

TGS-825ガスセンサの周期的表面温度変化による 動的応答情報を用いたインテリジェントガスセンサに関する研究 -燃料ガス中の有機イオウ化合物検出について-

松原 靖廣*

Study on Intelligent Gas Sensing Using Information Analysis for Dynamic Response of Gas Sensing System Consisted of TGS-825 Gas Sensor Element Which Performed with Sinusoidal Changes of Its Surface Temperature.
- Detection and Quantification of Organic Sulfur Compounds in Fuel Gas-

Yasuhiro MATSUBARA

An intelligent gas sensing system using dynamic responsive wave shape information elucidated from TGS-825 gas sensor element manipulated with periodical changes of its surface temperatures between abt. 100 to 300 °C was constructed. Using this system, our studies carried out on the purpose was its quantitative and its monitored with the passage of time qualitatively, and to use the sulfur compound included in gas by a portable system for environment protection and development of a fuel cell. Pure Propane (99.5%), added dimethyl sulfide (DMS) to pure propane, added DMS to air, added ethanol to pure propane and so on were prepared sample gases. Dynamic responsive wave shape indicated a characteristic corrugation by the respective sample gas, and it was possible to classify. This corrugated difference estimated the corrugated size and feature quantitatively by a Fast Fourier Transform (FFT), and it was possible to do distinction of gaseous species and quantitative determination quantitatively. It was said that DMS of 10~100ppm can consider by this experiment. These results were reported together in this paper.

1.緒言

SnO₂ を主体とする酸化物半導体焼結体ガスセンサである TGS センサは、ガス漏れ警報器のセンサとして広く使用されている。この TGS センサ素子の表面温度を約 100℃から 300℃程度まで 1 分の周期で正弦波的に変化させた条件下でセンサの動的応答波形を調べるとガス分子種によって特徴的な応答波形を示した。我々は、3 種 TGS-センサ (TGS-816: プロパンガス検出用、TGS-824: アンモニア検出用、TGS-825: 硫化水素ガス検出用) を取り付けた動的ガスセンサ応答波形測定装置を作成し応答波形がそれぞれ異なることから種々の食品の匂い判別を行うインテリジェントガスセンサシステムについて以前に報告した¹⁾。今回、本研究により硫化水素検出 TGS-825 センサを用いてガスセンサの動的応答波形情報から簡便に燃料ガス中に含まれる硫黄化合物を検出し評価できるか検討した。ガソリン、都市ガス、プロパンガス等の燃料からの脱硫技術は今後、ますます重要性をましてくる。燃料

を利用する過程において、大気汚染、水質汚濁など、公害問題を引き起こすこと、設備の腐食や触媒毒になるなど種々の障害を防ぐために重視されているからだ。特に家庭用プロパンガスや都市ガスを用いた家庭用燃料電池システムに組み入れるには、ガス漏れ警報に添加されたジメチルスルファイド (DMS) などの低沸点有機イオウ分子が燃料電池動作の際に燃料ガスの水素転換触媒の触媒毒となるため高度の脱硫技術が必要である²⁾。検出の目標値は、数 ppb オーダーでありガスセンサでの検出は困難といわれているが初期段階の脱硫プロセス管理において添加されたイオウ化合物の流出量を把握するためにこの TGS-825 センサの動的ガスセンサ応答システム活用は有効である。そこで、純プロパンガス、DMS を純プロパンガスに加えたもの、空気に DMS を加えたもの、プロパンガスにエタノールを加えたものそして家庭用プロパンガス等を対象ガスとして適度に空気中に希釈して各ガス種および濃度変化に応じた応答波形を測定し、応答波形と応答量の変化を波形の高速フーリエ変換 (FFT) により数量化し定量と定性をおこなった。これらの研究結果をまとめて報告する。

平成 29 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 2017)

*新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technologies, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

2.実験方法

2-1 実験装置

センサ素子の TGS-825 (硫化水素に対して優れた応答特性) は、フィガロ技研(株)より市販されているものを入手し使用した。ここで TGS センサ素子は、センサ加熱用ヒーターの電気回路とセンサ応答信号の検出回路が完全に分離されている。したがってセンサヒーター入力回路に周期 1 分程度で直流バイアスされた交流電圧を加えるとセンサ表面温度を正弦波的に変動させることができる。センサヒーター部位への直流バイアス交流電圧印加には、ファンクションシンセサイザ (NF-回路ブロック(株)NF-1910) を用いた。電圧は、周期 64 秒 ($f=16.25\text{mHz}$) で $E(V)=3+2\sin(\omega t)$ (V) を設定値とした。ヒーター抵抗値が 38Ω と低くファンクションジェネレータの出力の関係があり実際にヒーターに加わっている電圧を測定する必要があった。ガスの応答波形記録は、センサ応答信号検出回路中に $1\text{K}\Omega$ 抵抗を直列に接続しその回路に直流電圧 5V を加えた条件下でその $1\text{K}\Omega$ 抵抗の両端電圧の経時測定によりおこなった。センサ表面の温度は、 $\phi 0.1\text{mm}$ の極細アルメル・クロメルをセンサ素子表面に接触させ測定した。このように TGS-825 センサにおけるセンサの応答信号電圧、センサヒーター部位への印加電圧、そしてセンサ表面の温度変化の 3 種の測定値をデーターロガー (Graphtec (株) mini Logger GL240) にてサンプリングタイム 1sec にて記録した。記録されたデータは USB で接続されたコンピュータに取り込んだ後、FFT 処理により波形を数量化し解析した。これらを図 1 に実験装置図として模式図として示す。

