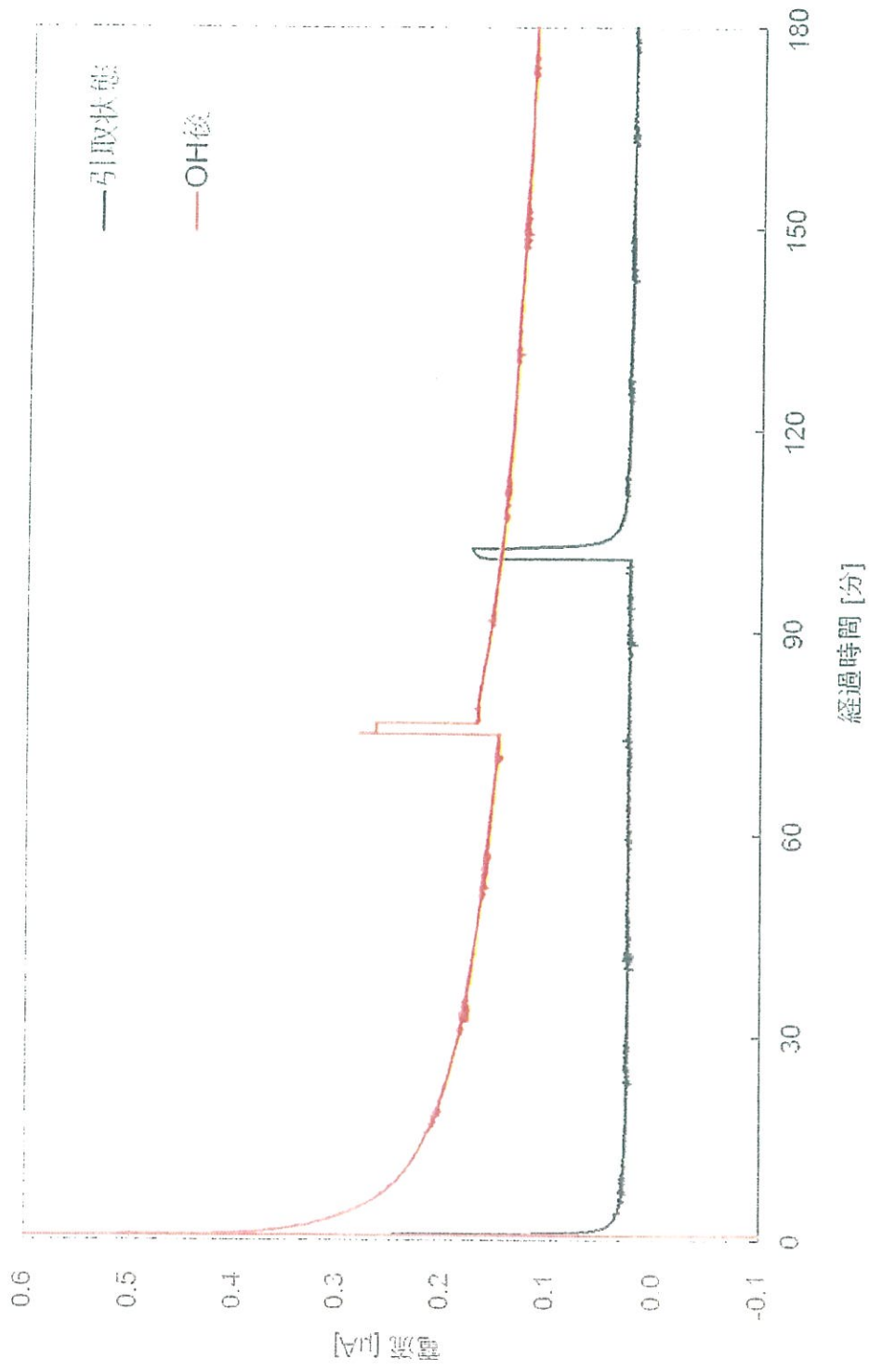


<検知器にセンサを搭載した状態での調査結果>

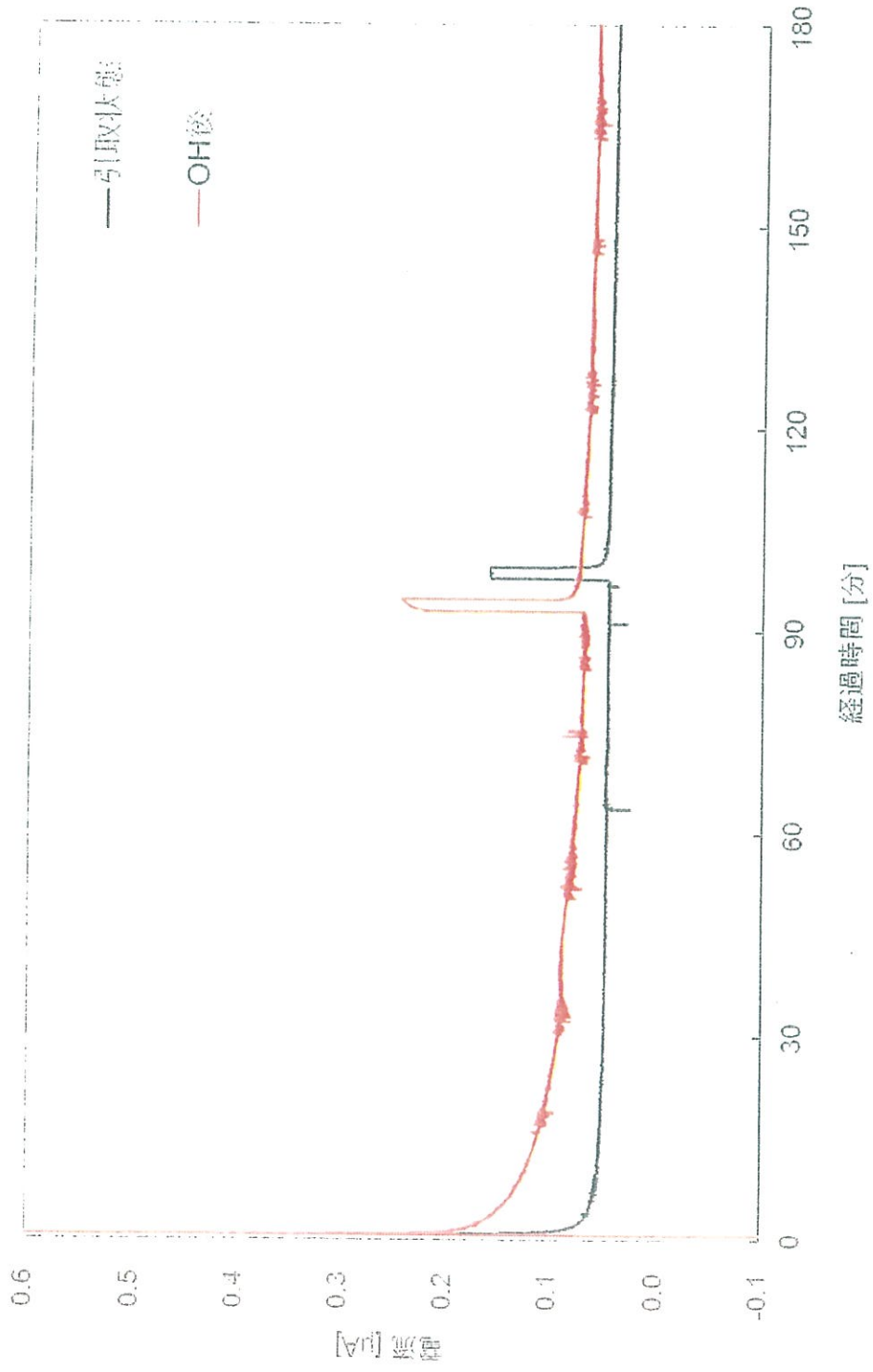
引取状態 (検知器にセンサを搭載した状態) での試験ガスに対する指示値確認結果、及びスパン値、ゼロ値等の検知器パラメータ確認結果

No.	TAG No	対象ガス	F.S.濃度 ppm	試験ガス濃度ppm	センサ型式	検知器型式	引取状態ガス当て指示値ppm	試験ガスに対する指示値割合	検知器パラメータ						参考0μA入力時濃度指示値	
									ゼロ値 μA	スパン値 μA	参考標準スパン値 μA	下限リミッター値 mA	上限リミッター値 mA	印加電圧値 mV		
1	GRGA1049	ClF3	0.3	0.15	GS-1403HX	SH-2703	0.000	0%	-0.17	-2.33	-1.5	3.99	20.28	/	/	/
2	GRGA1052	ClF3	0.3	0.15	GS-1403HX	SH-2703	0.001	0%	-0.13	-1.9	-1.5	3.98	20.32	/	/	/
3	GRGA1051	O3	0.3	0.15	GS-640HX	SH-2703	0.005	0%	-0.53	-2.03	-0.7	3.97	20.45	-205.0	/	/
4	GRGA1061	O3	0.3	0.15	GS-640HX	SH-2703	0.015	10%	-0.31	-1.54	-0.7	3.97	20.31	-204.2	/	/
5	GRGA1030	HF	1.5	0.9	GS-781HY	SH-2703	0.064	7%	0.074	1.141	0.5	4.01	20.35	102.7	/	/
6	GRGA1048	HF	1.5	0.9	GS-781HY	SH-2703	0.065	7%	0.009	0.163	0.5	4.00	20.36	102.7	/	/
7	GRGA2051	NH3	75	40	GS-2460HY	SH-1003PA	0.009	0%	-0.12	-0.74	-1.5	/	/	未測定	/	-14.ppm
8	GRGA2052	NH3	75	40	GS-2460HY	SH-1003PA	0.033	0%	-0.18	-1.03	-1.5	/	/	未測定	/	-16.ppm
9	GRGA1020	NF3	30	15	GS-4150HY	SH-1007PA	0.005	0%	0.290	1.325	0.3	/	/	-93.2	/	-8.ppm
10	GRGA1058	NF3	30	15	GS-4150HY	SH-1007PA	0.005	10%	0.026	0.372	0.3	/	/	-93.4	/	-2.ppm





No.9 GS-4150HY GRGA1020 初期特性



No.10 GS-4150HY GRGA1058 初期特性

センサ単体で長期安定性が良く、検知器組み込み時に出力低下が発生することの要因について

センサ単体での経時変化確認試験、および検知器組み込み時の出力低下現象の原因究明を目指した試験（吸着影響、負圧影響の確認試験）を行った。

1. センサ単体での経時変化確認試験

<試験方法>

- ・ センサ : 5種類 (HCl、NH<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、PH<sub>3</sub>、NF<sub>3</sub>) × 各2本
- ・ 標準ガス : HCl、NH<sub>3</sub> ……Wet ガス  
SiH<sub>4</sub>、PH<sub>3</sub>、NF<sub>3</sub> ……Dry ガス
- ・ 初回のエージング時間 : 1~6 時間

