UDC 53.084

分析用センサの現状

Present Situation of Sensor for Analysis

渡辺敦夫 * Atsuo Watanabe・月野和雄 * Kazuo Tsukino・浜田敏義 * Toshiyoshi Hamada・田中猛夫 * Takeo Tanaka
星川 寛 ** Hiroshi Hoshikawa・田沼良平 ** Ryôhei Tanuma・加藤 茂 ** Shigeru Katô

I. まえがき

富士電機におけるプロセス用，公害監視用などの各種成分センサの現状を紹介する。

富士電機のガス分析計は，30年近くの歴史をもち，常に先駆的役割を果たし続けてきた。現在でも，この背景のもとに新技術の開発に努め，業界をリードする新製品を送り出している。最近では，海外進出にも積極的に取り組んでいる。

一方，水質分析計は富士電機の水処理プラントの受注に結びついて，近年大きく発展してきた。現在も更に新しいニーズに対し，積極的な研究・開発を行っている。

II. 概 要

現在発売している富士電機の分析計を原理的に分けると，第1表のようになる。

測定原理，測定対象は多岐にわたり，測定範囲も極微量から高濃度まで広い範囲をカバーしている。

第1表 富士電機の分析用センサ一覧
Table 1. Sensors of Fuji Electric

項	測定原理	測定対象	測定範囲ほか
ガス分析計	赤外線吸収式	CO, CO_2, SO_2, CmHn, CCl_4, NO, NH_3, N_2O, ハロセン, H_2O など	0～2ppmから0～100%（機種及び測定成分による）
	熱伝導式	CO_2, H_2, He, SF_6, Ar など	%オーダの測定用
	磁気圧力式	O_2	0～2%から0～100%
	磁気風式	O_2	0～10%から0～100%
	ジルコニア固体電解質応用	O_2	0～5%から0～21%
	化学発光式(黄りん)	O_2	0～2ppmから0～10ppm
	紫外線吸収式	O_3	0～2mg/lから0～40mg/l
	塩化リチウム応用	湿度	−10～+60°C Dew Point
水質分析計	ガラス電極式	pH	pH 0～14から4～10
	光散乱式	濁度	0～2ppmから0～1,000ppm
	中和滴定式	アルカリ度	0～ 50ppm($CaCO_3$)から 0～100ppm($CaCO_3$)
	導電率式	導電率（総合水質指標）	0～1 μsから0～5,000 μs
	電解還元式（試薬及無試薬式の2方式がある）	残留塩素	0～1ppmから0～6ppm
	紫外線吸収式	有機汚濁	吸光度0～0.5から0～1.0
	ガルバニックセル式	溶存酸素	0～5ppmから0～15ppm
	反射散乱光式	汚泥濃度	500ppmから5,000ppm 500ppmから1,000ppm
	呼吸速度計	活性汚泥の呼吸速度及び呼吸活性度	呼吸速度0～50mgO_2/l時 呼吸活性度0～50mgO_2/g MLSS時

III. ガス分析計

1. 赤外線ガス分析計

非分散形赤外線ガス分析法は，一般に選択性が良く，測定感度が高いことからガス分析計として，最も優れたものの一つといわれている。富士電機の赤外線ガス分析計は，ガス封入形ディテクタとマイクロフローセンサを基盤技術として発展してきた。近年，社会が高度化するにつれて赤外線ガス分析計に対しても多様で過酷な仕様が要求されるようになった。

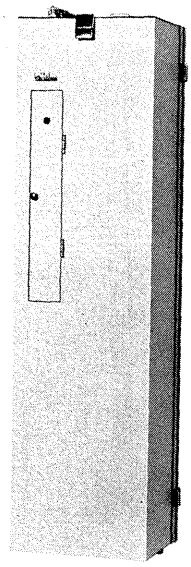
その第一は高感度化である。この要求に沿ってダブルビーム方式の赤外線ガス分析計は改良が加えられ[(1)]，CO分析を例にとると昭和47年ころの最低測定範囲が0～200ppmであったものが，現在では0～50ppmを実現している。更にCOをCO_2に変換する触媒コンバータと，ガス流路切換機器及び信号保持差分演算回路を付加することにより，0～2ppmを可能にしている。これは世界で最も高感度な赤外線ガス分析計の一つである。