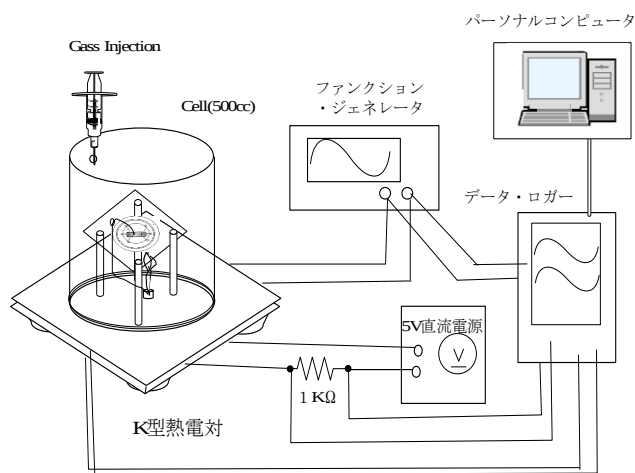


図1 実験装置概略

2-2 測定ガスについて

測定セル容器中の応答ガス濃度 C は、最初の 500ml は空気であり、 $x\text{ ml}$ のガスを針のついたシリンジを用いて容器中に注入することにより、 $C=x/(500+x)$ と求まる。濃度 A の応答ガスを容器に注入した場合の濃度 $C=A \cdot x/(500+x)$ となる。試料ガスの高純度プロパンガス(99.5%)は、高千穂化学工業(株)からボンベで入手した。家庭用プロパンガスは、実験室へライン供給されているものをそのまま使用した。所定濃度のジメチルスルファイド蒸気を含むプロパンガスの調整は、高純度プロパンガスを容量 1L のテドラーバッグにサンプリングの後、この中にマイクロシリンジで $5\mu\text{L}$ のジメチ

ルスルファイド (和光(株) 試薬特級) を注入し蒸発させ調整した。この場合の DMS 濃度 A は、 $A=\delta \times x / \text{Mw} \times 22.4$ ($\delta=0.85$: 比重, $x=0.005\text{ml}$ 容量: $\text{Mw}=62.14$: 分子量) により 1655ppm となる。これを 4ml だけ 500ml 容器中にシリンジで注入することにより DMS としての濃度 C_1 は、 $C_1=1655 \times 4/504=13.1\text{ppm}$ 、プロパンとしての濃度 $C_2=4/504 \times 1000000=7936\text{ppm}$ となる。同様に、室内空気+DMS のガス試料を調整した。エタノール蒸気 (EtOH) を含むプロパンガス、空気+EtOH についても同様に調整した。

2-3 実験データ解析方法

センサの応答信号とセンサ表面温度とセンサヒーター部の印加電圧の 3 つのデータを同時測定するのだが、ガス注入後の応答波形を少なくとも 6 波形は観測し応答波形の安定を確認してから試料ガスを測定セルに一定量を追加注入して濃度変化させその応答波形の大きさと波形変化を調べた。ほとんどの場合にガスを注入後の 1~2 波形後には一定の波形を示した。図 2 に入力電圧波形と温度とセンサ信号 (室内空気中) を規格化した値を横軸に時間をとってそれぞれ 3 つのデータの関係を示した。温度の波形は、印加電圧波形に対して遅れが生じている。またセンサの応答信号である電気伝導度 (G/mS) は、その温度に追従して変化していることが明らかである。ここで波形の高速フーリエ変換 (FFT) をおこなう波形データのサンプリング開始位置は、温度変化を基準として表面温度の極小値から温度変化の周期である 64 秒後の 64 点を取り温度波形の 1 周期分と波形の 1 周期分を対応させ FFT を実行した。このことは、波形の FFT データ処理を行った後の処理結果において位相情報 ($\tan \delta$) を用いデータ間の比較をおこなう際に“FFT 開始位置を温度波形の極小値からとるように決めておく”ということが重要であるからだ。波形解析は、データーロガーから USB 回線によりデータを送りコンピュータ内の EXCEL ソフト上で行った。

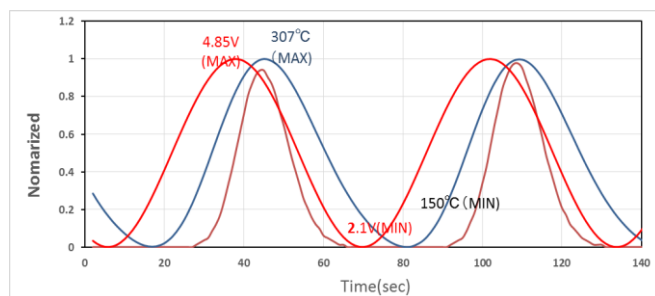


図2 TGS-825 の実験状態

赤：ヒーター部位の印加電圧、青：センサ表面の温度、
橙：TGS-825 の空気に対する応答値

3.実験結果と考察

3-1 各試料ガス各濃度での応答波形

測定試料ガスとして用意したものを以下に示す。

- (1)高純度 99.5%プロパンガスボンベ (高千穂化学工業(株)) よりサンプルしたガス
- (2)高純度プロパンガス 1L 中に $5\mu\text{L}$ のジメチルスルファイド (DMS) を添加、気化させたプロパンと DMS の混合ガス
- (3)室内空気 1L 中に $5\mu\text{L}$ の DMS を添加、気化させたガス
- (4)高純度プロパンガス 1L 中に $10\mu\text{L}$ エタノールを添加し気化さ

