ガス検知管を用いた光学式悪臭センシングシステムによる ガス干渉特性と感度向上の一検討

学生員 田中 幸修* 非会員 吉岡 正浩*
正 員 中本 高道* 正 員 森泉 豊栄*

A Study of Gas Interference and Sensitivity Increase in Optical Bad Smell Sensing System Using Gas Detector Tube

Yukinobu Tanaka*, Student Member, Masahiro Yoshioka*, Non-Member
Takamichi Nakamoto*, Member, Toyosaka Moriizumi*, Member

Recently, bad smell is deteriorating environment. Although GC/MS (Gas Chromatograph/Mass Spectrum) method is often used to analyze gases, a more rapid and lower-cost method is desired. Since a gas detector tube technique is well known as a simple method for gas measurement, we focused on it to perform bad-smell sensing for monitoring the living environment. A gas concentration is visually obtained by reading the length of the color-changed layer. We developed a simple system for automatically measuring the color change in the gas detector tube using an optical scanner. In the present study, the interference between the target and other substance was studied. The result suggests that the quantitative analysis without the interference is feasible, utilizing the difference of the reaction time between the two analytes. Moreover, the sensitivity of the gas detector tube was studied. We confirmed the cumulative effect of gas detector tube and it was possible to measure methyl mercaptan with its concentration less than 32 ppb.

キーワード：ガス検知管，自動読み取り，悪臭，干渉ガス

Keywords : gas detector tube, automatic measurement of discoloration layer, bad-smell sensing, interference gas

1. はじめに

近年，悪臭による環境劣化が問題となっている。平成 14 年度悪臭防止法施行状況調査結果が，環境省から発表されている⁽¹⁾。その結果，平成 14 年度の悪臭苦情件数は 23,519 件であり，平成 13 年度に次ぐ苦情件数となっている。この環境省の調査結果を考慮すると人間の生活環境をモニタリングする必要性が近年増加していることがわかる。また，発生源不明の苦情件数は毎年平均 1,600 件程度であることから発生源の特定を行う必要性もある。

これらの悪臭を客観的で迅速な計測を行う安価なセンシングシステムが望まれている。ガス分析は，GC/MS (Gas Chromatograph/Mass Spectrum) 法⁽²⁾を用いて行われるこ

とが多いが，装置が高価であり分析時間がかかるため，簡便かつ安価な方法が望まれている。ガス検知管は簡便なガス測定方法として知られており，本研究ではこのガス検知管に注目し悪臭センシングを試みた。本来検知管は，変色層の長さを目視で読み取り特定時刻のガス濃度を判定する 1 回使い捨てタイプの装置である。これを連続時間使用し，特定時刻の濃度だけではなくリアルタイムで自動測定するシステムを光学スキャナにより実現した。これまでの研究で，雑音の影響を除去し変色層境界を決定する方法を提案し，高湿下でメチルメルカプタン，硫化水素の測定を再現性よく行うことができた⁽³⁾。

ターゲットガスと別のガス間で生じる干渉応答は，化学センサで問題となる。検知管はガスセンサに比べて選択性は優れているが，それでもいくつかのガスに対して干渉特性を示す。本論文では，ガス検知管の干渉応答から目的とするガスの応答を取り出す方法について述べる。さらに，低濃度ガスを測定した結果についても述べる。

* 東京工業大学
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学 理工学研究科電子物理工学 大岡山キャンパス
南 3 号館 5 階
Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of
Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ward, Tokyo,
152-8552, Japan

2. 自動読み取りの原理

〈2・1〉前処理 ガス検知管は一定量のガスを手動で吸引して検知剤に通気させ、その色変化を起こした部分の長さを目視で読み取り濃度を判定する装置である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。既に数百種類のガスに対する検知管が市販されており様々な分野で広く用いられている。

本来ガス検知管は、手動で特定時刻のガス濃度のみを測定する 1 回使い捨てタイプである。本研究のガス検知管システムは以下の点が可能である。

- (1) ガス検知管を使用し特定時刻の濃度だけではなく連続的なリアルタイム観測可能にするシステムの実現。
- (2) ガス検知管は、従来測定者が目視により濃度を測定していたが、その自動読み取りを可能にする。