<結果> …… 3~5 ページ参照

- ・ スパン応答 : 上下動はあるが、出力低下を示す挙動はなし  
\* 上下動 …… Wet 標準ガスでの試験の方が大きめ
- ・ ゼロ出力 : Hydride で 10%程度の沈み込み

↓

5 か月間以上、良好な特性を維持 (安全サイドのプラス誤差はあり)

⇒センサ単体では、長期間に亘って良好な安定性を維持

2. 検知器との組み合わせで出力が低下する原因の検討

原因となり得る要因として「吸着」と「負圧」を抽出し、影響を確認した。

(1) 吸着影響

<試験方法>

- ・ ガス種/センサ : 吸着されやすい3種 (Cl<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>3</sub>)
- ・ 検知器内配管 (センサと流量計の位置) を変え、応答出力を確認!
- ・ HCl (吸着影響大) ⇒ 新旧チューブで配管した場合を比較検討

<結果> …… 6~7 ページ参照

- ・ 影響の度合い : HCl > Cl<sub>2</sub> > NH<sub>3</sub>  
⇒HCl、Cl<sub>2</sub> などでは、流量計などでの吸着があり得る  
接ガス材質、配管順番などへの配慮が不可欠
- ・ 汚れた配管チューブの影響も確認
- ・ 配管内の順番、接ガス材質、汚れなどへの配慮が重要

↓

配管内順番 …… IN ⇒ センサ ⇒ 流量計 ⇒ ポンプ ⇒ OUT

⇒現製品と同じ順番が妥当 (古い装置では違う順番もあり)

## (2) 負圧影響

### <試験方法>

- ・ 配管内に負圧をかけ、センサ出力の経時変化を確認した
- ・ 負圧の程度： -1kPa (仕様限度値)、-3kPa、-5kPa
- ・ センサ出力： 初期値を100%とし、経時変化を相対出力で確認

### <結果> … 8～8ページ参照

- ・ -1kPa … センサ出力は低下しない
- ・ -3kPa、-5kPa … センサ出力が低下する場合がある

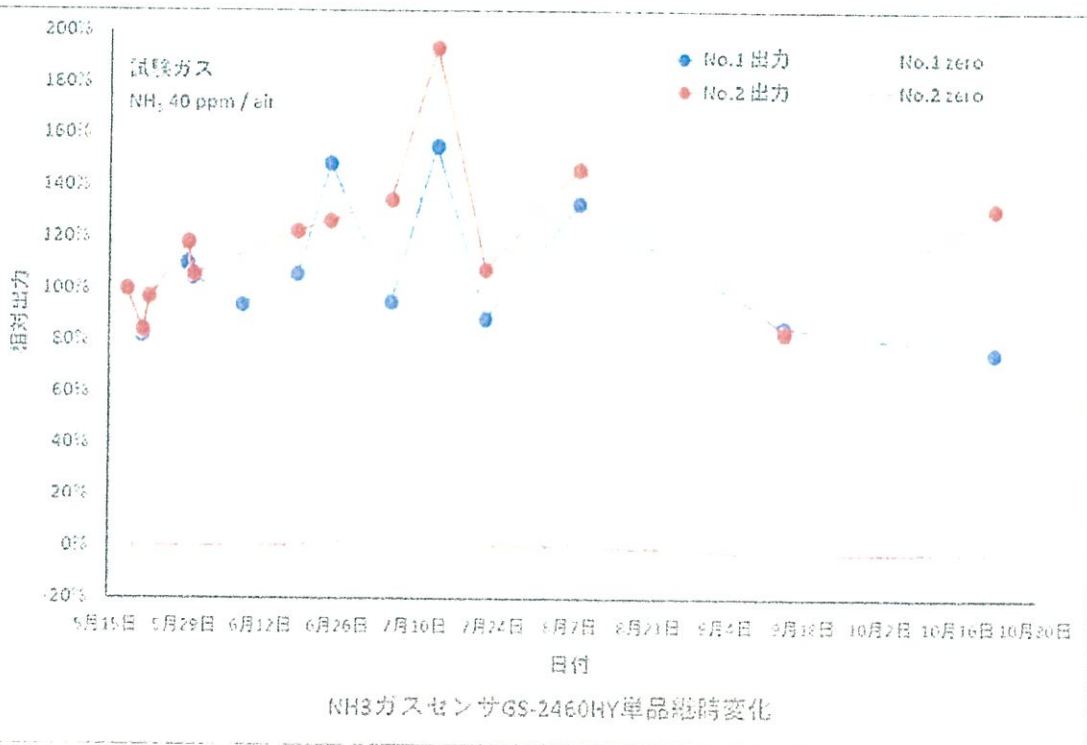
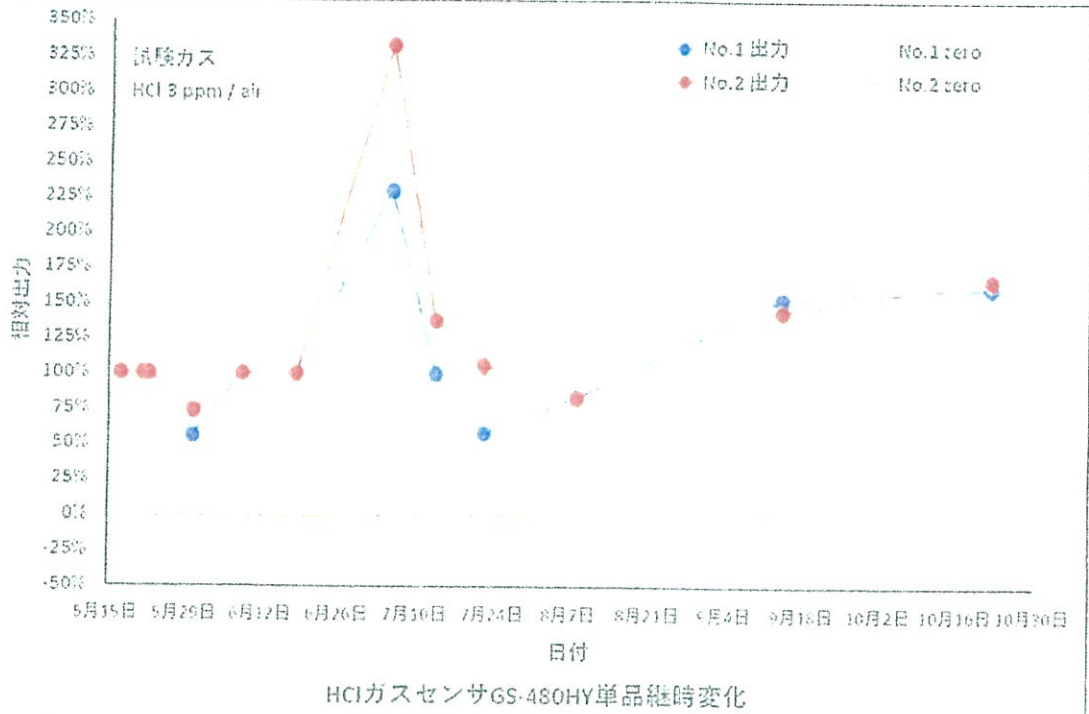
↓

吸着、負圧が影響する現象を確認

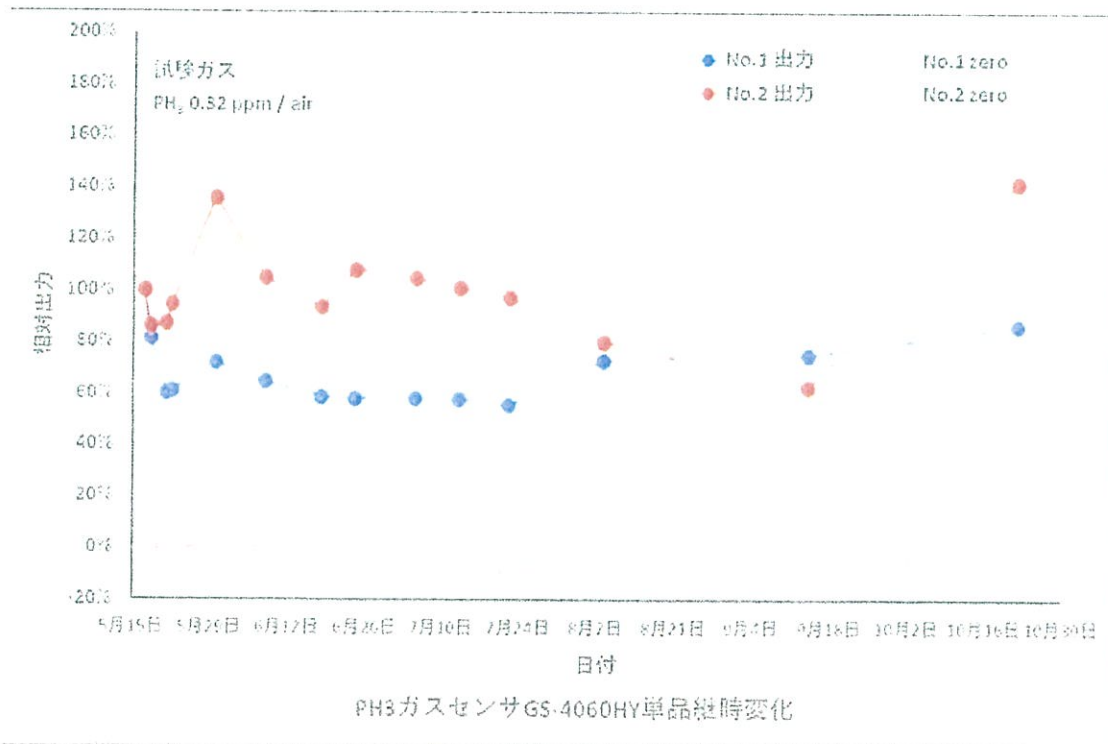
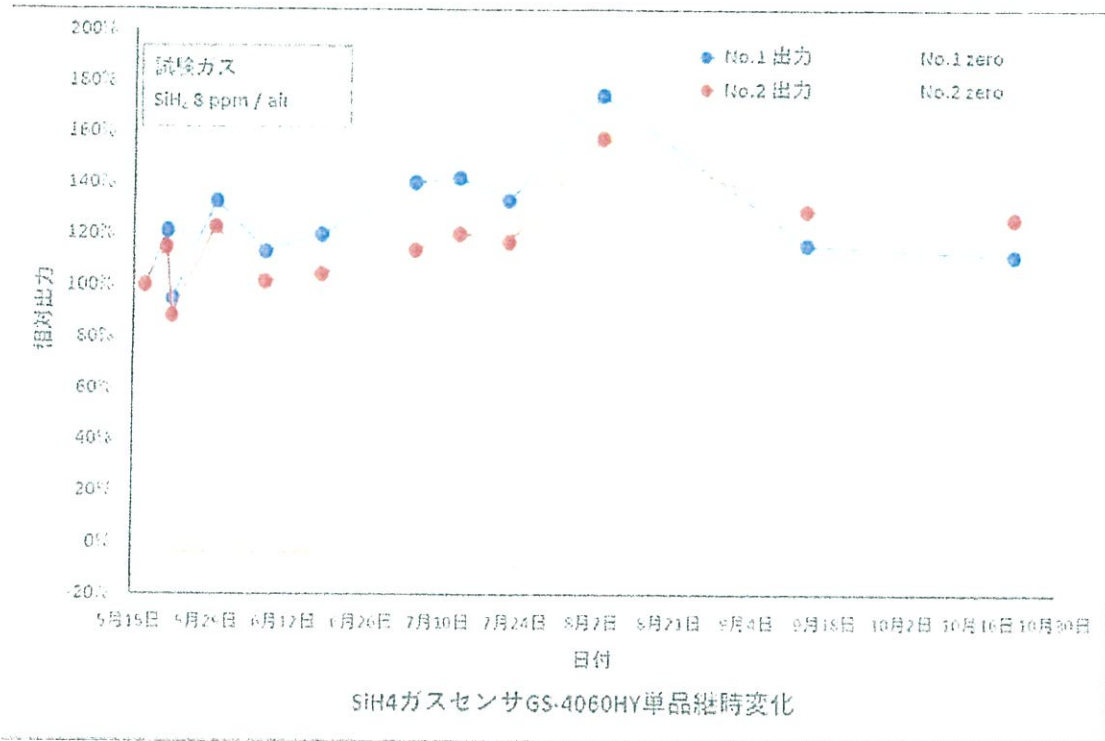
↓