- せたプロパンとエタノール蒸気の混合ガス
- (5)室内空気 1L 中に 5μL の DMS を添加、気化させたガス
- (6)家庭用プロパンガス (LPG)

これらの試料ガスについてセンサ測定セル中にシリンジで 4ml ずつ注入し濃度変化に対する応答波形変化を測定した。図 3(A)は高純度プロパンガスを測定セルに 4ml を計 4 回にわたり注入してその濃度変化に対応する応答波形を 1 波形ごとに抽出してまとめて示したものである。図 3(B)は高純度プロパン+DMS のガス試料図 3(C)は、空気に DMS を加えたガス試料の各濃度での応答波形である。センサ表面温度 T は、図 2 で示したように $T(t)=T_0+T_a\sin(\omega(t-\delta))$: $\omega=2\pi f$: $f=15.625\text{mHz}$ で変動する。センサ電気伝導度 G は半導体ガスセンサとしてモリソンの式(1)式が提唱されている³⁾。
 $G(T)=G_0\exp(eV_s/k\cdot T)\cdots(1)$; V_s : 粒界ポテンシャル関数, V_s において温度依存性がないとして(1)式に $T(t)=T_0+T_a\sin(\omega(t-\delta))$ を代入することにより図 3(A)における波形を再現できる⁴⁾。ここで図 3(B)の波形は、明らかに図 3(A)と大きさも形も異なっている。プロパンの濃度に比して DMS 濃度は、約 1/600 と低い濃度

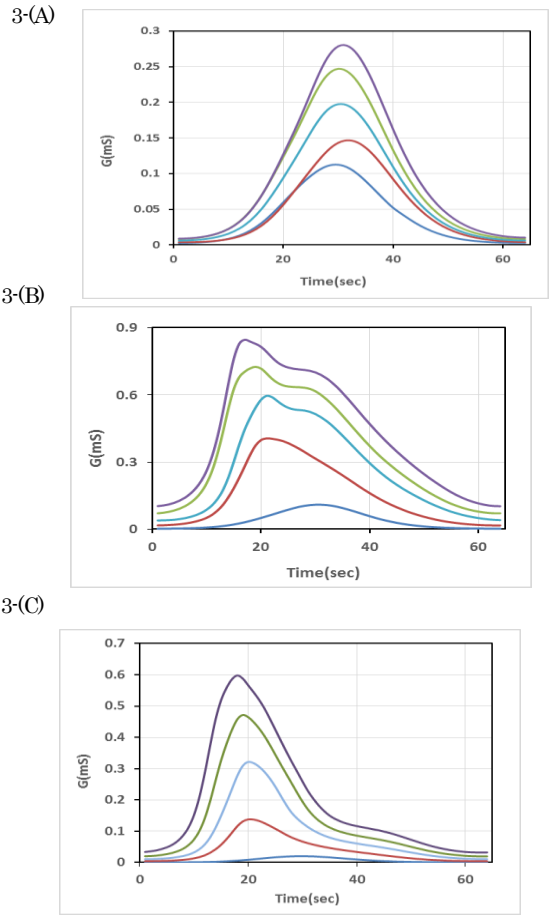


図 3 高純度プロパンと DMS による試料ガスの濃度変化に対する TGS-825 の動的応答波形変化
(A)高純度プロパン(99.5%) in Air 青：室内空気、赤：7936ppm、水色：15748ppm 緑：23438ppm、紫：31008ppm
(B) 高純度プロパン+DMS in Air
青：室内空気、赤：7936ppm+13ppm(DMS)、水色：15748ppm+26ppm、緑：23438ppm+39ppm、紫：31008ppm+52ppm
(C) DMS in Air
青：室内空気、赤：13ppm(DMS)、水色：26ppm 緑：39ppm、紫：52ppm

だがこのような変化があり DMS の影響が大きいと考えられるが、図 3(C)の空気+DMS ガスに対する応答の波形とも異なっている。図 3(B)の応答波形は、図 3(A)と図 3(B)がお互いが交じり合った波形といえる。図 4(A)にプロパン+EtOH の応答波形、図 4(B)に EtOH+空気の応答波形を示す。図 4(A)と(B)の関係は、図 3(B)と図 3(C)との同様波形と関係がみられた。n 型半導体の SnO_2 ガスセンサにおいて-OH 基や-SH、R-S-R 等の官能基を持つガス分子は、表面や触媒元素に良く吸着し⁵⁾、かつ吸着した活性酸素との反応性が高いためプロパンよりも濃度的に桁違いに大きな応答波形を示し、かつ DMS と EtOH は似た応答波形を示すといえる。