第二は，測定成分の種類の拡大である。当初は工業用として，CO，CO_2の測定がほとんどであったが，公害が重要な社会問題になるに及んで，SO_2，NOx測定用として多用されるようになった。最近は作業環境モニタ用としての要求が多く，CmHn，麻酔ガス，CCl_4などの分析計を製品化した。更にガス成分を変換する触媒コンバータを開発することにより，NH_3（NH_3→NO），NH_2（NO_2→NO），H_2S（H_2S→SO_2），SO_3（SO_3→SO_2）などの測定が可能になった。

第三は多機能化である。同じ測定ガス中のSO_2とNOxやCOとCO_2を同時に測定したいという要求に対し，小形で高感度であるマイクロフローセンサの特長を生かして二成分同時分析計[(2)]を製品化（第1図）したが，これは一つの例である。

赤外線吸収方式は，多くの特長をもっているため，コストが更に引き下げられれば，更に用途が広まることが予想される。赤外線ガス分析計の新しい分野での利用を

* 東京工場 設計部 ** (株)富士電機総合研究所 製品化研究所



第1図　高性能赤外線ガス分析計（ULTRAMAT-S）
Fig. 1. High sensitive infrared gas analyzer (ULTRAMAT-S)

意図して，シングルビーム方式ウルトラマートミニシリーズ[3]を製品化した。シングルビーム方式は，通常のダブルビーム方式に比べ，構造は簡単であるが性能面で特に安定性を保つことが難しく，実用化が困難とされていたが，この問題を解決し製品化に成功した。本製品は，小形軽量，省電力，取扱いが簡単など多くの特長をもっている。

次に代表的な製品例を紹介する。

1）施設園芸におけるCO_2制御

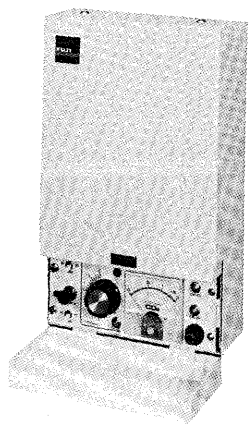
施設園芸用温室（ハウス）では，光合成を盛んにし，作物の品質向上や増収効果をあげるために，ハウス内のCO_2濃度を人為的に1,000ppm程度に高めることが行われる。本製品は，ハウス内CO_2濃度を検出して制御信号を発信し，CO_2発生機を制御してハウス内のCO_2濃度を最適値に保つことができる。現在，オランダを中心とした施設園芸用として多数輸出され好評を得ている（第2図）。

第2図　赤外線CO_2コントローラ（施設園芸用）
Fig. 2. Infrared CO_2 controller (for agricultural glass hause)

2）ビル空調における省エネルギーのための換気制御

現在のビルの空調では，室内の空気の汚れを防ぐため一定量の外気を常時取り入れているが，この取入れ外気を所定の温度，湿度に調節するために空調機で消費されるエネルギーは非常に大きい。実際に室内環境を悪化させない範囲で外気取入れ量を減少させると，省エネルギー効果が大きい。本製品は，室内の空気を採取し，空気の汚れの目安としてCO_2濃度を測定して，制御信号を発信する。これにより外気取入れ量をコントロールすることができる(第3図)。

これらのほかに，幾つかの特定用途向けの分析計が製品化されているが，ウルトラマートミニシリーズは前述の特長を備えた非常にユニークな製品であり，需要の広がりが期待されている。



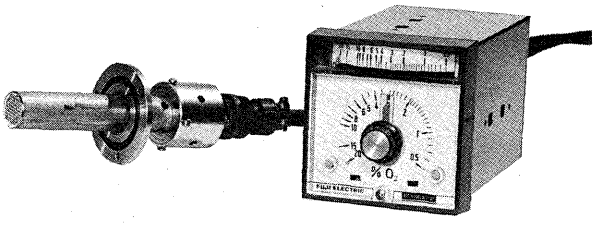
第3図　赤外線CO_2コントローラ（空調用）
Fig. 3. Infrared CO_2 controller (for air conditioning)