これにより、従来手動で行っていたガス検知管の測定を自動化することで省力化を達成し、ガス検知管測定における測定者の読み取り誤差を低減し、そして連続的な濃度時間変化も得られる。さらに、光学スキャナでわずかな色変化を検出し従来の目視では確認できないレベルの応答を得ることでガス検知管の高感度化も可能となる。

このシステムでは、スキャナでコンピュータに取り込んだ画像に含まれている雑音成分を低減する方法が、ガス濃度の定量を行うために必要である。この画像に含まれる雑音の原因は、検知管の色変化を起こす層が大きさ数十 μm 程度の粒子から成り立っているためである。その雑音を除き変色層の自動読み取りを行う原理について述べる。この例として、実際に実験で得られたメチルメルカプタン検知管の画像データを使って説明する。メチルメルカプタン検知管の軸方向(ガスの流れ方向)に沿った RGB 成分(各 8 ビット)の B 成分の輝度変化の様子を図 1 に示す。

この図から、スキャナ画像には大きな雑音成分が含まれていることが分かる。以下の 4 つは、雑音を低減させるためのステップであり、前報の方法⁽³⁾を改良した。

- (I) 検知管は、ガスの流れ方向に色変化するが、それと垂直方向は本来一様であるはずであり、この方向の変化は雑音とみなせる。そこで、検知管の流れに対して垂直方向に分布するデータの平均値を計算することは雑音低減に効果がある。
- (II) ガス通気前後の検知管画像の差分画像を得、乱反射等の雑音の低減を行う。ここで、変色層の輝度変化が正になるようにした。
- (III) さらに雑音低減のために移動平均フィルタを適用する。
- (IV) 予め検知管の空気応答を測定する実験を行い、その応答の最大値を得る。その値以上をガスに対する応答とするため、この値以下は零とする。

図 2 に、ステップ(III)後の雑音低減の効果を示す。同図では、17 次の移動平均フィルタを用いた。この図から図 1 に含まれていた雑音成分の影響が低減されたことが確認できる。

〈2・2〉変色層の計算方法 検知管全長の輝度変化の総和を S 、ガス検知管に充填されている全粒子(メチルメルカ

図 1 検知管の軸方向(ガスの流れ方向)に沿った変色層の輝度変化(RGB の内の B 成分),使用ガス: メチルメルカプタン

Fig. 1. Raw data (B component among RGB ones) of discoloration along axis of detector tube (gas: methyl mercaptan).

図 2 処理(III)後の B 成分の輝度変化

Fig. 2. B brightness change along axis of detector tube after calculation step (III).

プタンガス検知管の場合は PdSO_4 中反応した生成物質の個数を P [個/cm] とすると、 S と P の間に

$$S \propto P \dots \dots \dots (1)$$

の関係がある。

図 3 のような色変化が生じた場合を考える。 f_{ya} は変色後の色(メチルメルカプタンガス検知管では、ガスと反応して白色から黄色に変化する)の平均値である。ここで、 Δx をサンプリング間隔 [cm/pixel]、 n をデータ数 [pixel]、 x_i は $x_i = \Delta x \times i$ で図 3 の検知管の左端を原点とし原点からの長さ、 $f(x_i)$ を x_i における原画像からの輝度変化とし、 S を (2) 式より求めた。本論文では S は、B 成分のみの輝度変化から求めている。

図 3 S の算出法

Fig. 3. Method of calculating S.

$$S = \sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x \dots\dots\dots (2)$$

また、実験では、サンプリング間隔 Δx を 0.00423[cm/pixel] とした。また、スキャナから得た画像の画素の大きさが検知剤の粒子サイズに比べて小さいため、積分計算を区分別積法により算出した。