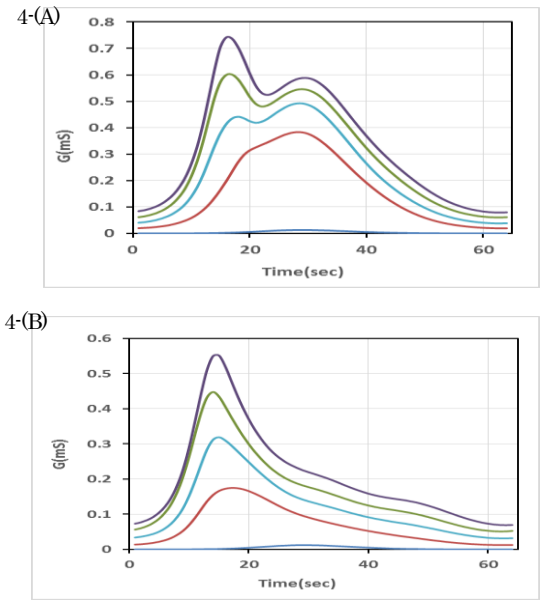


図 4 高純度プロパンとエタノールによる試料ガスの濃度変化に対する TGS-825 の動的応答波形変化
(A) 高純度プロパン+エタノール蒸気 in Air
青：室内空気、赤：7936ppm+33ppm(EtOH)、水色：15748ppm+65ppm、緑：23438ppm+97ppm、紫：31008ppm+129ppm
(B) エタノール蒸気 in Air
青：室内空気、赤：33ppm(EtOH)、水色：65ppm 緑：97ppm、紫：129ppm

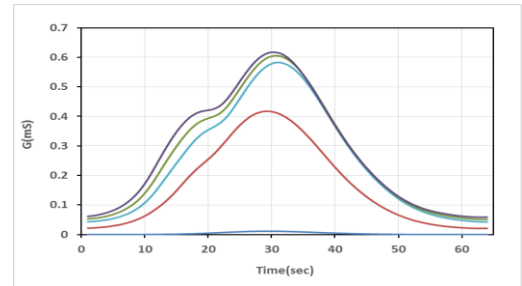


図 5 家庭用プロパンガスの濃度変化に対する TGS-825 の動的応答波形変化
家庭用プロパン in Air
青：室内空気、赤：7936ppm、水色：15748ppm
緑：23438ppm、紫：31008ppm

図 5 には、家庭用プロパンガス (LPG) の応答波形を示す。ここでも歪のある特徴的な波形がみられるがプロパン+DMS とは異なっていた。特に組成を化学的には分析していないが LPG には、プロパン以外に他の炭化水素や付臭のためのイオウ化合物さらにメタノールなども添加されるためと考えている⁶⁾。

3-2 応答波形のFFTによる定量・定性の評価

図6(A)(B)(C)に図3(A)(B)(C)のそれぞれのガス成分で最高濃度の時の応答波形(紫の線)のフーリエ変換結果を4倍波までまとめグラフとして示した。フーリエ変換は(2)式であらわされる。

$$f(t) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cos(i\omega t) + \sum_{i=1}^n b_i \sin(i\omega t) \cdots (2)$$

ここで a_0 : 直流成分、 a_1 : 基本周波数の余弦成分(実部)、 a_2 : 2倍波成分(実部)、 a_3 : 3倍波成分(実部)・・・ a_n : n 倍波成分(実部)、同様に b_1 : 基本周波数の正弦成分(虚部)、 b_2 : 2倍波成分(虚部)、 b_3 : 3倍波成分(虚部)・・・ b_n : n 倍波成分(虚部)である。実験では、1周期が64秒、サンプリングが1秒で64点のデータとして高速フーリエ変換をおこなったので1波形分($\pi \sim \pi$)までを64分割してフーリエ積分を行うことは $n=64$ であり、 $\pi/1$ から $0/32$ までの $i=32$ の係数があれば全情報となる($0/32 \sim \pi/64$ は、対称すなわち係数の符号が逆になる)。