2. ジルコニア式酸素計[4]

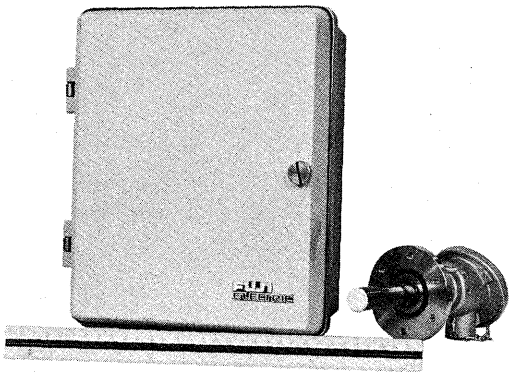
ガス，石油，石炭を使用する燃焼機器（ボイラ等）では過剰空気で運転すると，余分な空気を加熱し，それを排出する分だけエネルギーのロスになる。そのため不完全燃焼にならない範囲でなるべく空気量を少なくする低酸素燃焼は，省エネルギーに有効である。低酸素燃焼を行うためには，排ガス中の残存酸素濃度を測定し，空気量を調節するのが有効な手段であることは良く知られている。

しかし，安価な酸素分析計がなかったために，大形ボイラに限られて実施されてきた。最近の燃料価格の高騰で，中小ボイラについても省燃料が真剣に検討されるようになり，安価で応答速度が早く信頼性の高い酸素分析計の出現が望まれていた。この要求にこたえて製品化したのが，ジルコニア固体電解質を応用した直接挿入形酸素計「ジルコマートミニ」及び「ジルコマートP」である。

本製品は，小形の試験管形ジルコニアエレメントを小形で耐食性のあるセラミックヒータで加熱する構造としたため，測定ガス及び基準空気の流通は自然対流だけで可能になった。煙道の中心までセンサの先端が届かない場合は，特殊なガス採取管を使用する。これは，測定ガス流の動圧を利用して煙道の中心部分の流れを壁近くに挿入したセンサまで還流させる機能をもっている。またジルコニアエレメントには，新しく開発した高活性電極を採用しており，信頼性を高めている。このような構成にすることにより低価格でシンプルな酸素分析計となっ



第4図　直接挿入形ジルコニア式酸素計
Fig. 4. Direct insertive type zirconia oxygen analyzer



第5図　直接挿入形ジルコニア式酸素計（ジルコマートP）
Fig. 5. Direct insertive type zirconia oxygen analyzer (Zircomat-P)

ている。

この酸素分析計を使用することにより，中小ボイラにおいても排ガス中の酸素濃度を監視したり，一歩進めて燃焼をコントロールすることも容易になった。

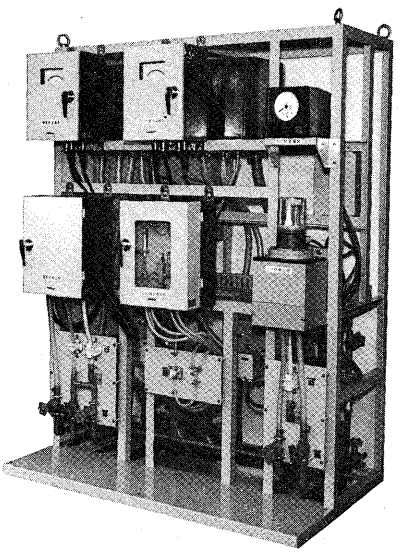
IV. 水質分析計

1. 上下水用水質計

飲用に適する清浄な水を低廉豊富に一般需要家に供給することを目標としている浄水場では，汚濁物質や細菌類も混入している河川，湖沼などからの原水を，沈殿，ろ過，消毒の基本的処理プロセスを通過させることにより，水道法に規定された水準の水質基準に適合する水に浄化している。

水の浄化処理プロセスの操作を適正にするため，プロセスの各段階で水質の状況を測定把握しつつ，必要に応じて各種薬品が処理効果を向上する目的で注入される。このため浄水場では種々の水質項目につき分析測定が実行されており，これらのうち基本的かつ重要なものは自動計測化が図られている。