現場において、吸着、負圧の影響を受けている可能性があり、対策が不可欠

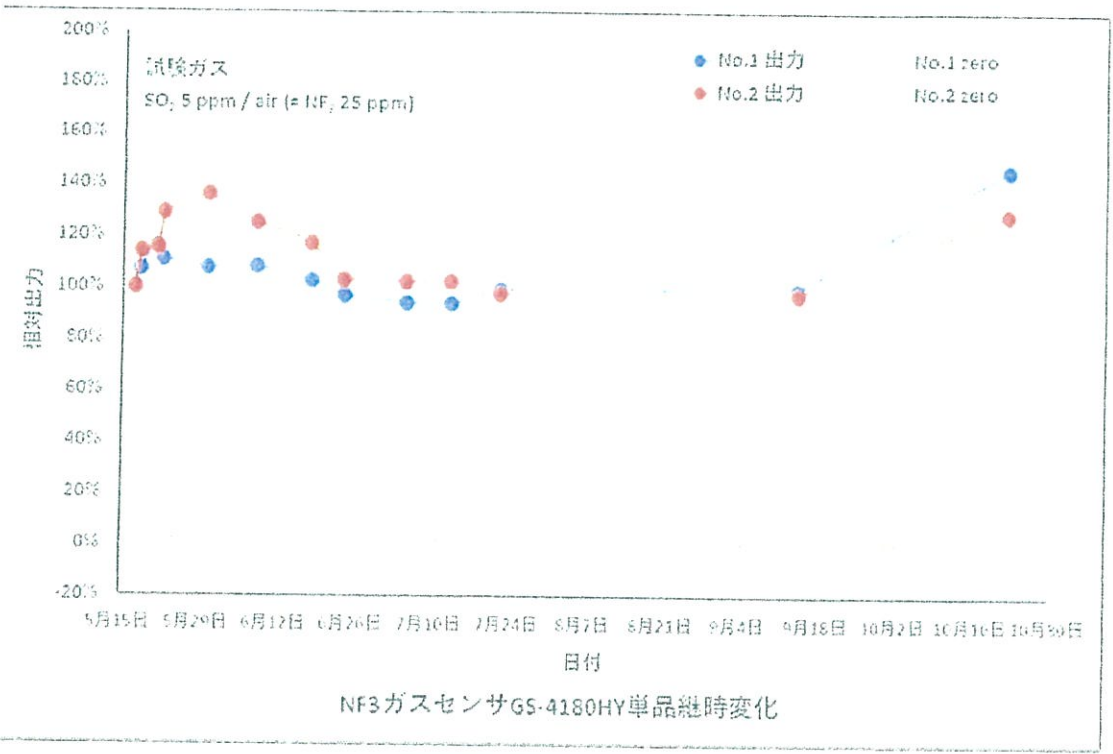
# 1. センサ単品での経時変化データ





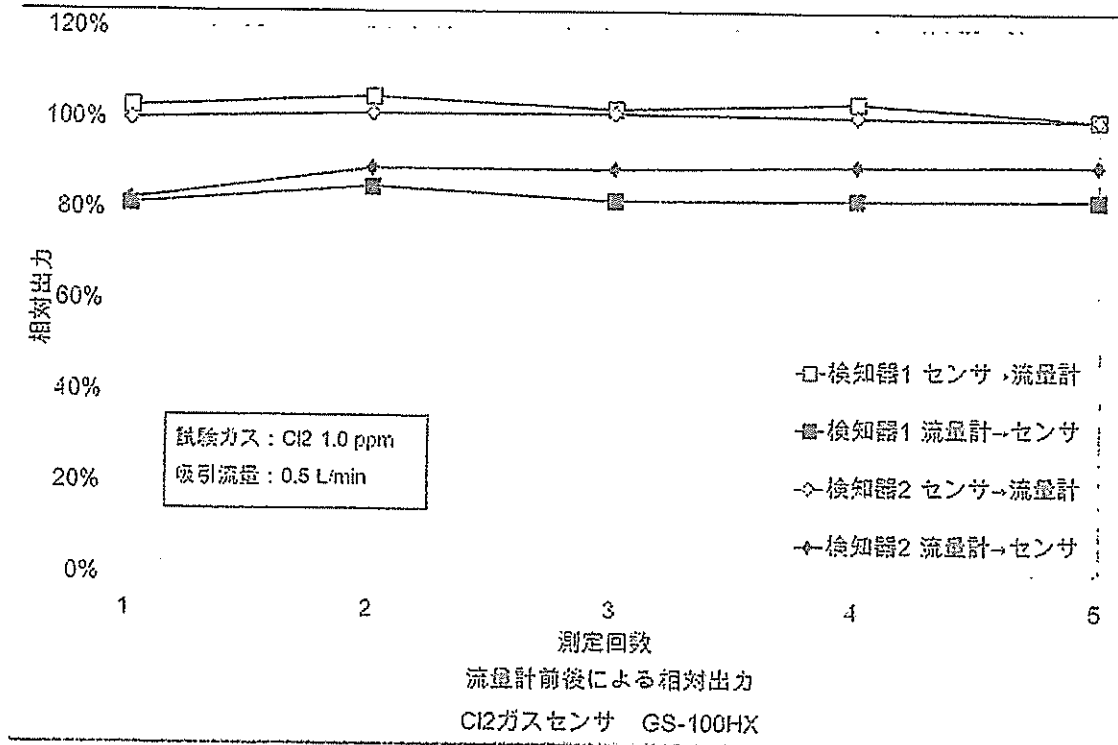




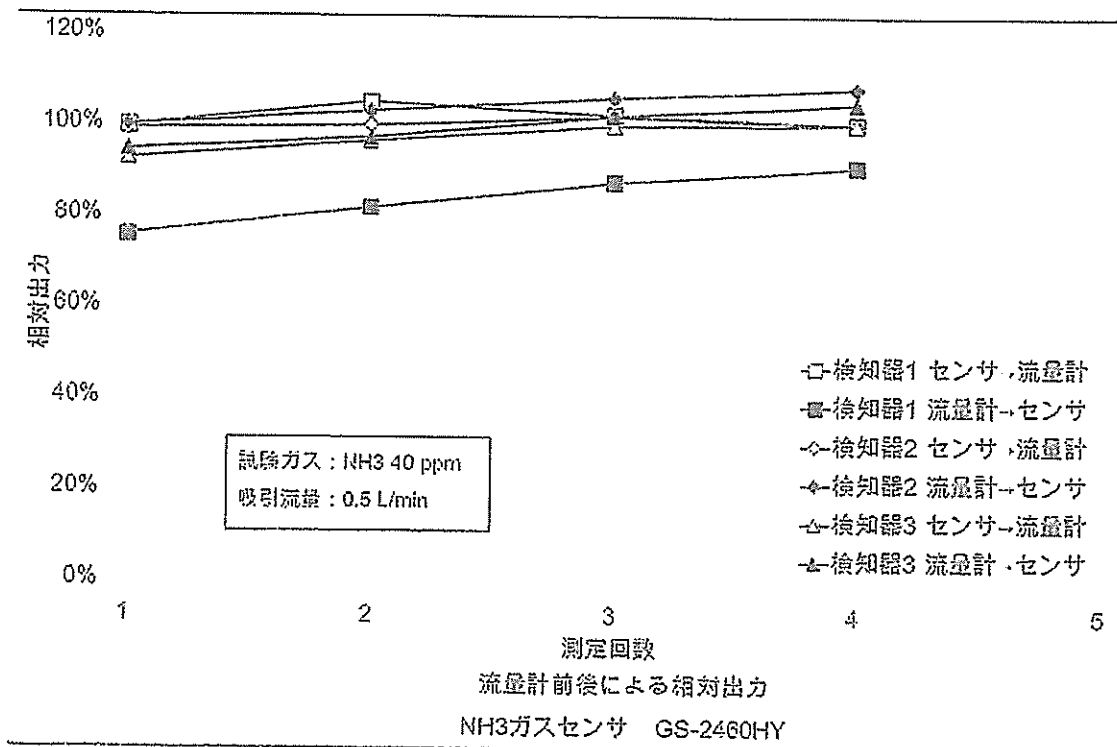


## 2-(1). 吸着影響

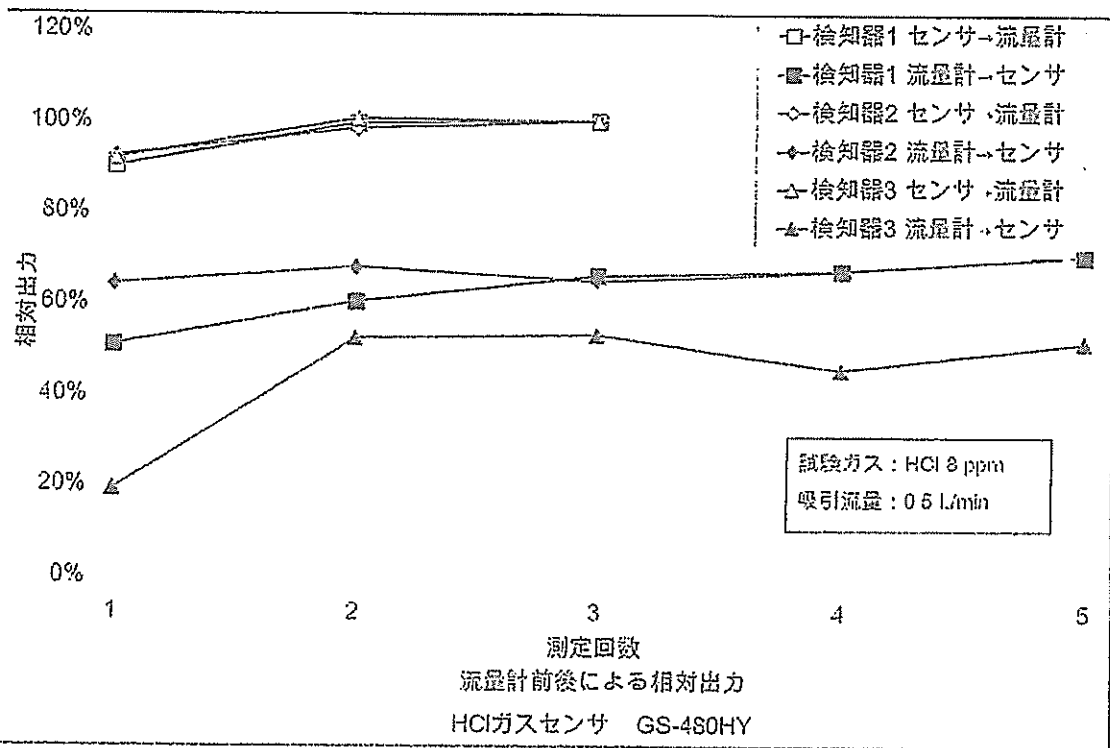
Cl<sub>2</sub>ガスセンサを流量計の前と後に配置した場合の繰り返し測定結果



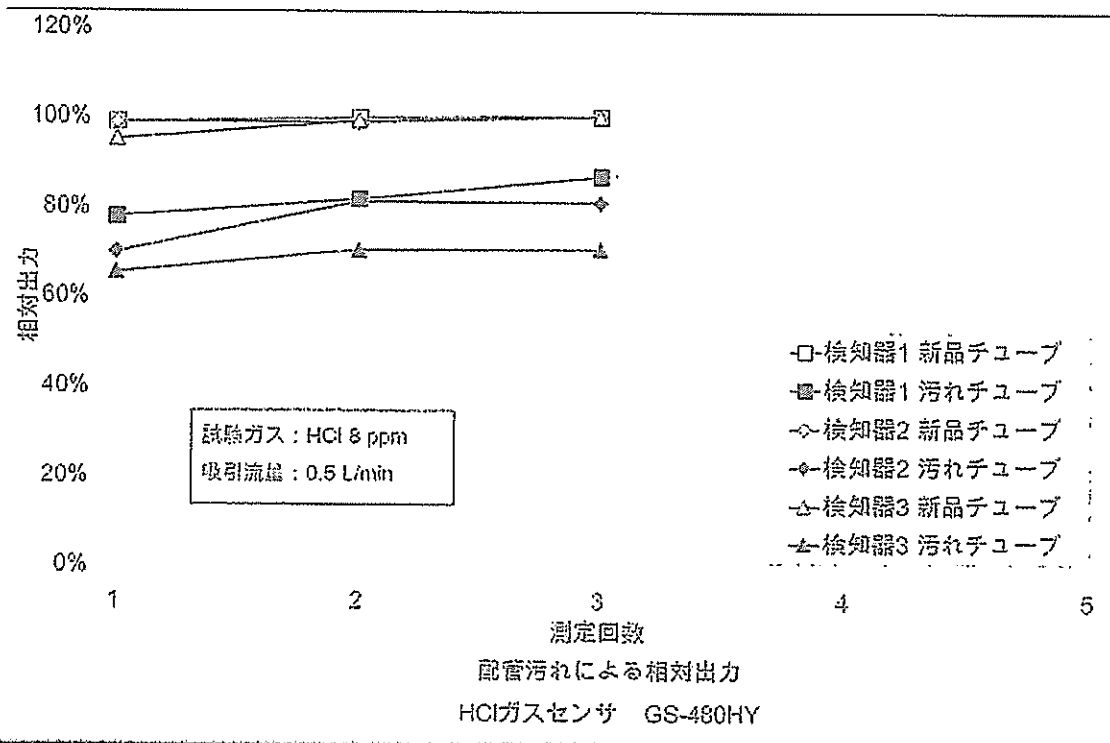
NH<sub>3</sub>ガスセンサを流量計の前と後に配置した場合の繰り返し測定結果



