— 特 集 —

においセンサーの最新技術と今後の課題

酸化インジウム型におい検知素子の開発と応用

吉栄 康城

におい検知素子の感応材料として酸化インジウム (In_2O_3) 半導体を用い、表面処理などを行って、新しい汎用型におい検知素子を開発した。 In_2O_3 型検知素子では、応答・復帰特性および湿度特性が改善され、測定時間の短縮と試料中湿度による測定誤差の低減など、実用的に優れた性能を実現した。無臭ガス (H_2 (水素), CH_4 (メタン) など) に対する感度の抑制も良好である。本報では、 In_2O_3 型検知素子の概要について述べ、臭気指数管理のためのポータブル型「ニオイセンサ」の活用および定置型「臭気モニタ」による環境臭気の管理など、アプリケーションについても取り上げる。

1. はじめに

当社が世に先駆け 1988 年に開発したポータブル型「ニオイセンサ」は、さまざまな現場で利用され、高い評価を得てきた。しかし一方では、「現場ですぐに測定したい」「におい成分ガスに対する応答特性は良いが、復帰速度が遅い」「湿度による影響があり、測定値がばらつく」などのご意見もいただいた。そこで、応答・復帰速度、湿度依存特性については、感応材料の再検討を行い、初期安定時間の短縮については、動作条件での改良を行った。

2. 酸化インジウム (In_2O_3) 型検知素子の開発

2.1 概要

新たに開発した In_2O_3 型検知素子の構造を図-1 に示す。基本構造は従来の SnO_2 (酸化スズ) 型検知素子と同様、白金線コイルに酸化物半導体を球状に塗布した構造であるが、湿度特性の改善を目的として感応材料には酸化インジウム¹⁾を用いた。さらに水素などの無臭ガスに対する相対感度を抑制するため、塩基性金属酸化物を添加した。しかし、この状態ではにおい成分ガスの感度が十分ではないため、ガラス質の膜を表面に形成させ、酸素の拡散制限を行うことで感度を向上させ、におい検知素子としての特性を持たせた。

2.2 湿度依存特性

図-2 に湿度依存特性を示す。におい検知素子は、気

体に含まれる水分の絶対量の影響を受けるため、グラフの横軸は絶対湿度で記載している。 In_2O_3 型検知素子では、 10 g/m^3 以下での湿度依存特性が大きく改善されている。参考までに 20°C 60% RH は、およそ 10.4 g/m^3 である。

一例として、同じ臭気排出口の管理において、夏場と冬場では測定環境が大きく異なる場合が想定されるが、 In_2O_3 型検知素子を用いることで測定再現性が向上される。

2.3 選択性

In_2O_3 型検知素子の感度特性は、 SnO_2 型検知素子のそれとほぼ同等の感度が得られた。

図-1 In_2O_3 型検知素子構造図 (拡大断面図)

図-2 におい検知素子の湿度依存特性

図-3 通電開始後の初期安定

2.4 初期安定時間

初期安定時間短縮には、高温パージ機能の採用で解決を図った。In₂O₃型検知素子への電圧印加の初期30秒間は通常の動作時よりも若干高い温度にすることで、検知素子表面の活性化を促進させ、初期安定時間の短縮を実現した(図-3)。

2.5 応答・復帰速度

実臭気(生ごみ臭)に対する応答・復帰特性を図-4に示す。応答・復帰いずれもIn₂O₃型検知素子の方が明らかに優れている。

3. ポータブル型「ニオイセンサ XP-329 III 型」

3.1 特長

In₂O₃型検知素子を搭載したポータブル型「ニオイセンサ XP-329 III 型」(図-5)の主な特徴を以下に列挙する²⁾。

- ・In₂O₃型検知素子の開発により、初期安定時間1分を実現した。
- ・活性炭フィルタを標準装備とし、ゼロベース設定を容易にした。
- ・モニタリングモードとバッチモードの2測定モードを設けた。

図-4 実臭気（生ゴミ臭）におけるにおい検知素子の応答波形

図-5 ポータブル型「ニオイセンサ XP-329 III 型」

図-6 実臭気の感度特性例

- ・臭気指数相当値の表示とレベル値を常時切替可能にした。
- ・個別の臭気指数変換テーブル作成を実現した。
- ・データロギング機能を付加した。

3.2 臭気指数変換テーブル

XP-329 III の最大の特徴は、臭気指数相当値の直接表示である。機器本体に記憶された臭気指数変換テーブル（変換テーブル）を用い、得られたレベル値を臭気指数相当値に変換する。しかし、同じ強さ（臭気指数）であっても質が違った場合、得られるレベル値が異なるため、一つの固定した変換テーブルで全ての臭気に対応することはできない。一例として、食品工場から排出されるニ

ンニク臭と堆肥化施設の生ゴミ臭の感度特性例を図-6に示す。そこで、ユーザーが質の異なる複数の臭気を測定・管理できるよう、変換テーブルの簡易作成ツールを用意した。変換テーブルの作成に当たっては、嗅覚測定法と同様に希釈法を採用しており、基本的には10倍希釈系列を用いる。しかし、この方法は、広い濃度域を対象にしているので臭気指数との誤差が大きくなることがある。そのために、ある限定された狭い濃度域の重点対応用として3倍希釈系列での作成ツールも用意している。ここでは10倍希釈系列のツール画面を図-7に示す。臭気指数の欄には臭気指数の実測値を、原臭・10倍希釈・100倍希釈の各欄には実測したレベル値を入力（100倍希釈までの3点は必須）することで変換テーブル

箱の中に数値を入力して下さい。

*3倍希釈のデータから開始する場合は、得られた臭気指数から3を引いた値を入力してください。

臭気指数*	36
	XP-329Ⅲモニタリングモード時の出力 (レベル値、10~2000)
原臭(3倍希釈)	1800
10倍(30倍)希釈	1200
100倍(300倍)希釈	640
1000倍(3000倍)希釈	
10000倍(30000倍)希釈	