富士電機では，現在浄水場から実用要求のある第1表にあげた自動水質分析計を供給し，相当の実績をあげている。水質分析計においては適正な測定値を得るため，ポンプアップされた検水は脱泡，浮遊物除去，流量調整などの前処理操作を経て測定に適した状態に調整され，分析計本体に導入されねばならない。第6図は富士電機の水質分析計を前処理の一部を加えて装置としてまとめた例である。



第6図　浄水場用水質分析装置
Fig. 6. Water quality analyzer for water treatwent plant

下水処理場では，一般家庭，工場，事業所の汚濁排水中の粗大浮遊物を除去した後，有機物を微生物による吸着分解作用を利用して除去浄化している。したがって微生物汚濁水の混合水に空気を吹き込み，微生物の増殖を助けるばっ気槽と呼ばれる施設が下水処理場の重要施設である。この施設の状況を把握し，適切な運転を行うための計測器として第1表にあげた溶存酸素計，呼吸速度計と微生物有機物混合体の濃度としての汚泥濃度計，及び浄化結果の監視用として後で述べる紫外線式有機汚濁計を富士電機は供給している。

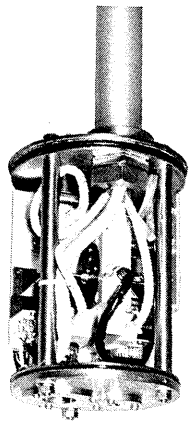
2. 紫外線式有機汚濁計（UV計）[5),(6)]

廃水中に含まれる有機物の紫外吸収は，有機汚濁指標の一つとして有効であり，特にCOD（化学的酸素要求量）との相関が良いことが知られている。この原理による有機汚濁計は，従来からあるCOD計，TOC（有機体炭素）計などに比べ，

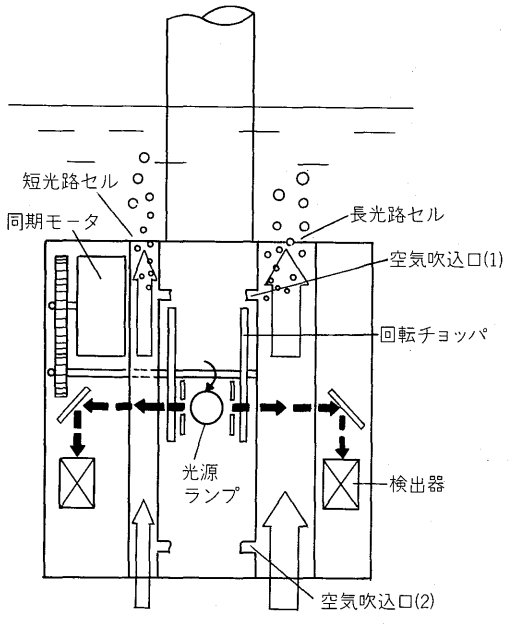
(1) 連続測定に向いている。
(2) 本体価格が安い。
(3) 薬品を使わず，電力消費も少なくランニングコストが安い。
(4) 検水の採水，定量，化学反応などのデリケートな部分がなく保守が楽である。

などの利点があり，また水質汚濁規制の基準であるJISの手分析CODとも広い範囲の廃水に対して良い相関があることから[5]，昭和56年度から実施の水質総量規制の中心機種として定着しつつある。

第7図，第8図に紫外線式有機汚濁計とその原理図をそれぞれ示した。この分析計は，紫外線吸収方式の特長である簡便さを生かすため，浸漬式検出部を採用して配管を不要としている。光学系は独自の単光源2波長2光路長方式を採用している。この方式は，検水中の懸濁物