HCl ガスセンサを流量計の前と後に配置した場合の繰り返し測定結果

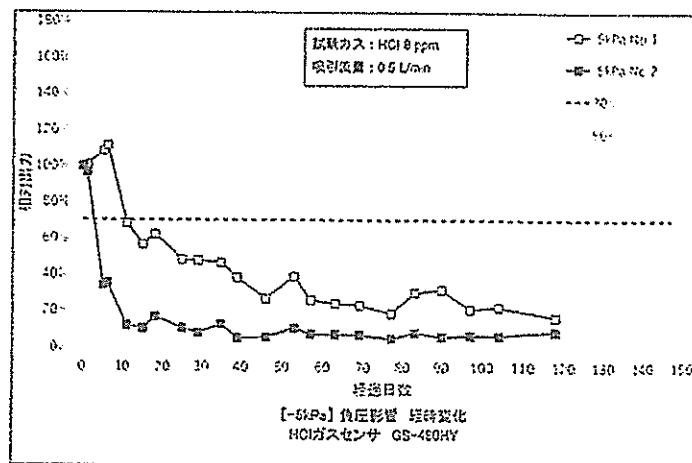
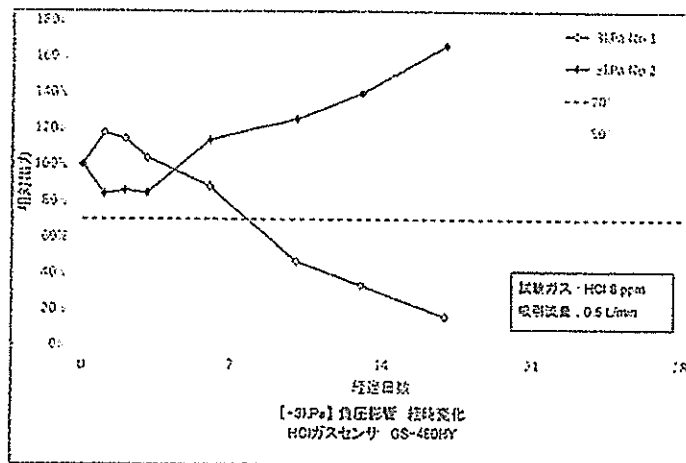
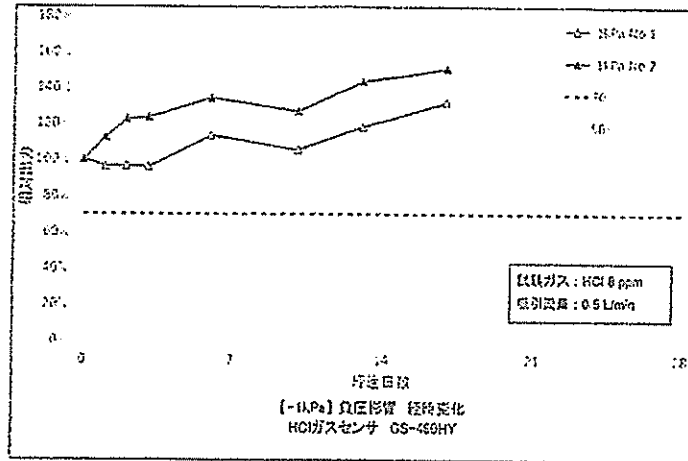


流量計への吸着影響が大きかった HCl ガスセンサについて、追加で検証した新品配管チューブ使用時と汚れた配管チューブ使用時の比較データ

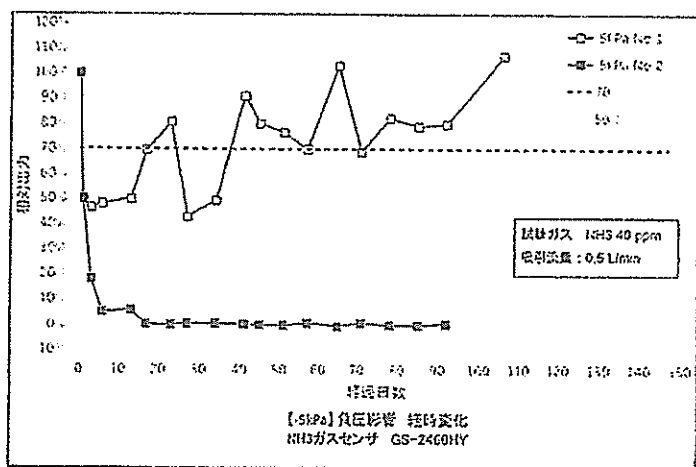
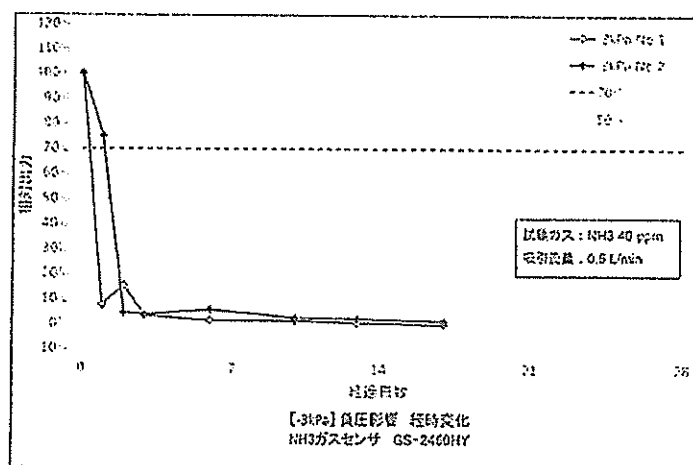
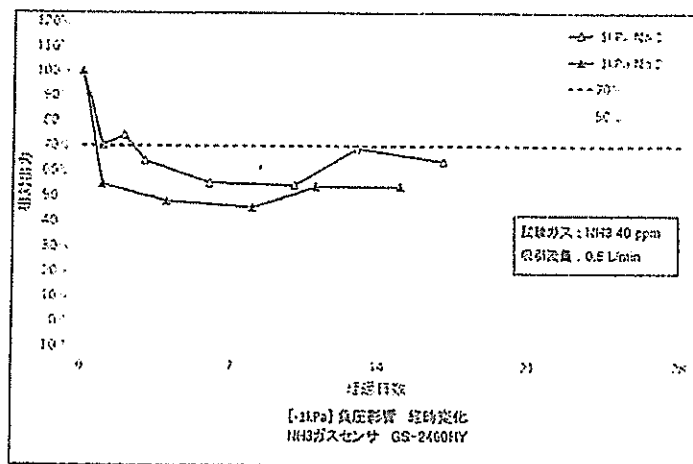