3 章の実験における S は、この節で示した方法により計算を行った。

3. 実験と結果

〈3・1〉ガス検知管の干渉応答実験 本節では、検知管の干渉応答実験を行った。対象ガスと干渉ガスの 2 成分混合ガスを用い、各濃度は一定とした。

実験装置(図 4)は、電磁弁を 2 個、液体サンプルを入れる瓶を 2 個と空気を通すだけの空瓶 1 個、流量を制御するバルブ付きフローメータとガスを吸引するポンプをそれぞれ 2 個により構成されている。コンピュータで電磁弁の開閉を高速に制御しサンプルガスの濃度を調整する。電磁弁開閉は 2 次の $\Delta \Sigma$ 変調法により行い、サンプルが供給される頻度が相対濃度となる。電磁弁開閉の ON/OFF で発生する量子化雑音は流体フロー系の LPF(Low pass filter)機能により平滑化される。ガス濃度は、サンプルが常にガス検知管に供給されている状態を 100[%RC]とし、それに対する相対濃度(%RC)として表す⁽⁶⁾。本装置により、ガス検知管に任意の濃度を与えることができる。

色変化は、スキャナ(EPSON, GT-8400UF)を使用して一定間隔で画像データより取得した。画像データを Matlab(Math work, ver.6) で処理し、各時刻におけるガス検知管内の変色層面積を式(2)より算出した。温度・湿度の制御は行っていない。実験に使用したガス検知管は、メチルメルカプタン検知管(GASTEC, No.71)である。

最初に、対象ガスをある一定濃度を供給した場合に S の連続自動読み取り測定を行った。

実験手順、実験条件を以下に示す。

実験手順

1. 適当な濃度に希釈した液体を用意
2. 実験装置にサンプルをセット

図 4 2 成分混合ガス実験装置の概略図

Fig. 4. Schematic diagram of experimental setup for binary mixture.

図 5 変色が時間と共に変化する様子
(0.1% (wt/wt) CH_3SH 水溶液)

Fig. 5. Dependency of B brightness changes upon time (0.1% (wt/wt) CH_3SH aqueous solution).

3. ポンプの流量を 100ml/min に設定
4. ガス検知管に流入するガス濃度を一定にするために 15 分間待つ
5. ガス供給開始
6. 40 秒間隔で画像データを取得(実験時間: 約 20 分)
7. 実験終了
8. 実験装置をページ

実験条件

1. サンプル瓶 1 : 0.1%(wt/wt)メチルメルカプタン水溶液
- サンプル瓶 2 : 室内空気のみ
2. 液体サンプル量 : 5ml
3. サンプル瓶容量 : 30ml
3. ポンプ流量 : 100ml/min

使用したサンプルガスは、0.1%(wt/wt)メチルメルカプタン水溶液のヘッドスペースガスを空気で相対濃度 20[%RC]に希釈したものである。ガス濃度は、PID 検出器(RAE, PGM-7240)で確認した。その結果、0.1%(wt/wt)メチ

(サンプル瓶 1 : CH_3SH ガス濃度 20[%RC]
 サンプル瓶 2 : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ガス濃度 60[%RC])

図 6 干渉ガス共存下の RGB 輝度成分の時間依存特性
 (a) R 成分 (b) G 成分 (c) B 成分

Fig. 6. Dependency of RGB brightness changes upon time under coexistence of target and interference gases.

(a) R component (b) G component (c) B component

ルメルカプタン水溶液で相対濃度 100[%RC]は、約 10[ppm]程度であった。距離を横軸に、輝度変化を縦軸としてプロットした結果を図 5 に示す。

R 成分, G 成分に対しても同様のグラフを作成したところ、輝度変化は常にはほぼ零であり、RGB 成分の内メチルメルカプタンガスに対してガス検知管に応答しているのは、B 成分のみであることがわかった。これは、2.1 節の前処理の処理(II)から、画像間の差分(白色から黄色)をすると青色が得られるためである。また、変色層の長さ(変色層の境界)は、一定濃度下で時間に対してほぼ一定の速度で移動することがわかる。

次に、他の悪臭によって生じる干渉応答を測定した。メチルメルカプタン検知管が、アルデヒド系のガスにさらされた場合に、メチルメルカプタンガスとは異なる色に変色する。この検知管は、メチルメルカプタンガスにさらされた場合、白から黄色へ色変化し、アルデヒド系にさらされた場合、黒へ色変化する。

メチルメルカプタンとプロピオンアルデヒドを混合したガスをメチルメルカタン検知管に供給し、以下の条件で干渉応答を測定した。

実験条件

1. サンプル瓶 1 : 0.1%(wt/wt) CH_3SH 水溶液
 サンプル瓶 2 : 1%(wt/wt) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 水溶液
2. 液体サンプル量 : 5ml
3. サンプル瓶容量 : 30ml
4. ポンプ流量 : 100ml/min