第7図　有機汚濁計検出部
Fig. 7. Inner view of UV-photometer



第8図　有機汚濁計の原理図
Fig. 8. Schematic of UV-photometer

質による散乱，セルの汚れ，光源の特性変化，周囲温度変化を光路長の異なる二つのセルからの信号を割算することによって補償し，それぞれの影響をなくしている。

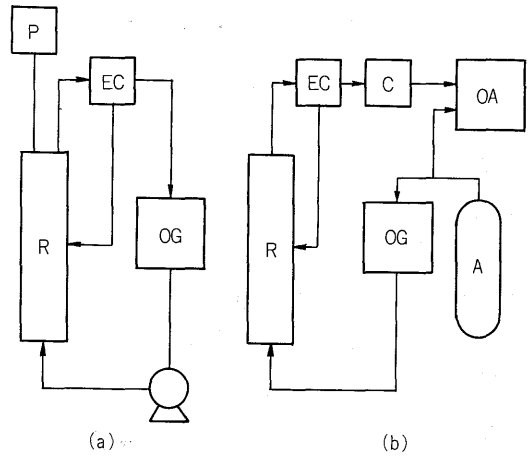
吹抜け式の光学セルにおいては，空気吹込口(1)から空気を吹き込んで検水を迅速に入れ替え，測定を行う。また，セル表面への汚れ付着を防止するために，間欠的に空気吹込口(2)から空気を吹き込むようになっている。更にオプションのブラシ機構により外部からも容易に手動洗浄ができるなど，長期間にわたる廃水中での連続測定に十分な配慮を加えたものになっている。

3. オゾン酸化 COD 分析計[7]

COD，TOD（全酸素消費量）など従来の水質汚濁分析法の多くは，元来室内分析用として開発されたものである。したがって，これらの分析法を自動化した水質汚濁連続分析計は，大量の試薬を消費したり，メンテナンスが煩雑であるなど，オンライン用計測機としては不都合な面が多い。

富士電機では，こうした問題を解決するために，水質汚濁計測へのオゾンの利用を検討している。この方法はオゾンにより廃水中の汚濁物質を酸化し，その酸化に消費された酸素量を水質汚濁の指標とするものである。これは，酸化剤としてオゾンを用いた場合の化学的酸素要求量に相当し，COD（O_3）と呼ぶことができる。

第9図は本法の原理図である。このうち(a)では，オゾン発生機で生成したオゾン含有ガスを反応槽へ供給して汚濁物質を酸化し，排出ガスは除湿器で水分を除いた後，再びオゾン発生機へ供給する。このような循環密閉反応系では酸化が進行するにつれて系内の酸素が減少するため，内圧減少から酸素消費量を測定することができる。(b)では，排ガス中の未反応オゾンを酸化触媒で分解した後，大気と排ガスとの酸素濃度の差を測定する。酸素消費量はこの酸素濃度差と注入ガス流量の積を一定時間積分することにより得られる。



第9図　COD（O_3）分析計の原理図
Fig. 9. Flow diagram of the COD (O_3) analyzer

このようにして得られたCOD（O_3）はCOD（Mn）（JIS法）と高い相関関係にあることを(株)富士電機総合研究所の食堂排水を対象とした実験により確認した。

また，21種類の基本物質についてCOD測定条件における二酸化マンガン及び重クロム酸カリウムの酸化率を室温におけるオゾンの酸化率（1時間及び2時間値）と比較したところ，それぞれの平均値として28.0%（Mn），75.1%（Cr），69.3%（O_3 1時間），86.8%（O_3 2時間）を得た。このように，本方式はその測定値が単に従来のCODと高い相関関係にあるばかりでなく，オゾンの酸化率が高いことから，水質評価法として優れた方法であるといえる。

更に本方式による連続分析計は，従来の水質分析計にありがちな検出端の汚染や，サンプリング系の目詰まり

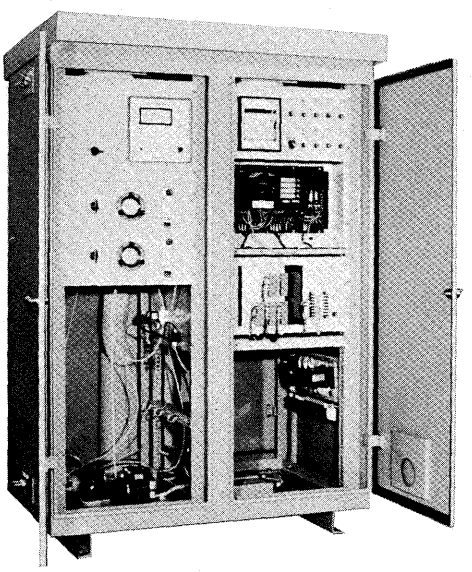
によるトラブルの心配がなく，オンライン用水質計としての要求を十分に満たすものである。