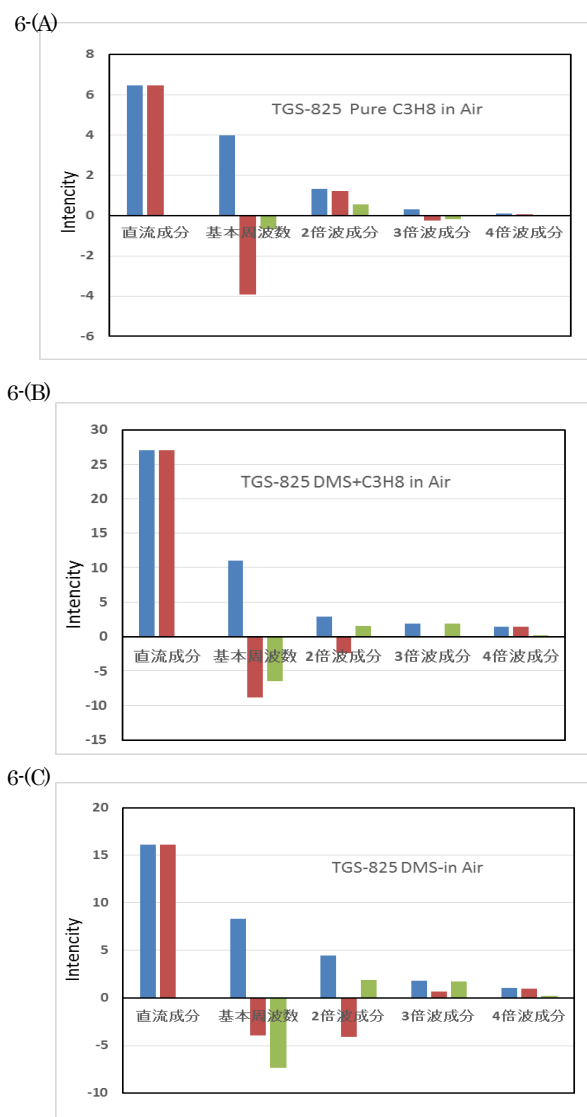


図6 TGS-825の動的応答波形のFFT結果
(A) 高純度プロパン 31008ppm (図3(A) 紫)
(B) 高純度プロパン+DMS in Air 31008ppm+39ppm(DMS) (図3(B) 紫)
(C) DMS in Air 52ppm(DMS) (図3(C) 紫)

図6の直流成分 a_0 の大きさが、応答波形の大きさ(≡波形面積)に対応しこれが応答ガスの濃度に対応すると予測される。ここで図6の中の青色の棒は、 a_i 、 b_i のノルム $|I_i| = \sqrt{a_i^2 + b_i^2}$ を表している。パワースペクトルは通常、 $|I_i|^2$ だがここでは、ノルム=パワースペクトルとあつかう。赤色の棒は、 $\cos$ 成分(実数部)の係数 a_1, a_2, a_3, a_4 である。同じく緑色の棒は $\sin$ 成分(虚数部)の係数 b_1, b_2, b_3, b_4 である。ここで、図3(A)プロパンガスの応答波形データ中の紫色(プロパン濃度31008ppm)の波形とそのフーリエ変換結果の図6(A)より係数 a_1 と係数 b_1 の間に $|a_1| \gg |b_1|$ が成立している。サンプリング開始点は、温度の極小点からで温度の関数、 $T(t) = T_0 + T_a \cos(\omega t + \pi)$ を(1)式の V_s が定数と考え計算した波形に観測波形が近いのでこのようにフーリエ変換成分の基本周波数成分のパワースペクトルの大部分が、 $\cos(\omega T)$ 成分の係数 a_1 に含まれることになる。このように波形の変化と a_1, b_1 の係数の大きさ(絶対値)に注目すると図3(A), (B), (C)それぞれ対応する図6(A), (B), (C)において(A)純プロパンでは $|a_1| > |b_1|$ (B)純プロパン+DMS $|a_1| \approx |b_1|$ (C) DMS+空気では $|a_1| < |b_1|$ といった変化が生じている。したがって波形のフーリエ変換による数量化の係数成分とガスの組成について関連付けてガス組成の機械的判別が可能といえる。

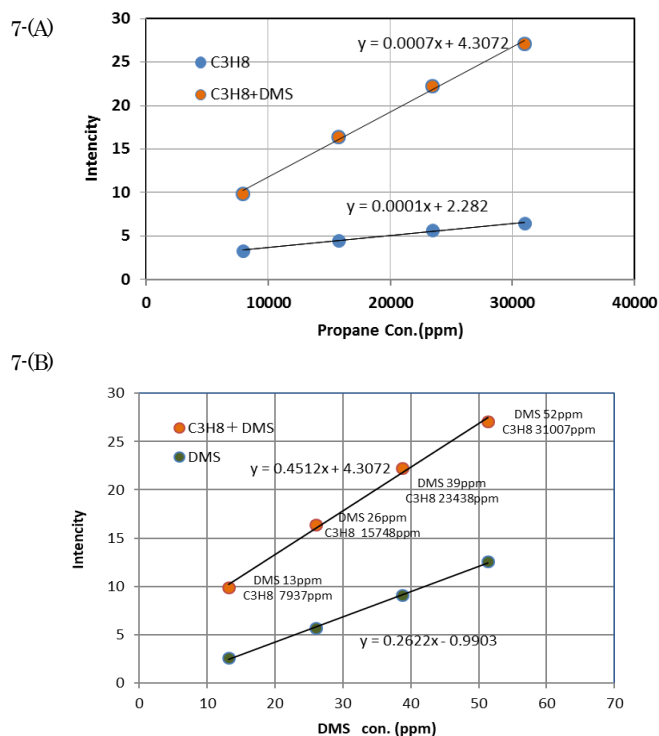


図7 TGS-825の動的応答波形のFFT解析データによる定量分析の検討 (I_0 とガス濃度の関係)
(A) 高純度プロパンのみ(青)と高純度プロパン+DMS(橙)
(B) 高純度プロパン+DMS(橙)とDMS in Air(青)の比較

図7(A)は図3(A)と(B)の波形のFFT解析結果を用いて縦軸に直流成分 a_0 の I_0 を、横軸にプロパン濃度 C_p 、縦軸に直流成分におけるパワースペクトル強度 $I_{a(p)}$ を用いて($C_p, I_{a(p)}$)のプロットをおこなったもので図7(B)は、図3(B)と(C)のデータ解析結果より横軸にDMS濃度 C_m でプロットしたものである。濃度 C_x と直流成分のスペクトル強度 I_0 の間に比例関係 $I_0 = aC_x + b$ が成り立ちガスの定量に使用することができる。ここで図7(A)(B)において純プロパンガスだけ