メチルメルカプタンの濃度を 20[%RC]、プロピオンアルデヒド濃度を 60[%RC]とした。PID 検出器から 1%(wt/wt)プロピオンアルデヒド水溶液で相対濃度 100[%RC]は、約 380[ppm]程度であった。図 6 は、2 成分混合ガスに対する

図 7 様々な混合ガス濃度の場合における S の時間依存性($\text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

Fig. 7. Dependency of S upon time during exposure to methyl melcaptan with and without propion aldehyde for various compositions. ($\text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

ガス検知管の RGB 成分の応答である。我々は、図 6 の破線で囲んだ部分に注目した。この部分は、メチルメルカプタンガスとプロピオンアルデヒドガス間の反応速度の差を示し、メチルメルカプタンガスは、プロピオンアルデヒドガスより反応速度が速いと考えられる。そのため、検知管のメチルメルカプタンガスによる黄色への変色が先に現れ、プロピオンアルデヒドによる黒色への変色が抑制される。この特徴により干渉応答からメチルメルカプタンガスに対する応答を抽出し、定量化を行った。

図 7 に、メチルメルカプタンガスのみの場合と 2 成分混合ガスの場合に対する検知管の S と時間応答の関係を示す。この図は、メチルメルカプタンガスの定量は 2~3 分以内で可能であることを表している。しかし、誤差は、2~3 分以降から増加傾向にある。これは、時間と共に B 成分の変色層における輝度の変化により生じている。この B 成分の変色層の輝度変化は、メチルメルカプタンガスとプロピオンアルデヒドの 2 つの要因が考えられる。図 5 のメチルメルカプタンガスのみに対する検知管の応答でも輝度に変化がある。また、図 6(c) からプロピオンアルデヒドガスによっても輝度に変化がある。この輝度の変化が、誤差の原因であると考えられる。

誤差の原因を更に追求するために、2 成分混合ガスによる干渉実験をさまざまな濃度の組み合わせで行った。図 7 は、メチルメルカプタンガス濃度を 10[%RC], 20[%RC], 50[%RC] とし、プロピオンアルデヒドガス濃度が 0[%RC] と 60[%RC] の場合についての検知管の干渉応答を測定した結果である。干渉ガスの影響は、メチルメルカプタン濃度が低くなるにつれて、減少していることがわかる。この誤差は、図 5,6(c) のように時間に対する輝度分布が変化することによっても生じる。この輝度分布の変化は、2 成分混合ガスの非線形効果が原因と考えられるので、低い濃度のメチルメルカプタンの方が干渉ガスの影響も少なくなる。ここで、ガス検知管の混合ガス応答が、単に 2 成分ガスの線形重ね合わせではなく 2 成分の積項が関係するような応答であるため非線形であると考えた。誤差が顕著になるのは、両者のガス濃度が高い場合のみであった。

〈3・2〉ガス検知管の高感度化と結果 ガス検知管の高感度化を実現するためには、検知管の蓄積効果が有効である。濃縮管と同様に低濃度のガスであっても通気量を増加させれば検知剤に吸着して蓄積されるので高感度化が期待できる。そこで、ガス検知管の蓄積効果測定実験を行った。

実験装置を図 8 に示す。本実験では、長時間実験が可能になるようにサンプリングバッグ(材質：フッ素樹脂, GL サイエンス社製)に ppb レベルのガスを詰めた。ガスは、Octyl Decyl Oil(以下 ODO)希釈の液体試料上のヘッドスペースガスをキャリアガス(空気：湿度 70[%RH])によりバッグに導き作成し、ガス濃度は、PID 検出器で確認した。実験条件を以下に示す。

実験条件

1. サンプリングバッグ容量：20[l]

Sampling bag

図 8 ガス検知管の蓄積効果確認実験に用いた装置
Fig. 8. Schematic diagram of experimental setup to measure cumulative effect of gas detector tube.

図 9 検知管の蓄積効果実験の結果(対象ガス：メチルメルカプタン)

Fig. 9. Measurement of cumulative effect of gas detector tube (gas: methyl mercaptan).