## 2- (2). 負圧影響

HCl ガスセンサの-1 kPa、-3kPa、-5kPa 条件センサ出力の経時変化データを示す。



NH3 ガスセンサの-1 kPa、-3kPa、-5kPa 条件センサ出力の経時変化データを示す。



以上

2018年11月19日

第三者委員会での技術的事項に関する宿題への回答資料 (2) :

従来品センサ / 温度、湿度試験に関するデータ

< 従来品センサでの、温度・湿度に関する仕様 (仕様環境条件) >

- 使用温度範囲 : 0~40 or -10~40 °C (急激な温度変化なきこと)
- 使用湿度範囲 : 25~90 % (結露や急激な湿度変化なきこと)

< 参考 : 毒性ガス検知器用センサの警報精度 >

- 同一条件にて、警報設定値に対して±30%以内

< 温度試験データ … 20°Cでの指示値をガス濃度値に校正して試験 >

- Cl<sub>2</sub> センサ : 高温 (40°C) でセンサ出力小
- HCl センサ : 低温 (0°C) でセンサ出力小
- NH<sub>3</sub> センサ : 低温 (-20°C) と高温 (40°C) でセンサ出力小
- HYDRIDE センサ : 高温 (40°C) でセンサ出力大

< 湿度試験データ >

Wet 標準ガス (試薬混合にて発生させたガスを室内大気にて希釈) および Dry 標準ガス (高圧容器詰め標準ガス) に対する応答性を比較検討し、湿度の影響を確認した。