の場合 (図 7-(A)●)、DMS だけの場合 (図 7-(B)●) の場合は、近似直線の式がそのまま濃度の検量線として使用できるが純プロパン+DMS の 2 種が混合した場合、それぞれ個別の濃度を算出できるかどうか興味ある問題である。この場合、図 7 (A)、(B) 中のプロパンとジメチルスルファイドの混合ガスに対するプロット (●) は、同じ測定結果をもちい、プロパンと DMS が濃度比 1 : 0.0015 で全体の濃度変化させている。プロパン単独、DMS 単独、プロパン+DMS 混合ガスから導かれた 2 つの検量線 (直線近似式)、その 4 つの検量線を以下にまとめて (3) 式群として示す。

$$\begin{cases} y = 0.0001x + 2.282 : \text{プロパン in Air} \cdots (3)-1 \\ y = 0.2622x - 0.9903 : \text{DMS in Air} \cdots (3)-2 \\ y = 0.0007x + 4.3072 : \text{プロパン+DMS} \cdots (3)-3 \\ y = 0.4512x + 4.3072 : \text{プロパン+DMS} \cdots (3)-4 \end{cases}$$

ここで下線は、下線付きのガス濃度を用いた場合の検量線という意味である。(3)-1 と (3)-3、(3)-2 と (3)-4 の x の係数を比較するとプロパンの感度は DMS が共存すると 7 倍、DMS は、プロパンが共存すると 0.451/0.262 より約 1.7 倍、お互いの相互作用により増感されていると考えることができる。(3)-3 と (3)-4 の x 軸の切片が 4.3072 と同じ値をとる。今回、プロパンと DMS が濃度比 1:0.0015 の固定値で全体の濃度を変化させた場合のデータを検討したので、プロパンの濃度を固定して DMS 濃度を変化させて濃度比を変化させた場合のデータなどを得て総合的に 2 種ガスの組成をきめ個別に定量し決定することができるか検討することになる。

3-3 波形の FFT データ利用方法 (情報行列化とデータベース)

ガスセンサの応答波形をフーリエ変換した数値データから機械的にガス種の判別と定量を行うことはインテリジェントセンサの重要な部分である。これまでの electric nose (電子鼻) の研究では多種多数のセンサ素子を並べそれぞれのセンサの 1 次元応答情報を組み合わせにより判別を行っている^{5,7)}。本研究は、できる限り少ないセンサ素子で同等以上の機能を達成させることが目標にある。ここで波形の FFT 処理結果に対して情報の行列化を試みた。情報行列は、任意に作成したものであり特に数学的理論により導かれたものではない。一目で他のデータとの比較が付きやすいことが重要と考えた。そしてコンパクトにデータベース化できる利点を備える。基本となるデータには、直流成分のパワースペクトル $I_0=a_0$ 、基本周波数のパワースペクトル I_1 、およびその実数成分 ($\cos$ 成分) a_1 、虚数成分 ($\sin$ 成分) b_1 、これを (I_1, a_1, b_1) と表記する、同様に 2 倍波成分の (I_2, a_2, b_2)、3 倍波成分 (I_3, a_3, b_3)、4 倍波成分 (I_4, a_4, b_4) に注目し、最初に次のような情報集合行列式 (3) を作成した。

$$\begin{pmatrix} I_0 & a_0 & 0 \\ I_1 & a_1 & b_1 \\ I_2 & a_2 & b_2 \\ I_3 & a_3 & b_3 \\ I_4 & a_4 & b_4 \end{pmatrix} = I_0 \times \begin{pmatrix} I_1/I_0 & a_1/I_0 & b_1/I_0 \\ I_2/I_0 & a_2/I_0 & b_2/I_0 \\ I_3/I_0 & a_3/I_0 & b_3/I_0 \\ I_4/I_0 & a_4/I_0 & b_4/I_0 \end{pmatrix} = I_0 \times \begin{pmatrix} I'_1 & a'_1 & b'_1 \\ I'_2 & a'_2 & b'_2 \\ I'_3 & a'_3 & b'_3 \\ I'_4 & a'_4 & b'_4 \end{pmatrix} \cdots (3)$$

さらに (4) 式まで変形した。

$$\begin{aligned} I_0 \times \begin{pmatrix} I'_1 & a'_1 & b'_1 \\ I'_2 & a'_2 & b'_2 \\ I'_3 & a'_3 & b'_3 \\ I'_4 & a'_4 & b'_4 \end{pmatrix} &\rightarrow I_0 \times \begin{pmatrix} a_1/I'_1 & a_2/I'_2 & a_3/I'_3 & a_4/I'_4 \\ b_1/I'_1 & b_2/I'_2 & b_3/I'_3 & b_4/I'_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \\ I'_3 \\ I'_4 \end{pmatrix} \\ &= I_0 \begin{pmatrix} a_1/I'_1 & a_2/I'_2 \\ b_1/I'_1 & b_2/I'_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \end{pmatrix} + I_0 \begin{pmatrix} a_3/I'_3 & a_4/I'_4 \\ b_3/I'_3 & b_4/I'_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_3 \\ I'_4 \end{pmatrix} \cdots (4) \end{aligned}$$

