわかった。このため数百 ppb 以下の低濃度を計測する場合には、実測の濃度付近での校正及び検量線の作成を行うことが好ましい。実証において確認をおこなった、アンモニア低濃度領域における直線性試験結果を、参考データとして、表 6-19 及び図 6-8 に示す。図 6-8 から低濃度領域においても、直線性を有することが確認できた。

表 6-19 アンモニア低濃度における直線性

・試験日	2018年11月28日(水) 晴れ、室温:24.6℃、湿度:42%、大気圧:1019.0 hPa			
・使用ガス	ガス② アンモニア(繰返し性試験用ガス) 5.50 ppm (窒素バランス)			
・試験ガス条件	ガス② 900 ml/min+窒素 100 ml/min			
ガスの種類	使用ガス名	濃度(理論値)	ODNA-P3-A(測定値)	ODNA-P3-A(保持時間)
		アンモニア (ppb)	アンモニア (ppb)	アンモニア (秒)
ゼロ(0/5)	窒素	0	22.3	81.2
スパン	ガス②	2500	2686.3	75.7
	ガス②	2000	1983.0	79.2
	ガス②	1500	1392.9	79.9
	ガス②	1000	811.9	78.6
	ガス②	500	217.7	84.0
	ガス②	250	141.8	84.5
	ガス②	50	7.0	72.1
	ガス②	30	4.1	87.9
直線性(5/5値からの偏差): % 2500 ppbを5分割した場合		0/5	0.0	-
		4/5	-6.4	-
		3/5	-8.6	-
		2/5	-10.4	-
		1/5	-12.7	-
		5/5	0.0	-

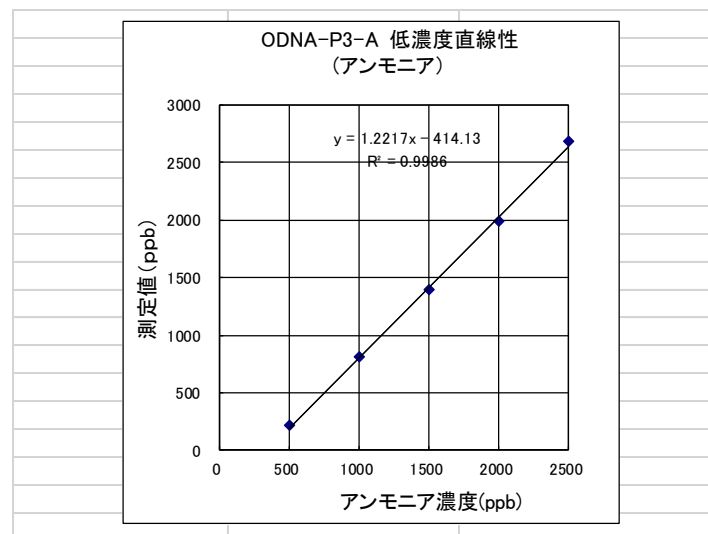


図 6-8 アンモニア低濃度領域における直線性

6.8 実証結果まとめ

表 6-20 実証結果まとめ

視点	ODNA-P3-A 実証結果
信頼性	繰返し性試験、直線性試験、再現性試験のいずれの試験においても、装置仕様の精度内であり、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、二酸化炭素については、ゼロ点における影響は 1 % 以下であり、またスパン点の影響も装置の仕様精度内であったが、水分影響については、水分を含むまない条件 (Dry 条件) に対して水分を含む条件 (Wet 条件) では、(Dry 条件に対して Wet 条件では約 35%測定値が高くなる現象がみられた。但し、Wet 条件における水分の変動に対しては、装置の精度範囲内であった。再現性 (ドリフト) も 2 週間での変動幅は 3.9%以下であり、安定していた。 測定毎に表示されるガスクロマトグラムのベースラインも安定しており、良好な測定精度及び安定した結果が得られた。
実用性	実証では、アンモニア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 4 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及びアンモニアの特性を考慮すると、非常に早い応答速度を有しており、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。 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。 測定中はパソコンの画面にガス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。 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。
簡便性	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。 測定は、シリンジを使用して注入する方式が標準であるが、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、2 分から 3 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。 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。

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産業規格（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