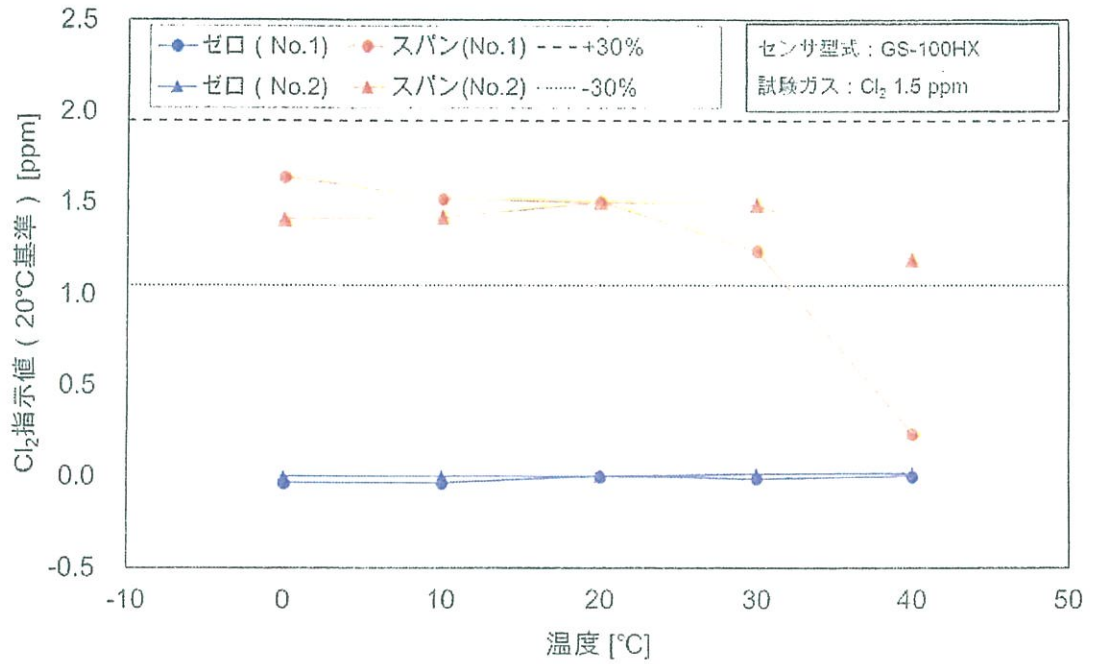
↓

Wet 標準ガスでの指示値に対して、Dry 標準ガスでの指示値が低くなる傾向にあった

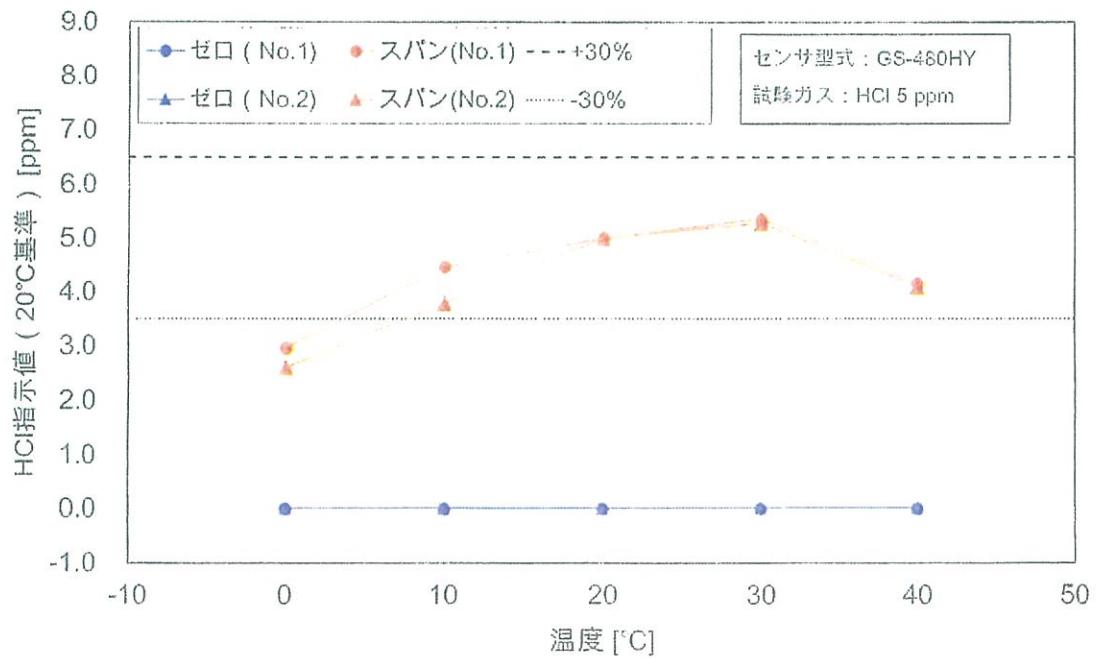
< 実験データ >

2~4ページ参照

## 1. 温度試験に関するデータ

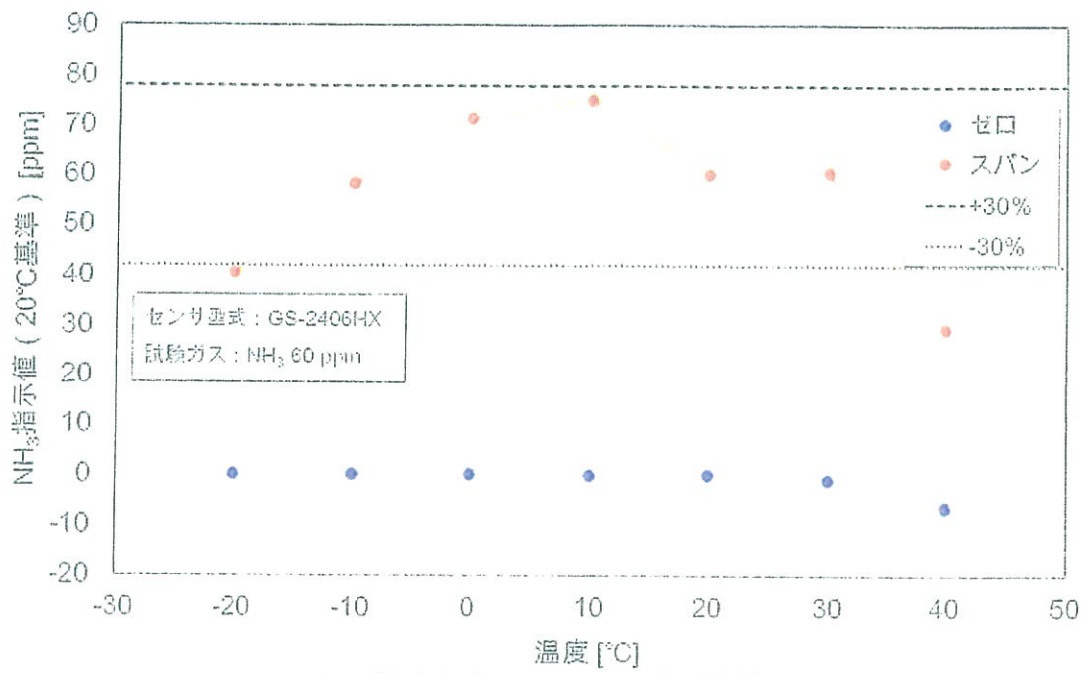


Cl<sub>2</sub>ガスセンサ GS-100HX 温度特性データ

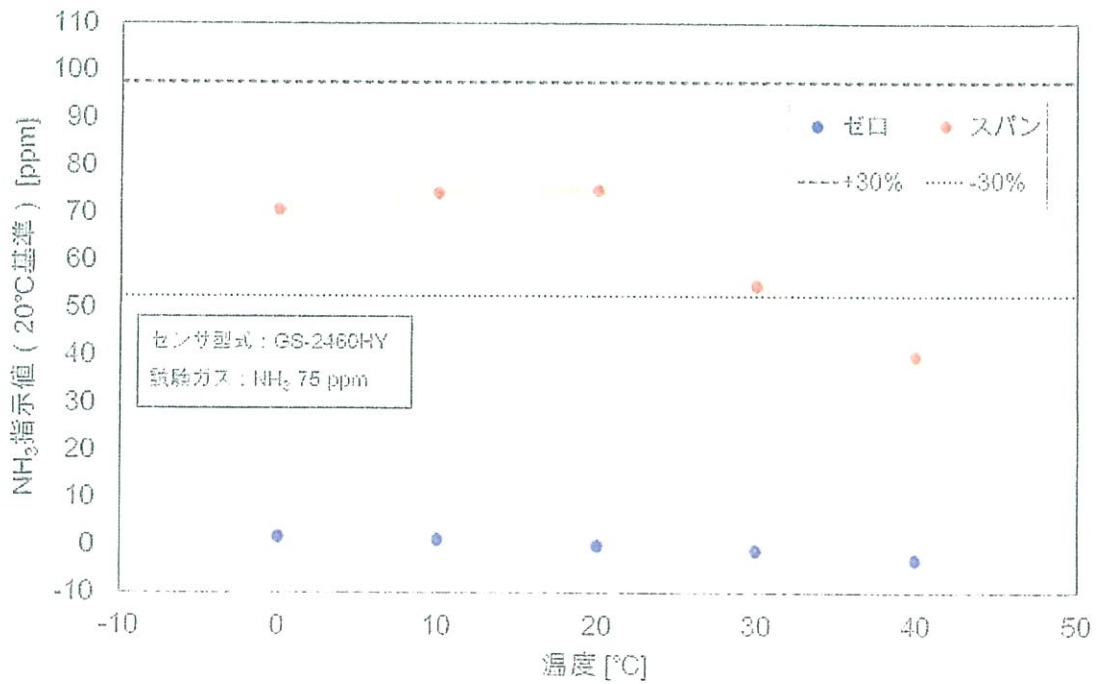


HClガスセンサ GS-480HY 温度特性データ

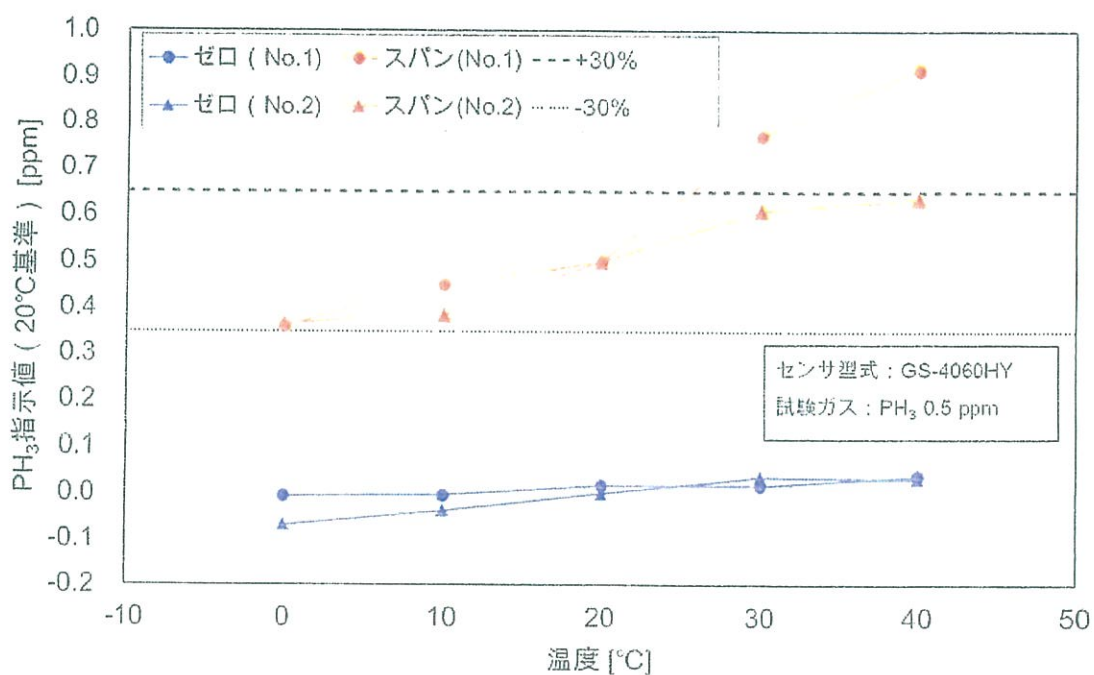




NH3ガスセンサ GS-2406HX 温度特性データ



NH3ガスセンサ GS-2460HY 温度特性データ



HYDRIDEガスセンサGS-4060HY 温度特性データ

## 2. 湿度試験に関するデータ

センサ型式	ガス種	濃度	試験時 室内湿度	WetガスとDryガスの感度比 (Wetガスを100%とする)	
				Wetガス 試薬混合にて発生させたガスを 室内大気で希釈	Dryガス 高圧容器詰め標準ガス
GS-100HX	Cl <sub>2</sub>	1.5ppm	76%RH	100%	82%
GS-1750HY	NO <sub>2</sub>	2ppm	81%RH	100%	94%
GS-2406HX	NH <sub>3</sub>	100ppm	82%RH	100%	93%

※試験ガスのガス当て時以外は、室内大気を吸引

以上

バイオニクス機器製ガス検知器校正ガス濃度に関して

## 1. 概要

バイオニクス機器製ガス検知器の定期点検時等の校正ガスは発生試薬にてガスを生成し、大気希釈にて規定のガス濃度を作成している。その時の最終的なガス濃度確認は検知管を用いて実施している。

## 2. 実施日

実施日時：2018年8月29日～8月31日

立会者：〃

作業者：バイオニクス機器(株)

## 3. 校正ガス濃度

校正ガス濃度を下記に示します。

ガス種	センサー型式	校正ガス種			1次警報値
		校正ガス種	校正ガス濃度	換算値	
NF3	GS-4150HY	NO2	1.1 ppm	16 ppm	1.0 ppm
	GS-4120HX	SO2	3.2 ppm	16 ppm	1.0 ppm
PH3	GS-4060HY	PH3	0.6 ppm	—	0.3 ppm
	GS-5050KY	PH3	0.6 ppm	—	0.3 ppm
E2H6	GS-4060HY	PH3	0.3 ppm	0.18 ppm	0.1 ppm
NH3	GS-2406HX	NH3	4.0 ppm	—	4.0 ppm
Cl2	GS-105HX	Cl2	1.6 ppm	—	1.6 ppm
HCl	GS-475HX	HCl	8 ppm	—	5 ppm
EOB・SiCl4	GS-3475HY	HCl	8 ppm	—	5 ppm

## 4. ガス校正(スパン調整)濃度及び感度確認濃度

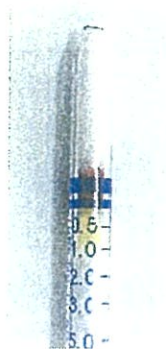
ガス校正は規定の濃度を最終的に検知管で確認しそのガスを使用する。

今回の点検時に①前ガス感度確認・ガス校正、②ガス校正後の感度確認、③再ガス感度確認と3回の校正ガスを現地で作成している。

下記、NF3用NO2検知管写真参照ください。

① 29日 AM :

前ガス感度確認及びガス感度校正時



【写真-1】

② 29日 PM :

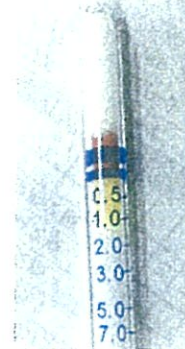
ガス校正後応答確認時



【写真-2】

③ 31日 AM :

ガス感度再確認時



【写真-3】

写真-1は前ガス感度確認及びガス感度校正時のNF3用NO2検知管濃度の写真である。この濃度でガス校正を実施している為、この濃度がNO2、1.1ppm=NF3、16ppm(警報点の1.6倍のガス濃度)とし、スパン調整された。

写真-2は、スパン校正後に応答確認用に作成した同じNO2、1.1ppm=NF3、16ppmとされるガス濃度である。

写真-1と見比べると若干濃度が薄いように見えるが、バイオ作業員より「NO2、1.1ppmです。確認してください。」と本検知管を見せられると比較対象が無いためOKを出してしまう。

実際に、この濃度のガスを検知器に当てたところ6台連続で11ppmを指示した。この時点で、スパン調整ガス濃度より薄いという疑義が生まれ、写真-1の校正に使用したガスが余っていたため、再度11ppmを指示したガス検知器に当てたところ16ppmを指示した。

写真-3は2日後の再感度確認時の検知管濃度であるNO2、1.1ppm=NF3、16ppmとされガス検知器に当てたが、結果全てのガス検知器で24ppm前後の値を指示した。写真の見た目的にも写真-1と写真-3は非常に近い値のように検知管指示的には見えるが、約8ppmも高い値を示した。

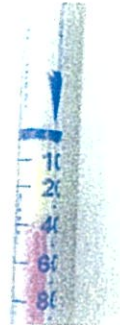
その他のガスの検知管濃度写真を下記に記します。

【NH<sub>3</sub> : NH<sub>3</sub>、40ppm】

【29日 AM : ガス感度確認時】



【31日 PM : ガス校正後応答確認】



【PH<sub>3</sub> : PH<sub>3</sub>、0.6ppm】

【29日 PM : ガス感度確認時】



【31日 PM : ガス校正後応答確認】



【B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : PH<sub>3</sub>、0.3ppm = B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、0.18ppm】

【29日 PM : ガス感度確認時】



【31日 PM : ガス校正後応答確認】



【Cl2 : Cl2、1.6ppm】

【30日 AM : ガス校正時】



【30日 PM : ガス校正後応答確認】

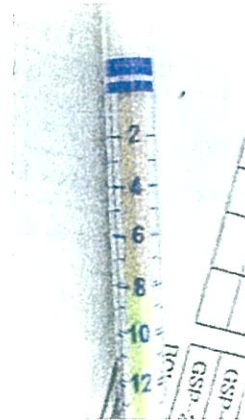


【HCl : HCl、8ppm】

【30日 AM : ガス校正時】



【30日 PM : ガス校正後応答確認】



【NF3 : SO2、3.2ppm = NF3、10ppm】

【29日 PM : ガス感度確認時】



【30日 PM : ガス校正後応答確認】



## 5. 考察

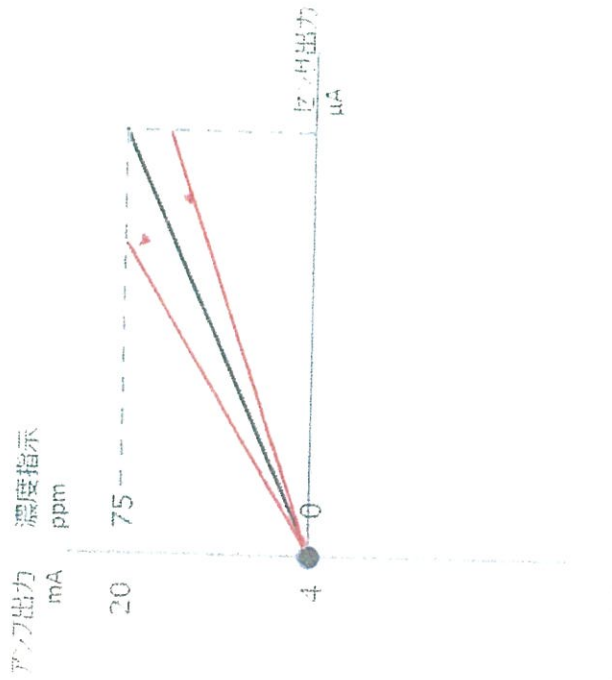
検知管による校正ガスの濃度確認において、特に代替ガスによる換算値計算で感度校正する場合、実際のスパン調整を実施した時の検知管濃度と、今回のように時期をあけての感度確認となった場合、若干の検知管目盛の読値のズレで大きな感度誤差が発生する事が明確になった。