ここで (4) 式において $\theta_1 = \cos^{-1}(a_1/I'_1)$ 、 $\cdots$ 、 $\theta_4 = \cos^{-1}(a_4/I'_4)$ 、 $\theta_1 = \sin^{-1}(b_1/I'_1)$ 、 $\cdots$ 、 $\theta_4 = \sin^{-1}(b_4/I'_4)$ とおくことにより (5) 式とした。

$$I_0 \begin{pmatrix} \cos^{-1}(a_1/I'_1) & \cos^{-1}(a_2/I'_2) \\ \sin^{-1}(b_1/I'_1) & \sin^{-1}(b_2/I'_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \end{pmatrix} + I_0 \begin{pmatrix} \cos^{-1}(a_3/I'_3) & \cos^{-1}(a_4/I'_4) \\ \sin^{-1}(b_3/I'_3) & \sin^{-1}(b_4/I'_4) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_3 \\ I'_4 \end{pmatrix} \cdots (5)$$

具体的に、(5) 式を用いて FFT により得られた各波形情報を数値化して比較検討した。同じグループ、例えば実験で純プロパンの 4 か所の濃度変化の箇所での測定波形情報間は互いによく似た値をとり一方の純プロパン+DMS の濃度変化させた 4 点測定の波形間では互いに似た値をとる。そしてその値は、“純プロパンのグループ”と“純プロパン+DMS”のグループ間に違いが存在することにより互いの判別を機械的に行うことができると考えた。

(5) 式における I'_1 と I'_2 の要素の行列式から次の (6) 式 P_1, P_2, P_3, P_4 の値を導きだし判別のプロットをおこなった。

$$\begin{cases} P_1 = \cos^{-1}(a_1/I'_1)I'_1 + \cos^{-1}(a_2/I'_2)I'_2 \\ P_2 = \sin^{-1}(b_1/I'_1)I'_1 + \sin^{-1}(b_2/I'_2)I'_2 \\ P_3 = \cos^{-1}(a_3/I'_3)I'_3 + \cos^{-1}(a_4/I'_4)I'_4 \\ P_4 = \sin^{-1}(b_3/I'_3)I'_3 + \sin^{-1}(b_4/I'_4)I'_4 \end{cases} \cdots (6)$$

図 8 は、6 種のガスのそれぞれ 4 点の濃度での測定波形の FFT より導いた情報行列 (5) 式から (6) 式の P_1, P_2 を用いてプロットしたものである。

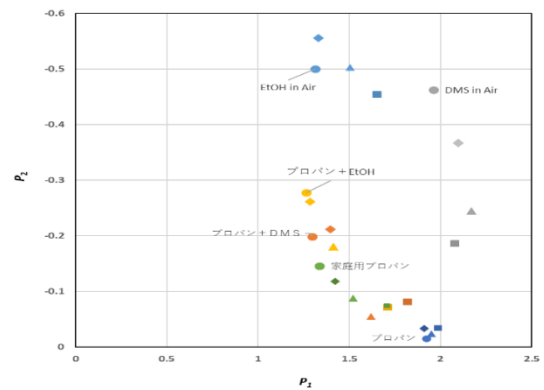


図 8 TGS-825 の動的応答波形の FFT 解析データによるガス種判別の検討

■ : プロパン濃度 7936ppm ▲ : 15748ppm ◆ : 23438ppm
● : 31008ppm
■ : プロパン 7936ppm+13ppm ▲ : 15748ppm+26ppm
◆ : 23438ppm+39ppm ● : 31008ppm+DMS52ppm
■ : プロパン 7936ppm+33ppm ▲ : 15748ppm+65ppm
◆ : 23438ppm+97ppm ● : 31008ppm+EtOH129ppm
■ : 家庭用プロパン 7936ppm ▲ : 15748ppm
◆ : 23438ppm ● : 31008ppm
■ : 13ppm ▲ : 26ppm ◆ : 39ppm ● : DMS 52ppm
■ : 33ppm ▲ : 65ppm ◆ : 97ppm ● : EtOH 129ppm

図 8 の散布図でプロパン単独ガスはある特定位置に固まって現れ

ている。それ以外のガスは、互いに分離した位置関係にありプロパンガスが純粋かどうかの判別が可能と言える。プロパン+DMS とプロパン+EtOH、家庭用プロパンガスの3種ガスのプロットが現れる領域は入り組んでいる。低濃度側(図8中の■, ▲, ●)は互いに接近していて家庭用プロパンガスとプロパン+EtOHでは重なっている。図9はパラメータに P_3 と P_4 を用いてプロットしたものである。図8では分離できなかった家庭用プロパンガスとプロパン+EtOHの低濃度(■と●)の場合も分離されている。このような手法によりプロパンガスに他のガス成分が含まれているかまたどの程度含まれているかの判別ができることを示すことができた。