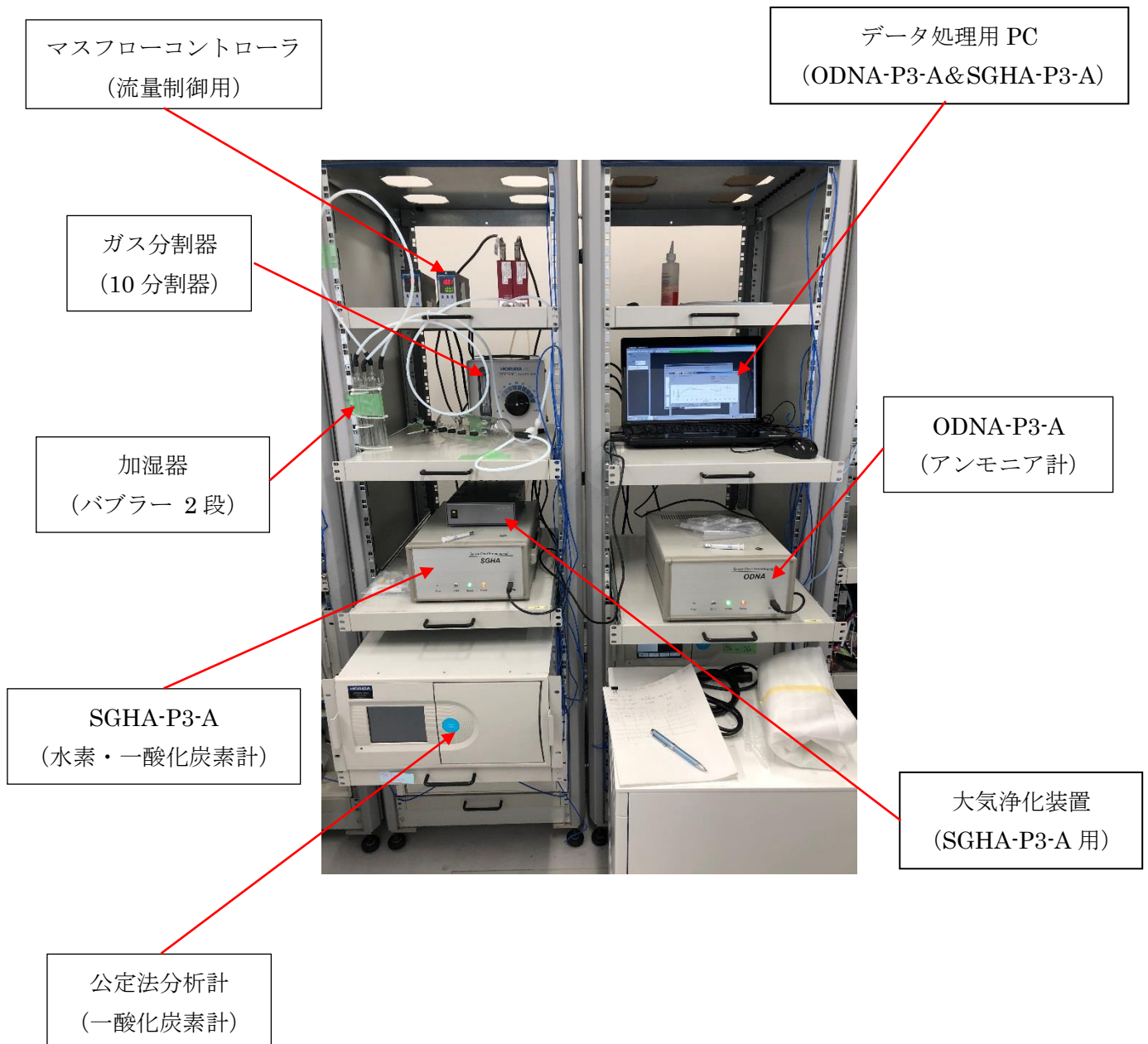
2. 実証で使用している用語

用語	定義
実証対象技術	実験を行う技術に関し、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、ガスクロマトグラフィー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）

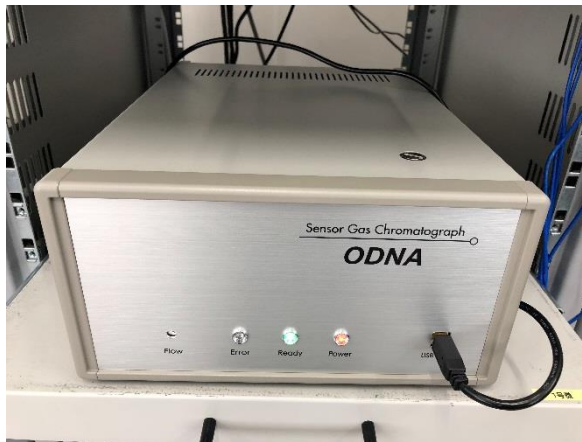


露点計（SHINYEI）



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）



ODNA-P3-A（アンモニア）



活性炭フィルタ（キャリアガス用）



試料ガス注入用シリンジ（ODNA-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分が必要です。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こります。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、周囲雰囲気中に高濃度のガスが存在するとアンモニアの測定精度が低下します。高濃度の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。