特に、換算値で桁が変わるような  $\text{NF}_3$  は非常にシビアな校正ガス作成が必要となる。今回は都度検知管ガス濃度を写真に収めていたため、検知管の変色誤差を確認することができたが、前回のガス校正時の濃度を的確に再現することは今のやり方では不可能と判断する。

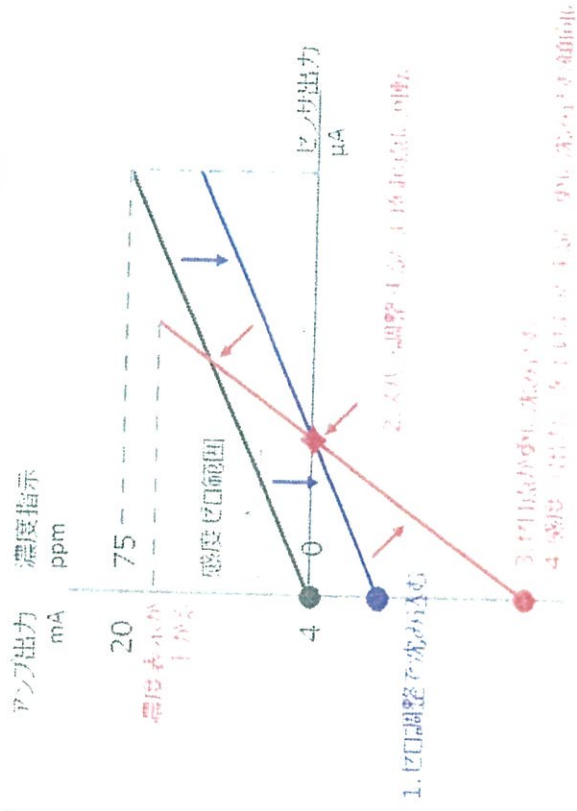
以上

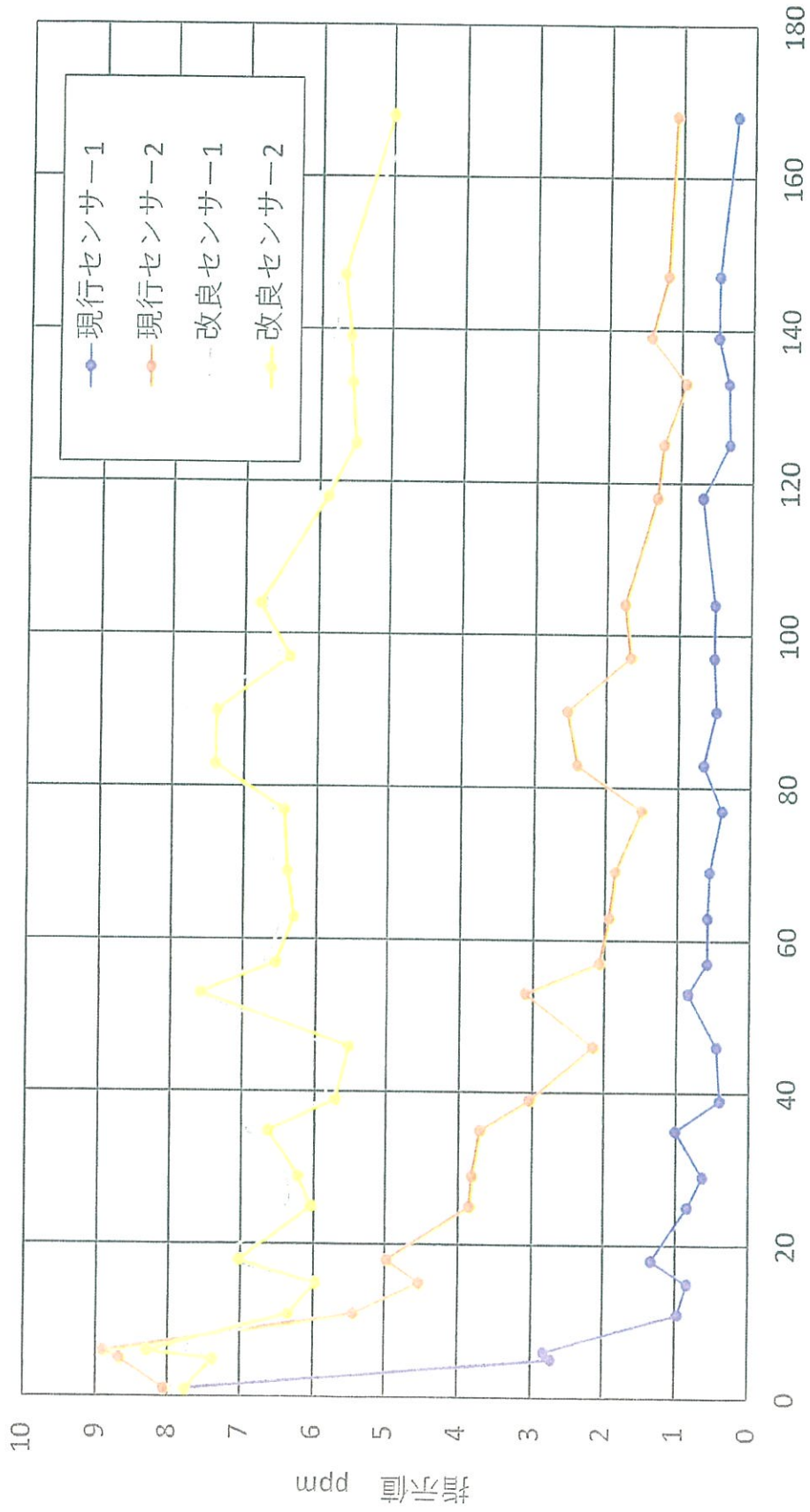


**正常なスパン調整**

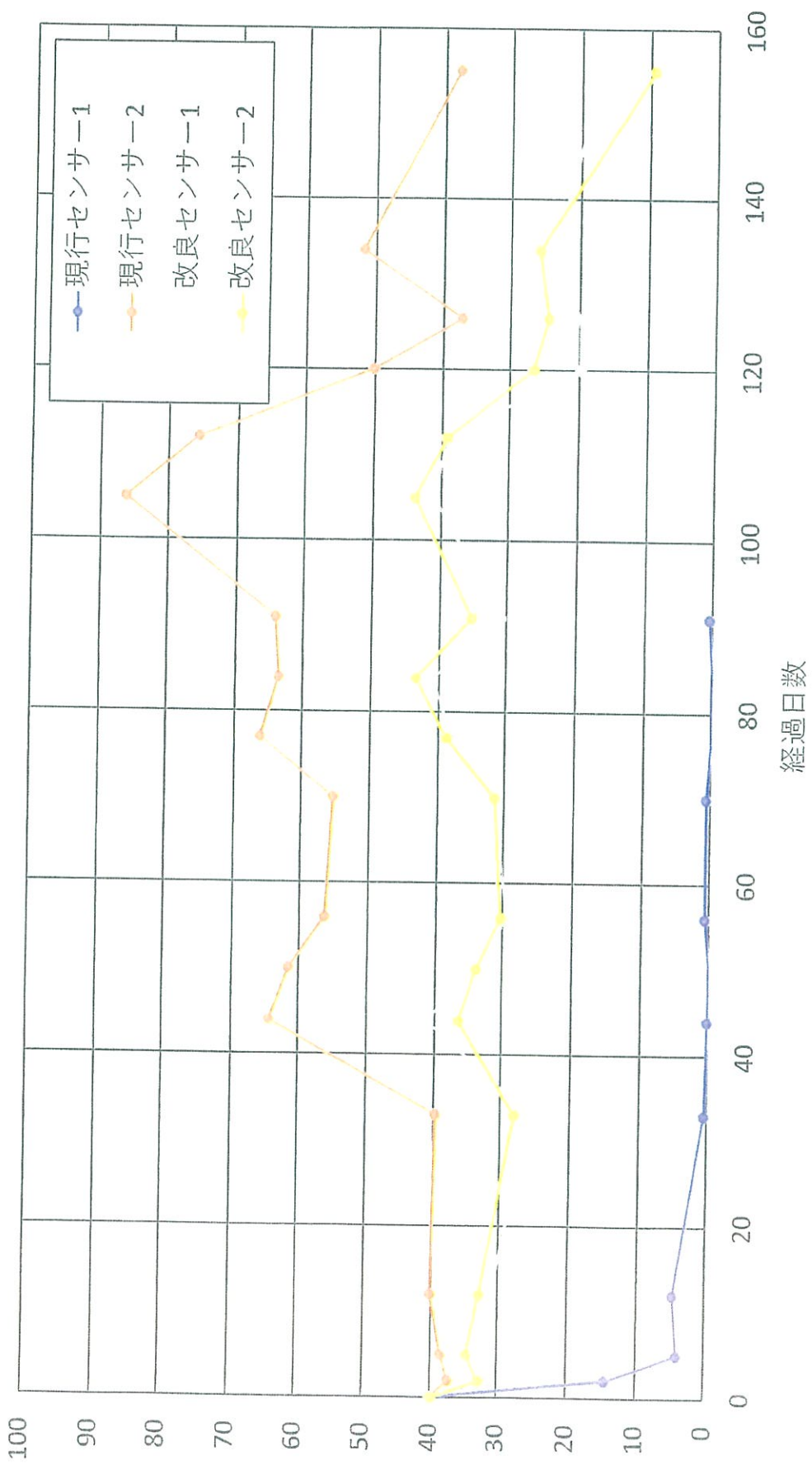