2. 実験時間：1 時間 30 分
3. 60 秒間隔で画像データを取得
4. ポンプ流量：100ml/min

メチルメルカプタン検知管のメーカーの仕様では 0.25~2.5ppm(吸引回数 2~10 回)が測定範囲である。図 9 に示すように、メチルメルカプタン検知管に関してメーカー仕様以上の高感度化の可能性を確認できた。同図において検知管の検知剤がすべて変色する点が、S が 240 程度のところであるため曲がっている。この後は、変色の色が段々濃くなるためさらに S は増加を続ける。また、ガス検知管の変色速度は厳密には一定ではないが、ある程度変色すると図 9 のように変色はほぼ一定の変色速度で進行する。この結果、ほぼ時間に対して線形応答が得られる。

4. 結 論

我々は、ガス検知管の雑音の影響を除去し変色層を自動測定する簡便なシステムを既に開発した。本研究では、干渉応答の検討を行い、メチルメルカプタン検知管を用いた時にメチルメルカプタンとプロピオンアルデヒドの干渉応

答から、メチルメルカプタンの応答のみを反応速度の差を用いて抽出できることを示した。2つのガス共に濃度が高いときのみに誤差が生じやすいが、その場合もニューラルネットワーク等の非線形信号処理により改善できる可能性がある。

さらに、ガス検知管の高感度化を行うために必要となる検知剤の蓄積効果についても検討を行った。その結果、ガス検知管には蓄積効果があることを確認し、高感度化の可能性を示した。

謝 辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究B, No.15360216)により行われたことを記し、謝意を示す。また、硫化物サンプルを提供していただいた長谷川香料(株)井手純一氏に感謝する。

(平成16年5月28日受付, 平成16年9月21日再受付)

文 献

- (1) 平成15年度版環境白書：第1章 第2節, 第2章 第4節, 環境省, (2003)
- (2) YAN 環境測定技術委員会：環境測定, pp.15-47, オーム社 (2000)
- (3) Y.Tanaka, T.Nakamoto, and T.Moriizumi, T. IEICE Japan: "Study of bad smell sensing using gas detection tube", 2003, OME, (2003-57) (in Japanese)
田中幸修・中本高道・森泉豊栄・電子情報通信学会：「ガス検知管を用いた悪臭センシングシステムの研究」, 2003, 有機エレクトロニクス研究会 (2003-57)
- (4) 株式会社ガステック：Handbook, Vol.4「気体環境測定」
- (5) W.BATHER, Draeger Safety Division, Lubeck, Germany, Detector Tube Technology, Sensors Update Online ISSN: 1616-8984 Print ISSN: 1432-2404, Vol.4, Issue 1 (1998)
- (6) T. Yamanaka, R. Matsumoto, T. Nakamoto: "Study of odor blender using solenoid valves controlled by delta-sigma modulation method for odor recorder", *Sensors and Actuators* B87 pp.457-463 (2002)

田 中 幸 修

(学生員) 1977年09月24日生。2000年3月大阪工業大学電気工学科卒業。2003年3月東京工業大学院電子物理工学専攻修了。現在、同大学院電子物理工学専攻博士課程。

吉 岡 正 浩

(非会員) 1982年03月24日生。2004年東京工業大学電子物理工学科卒業。現在、東京工業大学大学院修士課程1年生。

中 本 高 道

(正員) 1982年東京工業大学電気電子工学科卒業。1984年同大学院電気電子工学専攻修了。同年日立製作所(株)入社。1987年東京工業大学助手, 1993年同大学助教授となり現在に至る。工学博士。1996-1997年, 米国パシフィックノースウェスト研究所客員研究員。ニューラルネットワーク, センサ情報処理用ASICの研究に従事。IEEEなど5つの学会会員

森 泉 豊 栄

(正員) 1964年東京工業大学電子工学科卒業。1969年同大学院博士課程修了。1973年同大学助教授, 1985年東京工業大学理工学国際交流センター教授, 1988年東京工業大学工学部教授。この間化合物半導体, SAW, 有機半導体, バイオエレクトロニクスセンサなどの研究に従事。IEEEなど8つの学会会員