←測定開始前希釈数の
レベル値を入力してください。

数値入力完了(クリックして下さい。)

トップ画面に戻る(クリックして下さい。)

図-7 変換テーブル作成ツール画面例

が作成される。その後、変換テーブルをパソコンから機器本体に転送することで、臭気指数相当値を直接表示させることができる。

3.3 測定例

印刷工場建屋の排気口でサンプリングした臭気(原臭)と10倍希釈系列の試料をXP-329Ⅲで測定した結果を表-1に示す。原臭の臭気指数は39で希釈試料の臭気指数は計算値とした。

このデータを基に変換テーブルを作成し、機器本体に転送した。

同日サンプリングした濃度の異なる臭気について、臭気指数を求めると同時に、機器の表示を臭気指数相当値に設定し測定を行った(図-8)。臭気指数30以上の臭気しかサンプリング出来なかったが、嗅覚測定法による結果とよく一致した。

4. 定置型「臭気モニタ V-819 型」

4.1 概要

事業所や工場の臭気を常時連続監視することを目的とした定置型「臭気モニタ V-819 型」は、におい検知素子を内蔵した臭気検知部と指示警報部で構成される。排出口や工場敷地内、敷地境界などに臭気検知部を設置し、臭気の強弱を指示警報部の指示計ユニット(0~10無単位のバーグラフ表示)などで把握する。また対象臭気に応じて、指示計ユニット上の設定範囲で、任意の強度で警報することができる。

表-1 印刷工場建屋排気口臭気(原臭および希釈試料)

	原臭	10倍希釈	100倍希釈
臭気指数	39	(29)	(19)
XP-329Ⅲレベル値	926	414	70

図-8 印刷工場建屋排気口臭気

4.2 検知部の設置

排出口などの臭気発生源付近については野外の風向・風速などの気象条件により臭気の拡散状態が大きく影響を受けるため、排出口を取り囲むように数点の検知部を

設置するのが望ましい。設置高さは排出口の高さとし、設置距離は排出量（流速）に応じて1～3m程度とする。また敷地境界線上の臭気の測定では工場全周に検知部を設置することを基本とするが、管理対象地域が特定される場合や臭気発生源との距離が短い場合などは重点的な設置を考慮する。

4.3 活用例

株式会社クレハ（旧：呉羽化学工業(株)）「いわき工場」では、「環境・安全・健康」への取り組みの中で臭気対策に「臭気モニタ」を活用している。特に、同工場では、発生臭気の強さを常時監視するだけでなく、臭気の発生を抑制する対策にまで結びつけている。

具体的には、敷地境界の12箇所地上約2mの高さに臭気感知（検知）部を設置して、工場から排出される臭気の強さを連続監視している。ここで、あらかじめ設定された強度レベルを超す臭気を検知した場合は、臭気検知部の近傍に設けられた空気採取部（図-9）で試料を自動的に採取し、同時に担当員が発報した臭気検知部のところへ急行し、自分の鼻で臭気の質を確認する。なお、ガスバッグに採取された試料は、分析装置にて成分の特定が行われる。

悪臭の苦情対策で、「通常試料採取のために現場へ向かって、既に苦情の原因となるような臭気はなく、住民の被害感とずれが生じ易い。」このような場合、上述した臭気自動採取方法は効果的である。

5. おわりに

「においセンサー」は人の嗅覚のように「順応」や「慣れ」がなく、測定再現性に優れている。今回紹介したポータブル型「ニオイセンサ XP-329Ⅲ型」では、質の異なる臭気測定において、単純に数値比較が出来ないという問題に対しても、ユーザーが現場臭気ごとの臭気指数変換テーブルを簡便に作成できる機能を持たせた。ますます高まる環境管理のニーズに応えるよう、今後さらに調査・研究を進めたい。

図-9 臭気検知部の設置事例

キーワード：におい検知，ニオイセンサ，酸化インジウム，臭気指数，連続監視

参考文献

- 1) 勝木 章，中村俊一，福井 清，石川 博：In₂O₃系におい検知用センサ，第35回化学センサ研究発表会予稿集，Chemical Sensors, Vol. 18, Supplement B, pp 172-174 (2002).
- 2) 吉栄康城：ポータブル型ニオイセンサを用いた臭気（指数）管理，臭気対策セミナー講演資料集，pp 62-68（（社）におい・かおり環境協会，2004）。

事務局より：「ニオイセンサ」について当協会では「においセンサー」と表記していますが（“においの用語と解説”より），新コスモス電機(株)社の意向により「ニオイセンサ」としました。

Development and application of indium oxide semiconductor odor sensor

Yasuki YOSHIE

Odor Detection Group Industrial Use Products Division
NEW COSMOS ELECTRIC CO., LTD.
2-5-4 Mitsuya-naka, Yodogawa-ku, Osaka 532-0036, JAPAN

Abstract A new type of semiconductor odor sensor based on indium oxide (In_2O_3) has been developed. By choosing the material and the surface modification of the semiconductor, we have obtained certain performances as follows : (i) small influence of humidity on the output signal of the sensor ; (ii) short response time ; (iii) good characteristics of selectivity for odor detection, that is, the sensor has not only high sensitivity to odor gases, but has low sensitivity to odorless gases, such as H_2 and CH_4 . These characteristics of sensing gases make it possible to measure the odor reliably in practical use.

We also present our applications of this sensor, portable instrument which indicate the odor level and the estimated odor index, and stationary instrument for on-line monitoring of ambient odor.

Key words : odor detection odor sensor, indium oxide, odor index, on-line monitoring