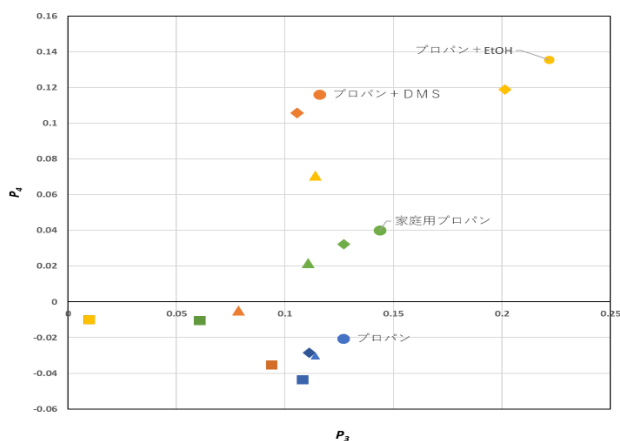


図9 TGS-825 動的応答波形のFFT解析データによるガス種判別の検討

■ : プロパン 7936ppm ▲ : 15748ppm ◆ : 23438ppm ● : 31008ppm
 ■ : プロパン 7936ppm+13ppm ▲ : 15748ppm+26ppm
 ◆ : 23438ppm+39ppm ● : 31008ppm+DMS52ppm
 ■ : プロパン 7936ppm+33ppm ▲ : 15748ppm+65ppm
 ◆ : 23438ppm+97ppm ● : 31008ppm+EtOH129ppm
 ■ : 家庭用プロパン 7936ppm ▲ : 15748ppm
 ◆ : 23438ppm ● : 31008ppm

4. 結言

TGS-825 センサの表面温度を温度変化幅 150~300℃、周期 64sec で正弦波的に周期的に変化させた条件でのガスに対する応答波形情報を用いたインテリジェントガスセンサにより燃料ガス中に含まれたイオウ化合物の検出と定量が可能であることを示すことが出来た。以下に実験結果から分かった要点等を抜き出した。

(1)プロパンに対する応答は、センサの応答理論に従った歪の少ない波形である。一方、ジメチルスルファイド蒸気、エタノール蒸気といった匂いのある(活性の大きな)ガスは、濃度あたりの応答量が大きく温度上昇過程に極大をもち上昇過程・下降過程のヒステリシス効果により特徴的な歪の大きな応答波形がみられた。

(2)プロパン+DMSの混合ガスは、プロパン単独の波形と DMS 単独波形の特徴が重なり合った波形がみられた。プロパン+EtOH も同様であった。プロパン単独、DMS、EtOH 単独、そしてプロパン+DMS or EtOH の混合ガス、動的応答を利用したこのシステムではこれらのガスの区別をつけることができた。

この動的応答波形情報は、1つのセンサで多次元の情報が得られこれにより多種類のガスの判別に対応させる考えからスタートした⁷⁾。他の Electric nose やにおい識別装置⁸⁾が多様なセンサを必要とするのに対し少ないセンサ素子で対応できメンテナンス

の簡易化、低コスト化、精度や対応範囲の拡大が期待できる。今回のように特定のガスの純度の監視、不純物の同定といったオーダーメイドな開発は、匂いセンサ開発目標の一端でもある⁹⁾。動的応答を利用したこのシステムでもセンサ数を少なくしたとしても温度変化の幅などの制御するべきパラメータが多くありガス組成など多種多様に対応させ研究対象は広範なものとなる。検出感度の向上を含め簡単ではないが、今後もこのガスセンサの動的応答を利用したインテリジェントガスセンサの検討を行なっていこうと考えている。

参考文献

- 1)松原 靖廣、谷 耕治、高橋 利和、中田 聡、「SnO₂-base ガスセンサの動的応答を用いた匂いをかぎ分けるセンサシステムに関する研究」新居浜工業高等専門学校紀要、第35巻、p94-103,(1999).
- 2) 向山 昂「天然ガスに含まれる硫黄化合物の分解触媒に関する研究」博士論文 (2015-03)
 [On-Line] 成蹊大学学術情報リポジトリ
<http://repository.seikei.ac.jp/dspace/bitstream/10928/656/6/hakuron-mukouyama.pdf>
- 3) S. Roy Morrison, Surface Sci., 27, 586-604(1971).
- 4) 松原 靖廣、谷 耕治、朝日 太郎、中田 聡
 「応答ガス種、センサ種に依存する SnO₂-セラミック・ガスセンサ表面温度の周期的変化により作り出される動的センサ電気伝導度応答の非線形性の起因に関する考察」新居浜工業高等専門学校紀要、第34巻、p106-113,(1998).
- 5) (a) 片岡 照英、柴田 幸男、高橋 清、山崎 弘朗 共編「センサハンドブック」p146~149 培風館 (1986) ..
 (b)鈴木 健「半導体式ガスセンサのニオイモニタリングへの応用」TMS 研究会 No.2017 vol.No1.
 [On-Line] http://www.tms-soc.jp/journal/2017_1/2017_1_02_Suzuki.pdf (“参照 2017-9-17).
- 6) 日本 LP ガス協会 「LP ガスの規格」
 [On-Line] <http://www.j-lpgas.gr.jp/intr/standard.html#top>(参照 2017-9-17).
- 7)松原 靖廣、谷 耕治、清水 聡、中田 聡、「セラミックスガスセンサの温度変化による動的非線形応答特性に関する研究」新居浜工業高等専門学校紀要、第29巻、p79-84,(1993).
- 8)a)喜多 純一 「「におい識別装置」の開発」超5感センサの開発最前線、NTS、pp197~206.
 b)Madiha Bougrini, Khalid Tahri, Zouhair Haddi, Tarik Saidi, Nezha El Bari, and Benachir Bouchikhi, “Detection of Adulteration in Argan Oil by Using an Electronic Nose and a Voltammetric Electric Tongue.” Hundai Publishing Corporation. Journal of Sensors. Volume 2014.Article ID 245831, 10pages.
 [On-Line]<http://dx.doi.org/10.1155/2014/245831>.(参照 2017-9-17).