4．呼吸速度計[8]

現在ほとんどの下水処理場で採用されている活性汚泥プロセスを適正に管理することは，処理水質を改善し，また電力節減を図る上でも重要な課題である。

この目的のためには，活性汚泥プロセスの状態を的確に把握するための信頼性の高いセンサが不可欠である。ところが対象が下水であるために，検出端の汚れあるいは検水サンプリング系の目詰まりなどにより，信頼性を向上させることは非常に困難な問題であった。

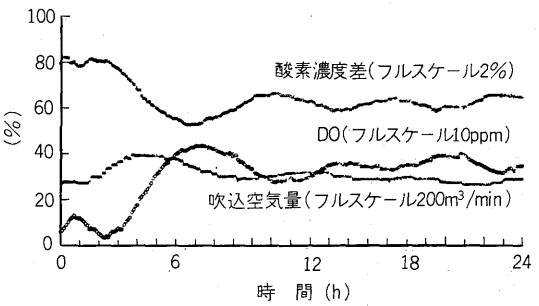
富士電機の呼吸速度計（第10図）は，これらの問題を解決するために，ばっ気槽の吹込空気と排ガスの酸素濃度差を計る「ガス分析方式」を採用している。



第10図　呼吸速度計
Fig. 10.　External view of the respirometer

空気と排ガスの酸素濃度差と吹込空気量の積をMLSS（活性汚泥浮遊物濃度：MLSS計で測定する）で割ると，微生物の代謝活性を表す呼吸活性が求められる。呼吸活性は，F/M（流入汚濁物質量と微生物量の比）と一定の関係にあり，従来からその有効性を指摘されながら，信頼性の高いセンサが少ないために実施が困難であったF/M制御を，呼吸活性を制御することで実施できる。

また，空気と排ガスの酸素濃度差は，DO（溶存酸素）と一定の関係にあり，この酸素濃度差を一定にするように，吹込空気量を操作することにより，DOを制御することができる。第11図は実際の下水処理場でこの制御を実施した結果である。



第11図　DO制御への応用例
Fig. 11.　Application to the DO control

V．あとがき

富士電機における分析用センサをガス分析用センサと水質分析用センサにわけて，その現状を紹介した。これら分析計に対するニーズは，社会，経済の拡大と高度化に伴ってますます増大している。そこで富士電機では，ニーズにマッチした信頼性の高い分析計を社会に送り出しながら，より一層研究・開発に努め，新しいニーズにこたえていく所存である。

参考文献

(1)　渡辺敦夫ほか：赤外線分析計〝ULTRAMAT-S〟，富士時報，**50**，7，pp. 368～375（1977）
(2)　渡辺敦夫ほか：高感度赤外線ガス分析計の最近の進歩，富士時報，**52**，6，pp. 366～369（1979）
(3)　浜田敏義・中野昌芳：小形汎用赤外線ガス分析計〝ウルトラマート・ミニ〟シリーズ，富士時報，**52**，6，pp. 362～364（1979）
(4)　山本修ほか：小型ジルコニア酸素分析計，第19回計測自動制御学会学術講演会（1980-8）
(5)　加藤茂ほか：UV計を用いた有機汚濁計測，第18回下水道研究発表会予講集，p. 485（1981）
(6)　加藤忠・武田敬三：水質常時監視用のUV計，下廃水処理の自動制御と水質の計測監視に関するワークショップ論文集，pp. 21～24（1980）
(7)　田沼良平ほか：オゾン酸化によるCOD測定法，下廃水処理の自動制御と水質の計測監視に関するワークショップ論文集，pp. 13～16（1980）
(8)　田沼良平ほか：エアレーション排ガスによる活性汚泥プロセス制御法，下水道協会誌，**15**，172，pp. 17～23（1978）

＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。