**ゼロ点沈み込み+スパン調整**

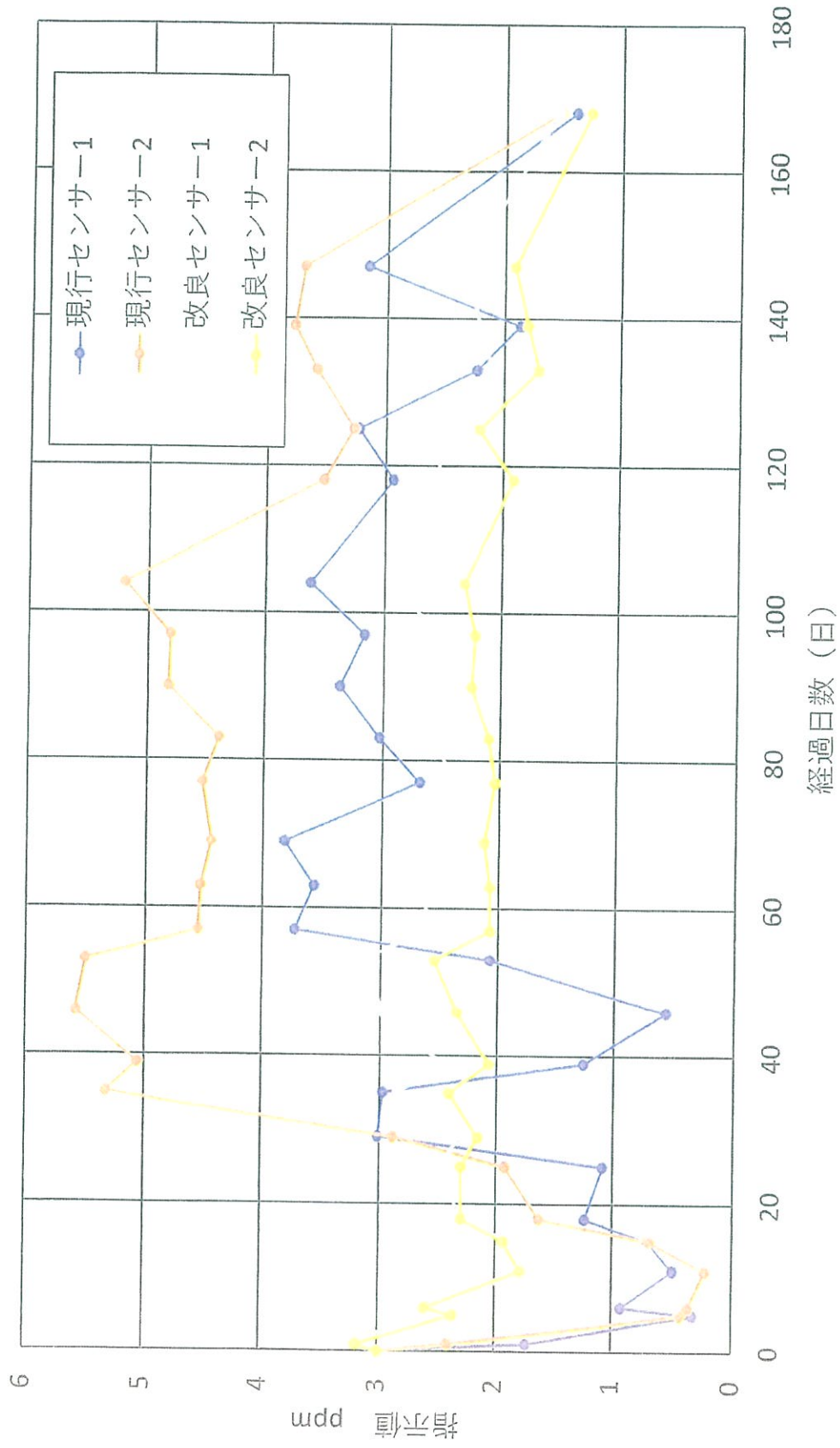




経過日数 (日)  
HClガスセンサーの指示値経時変化  
<負圧下 (-5 k P a) での試験>

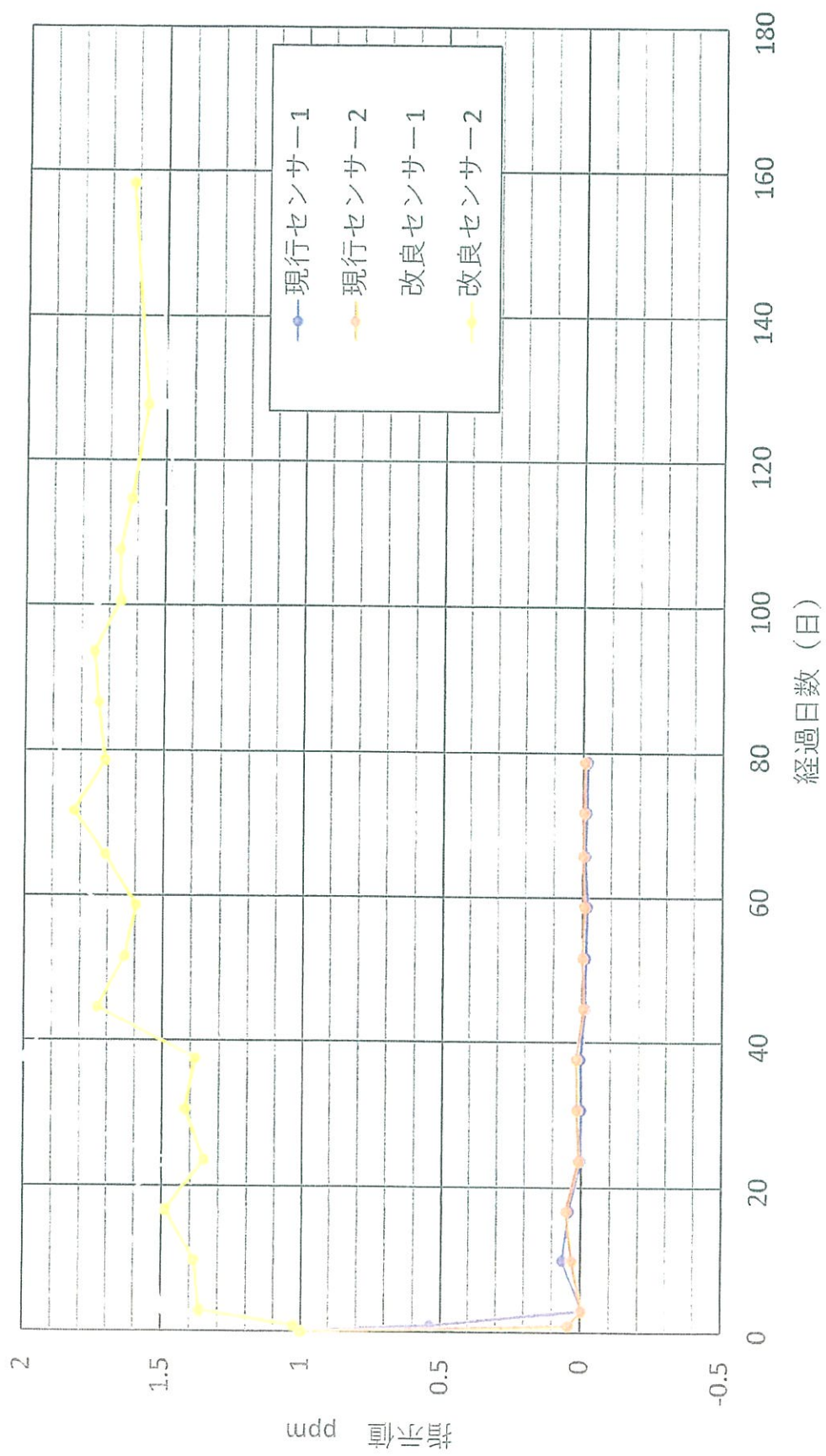


NH3ガスセンサーの指示値経時変化  
 <負圧下 (-5 kPa) での試験>



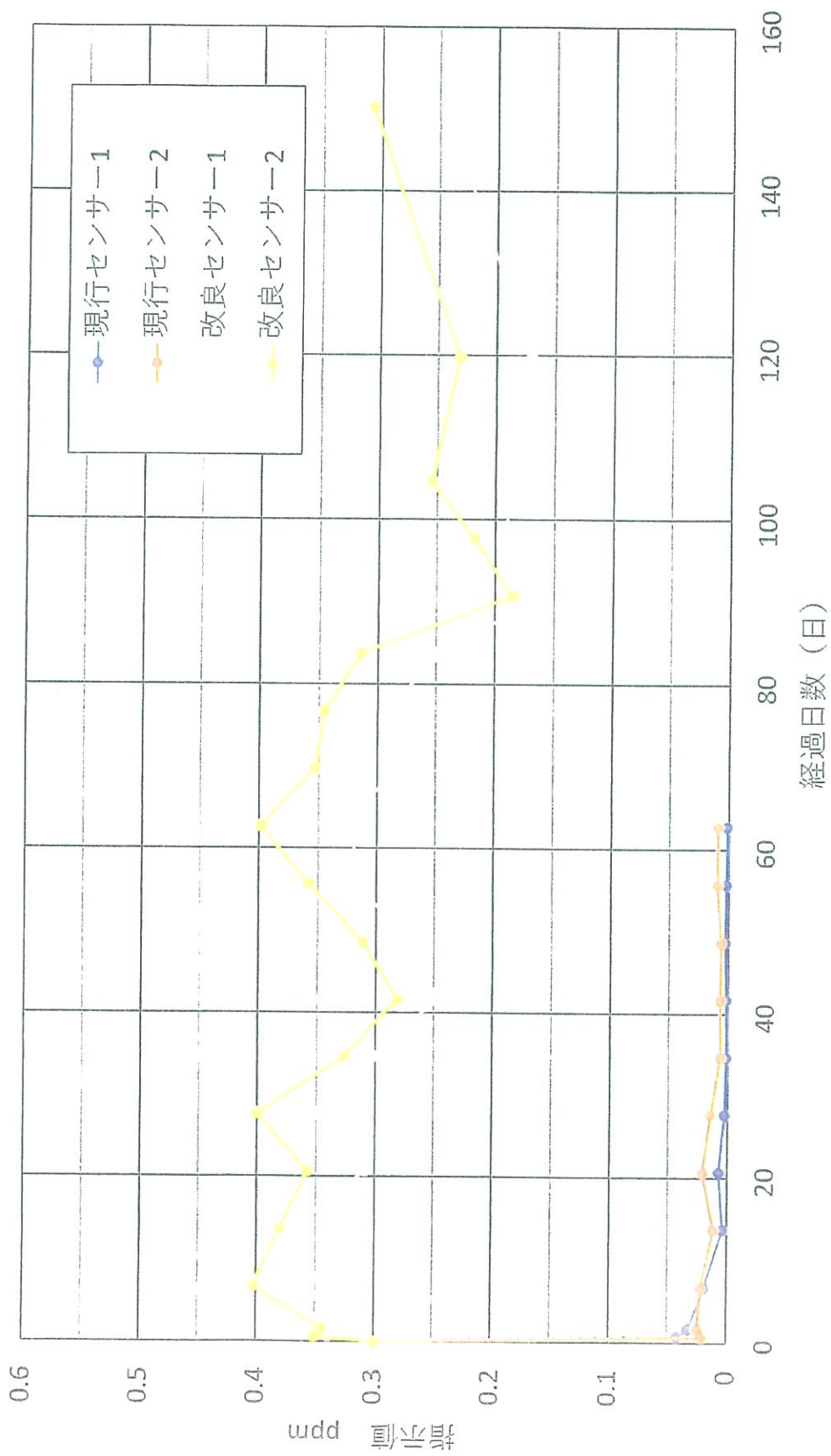
SO2ガスセンサーの指示値経時変化

<負圧下 (-5 kPa) での試験>

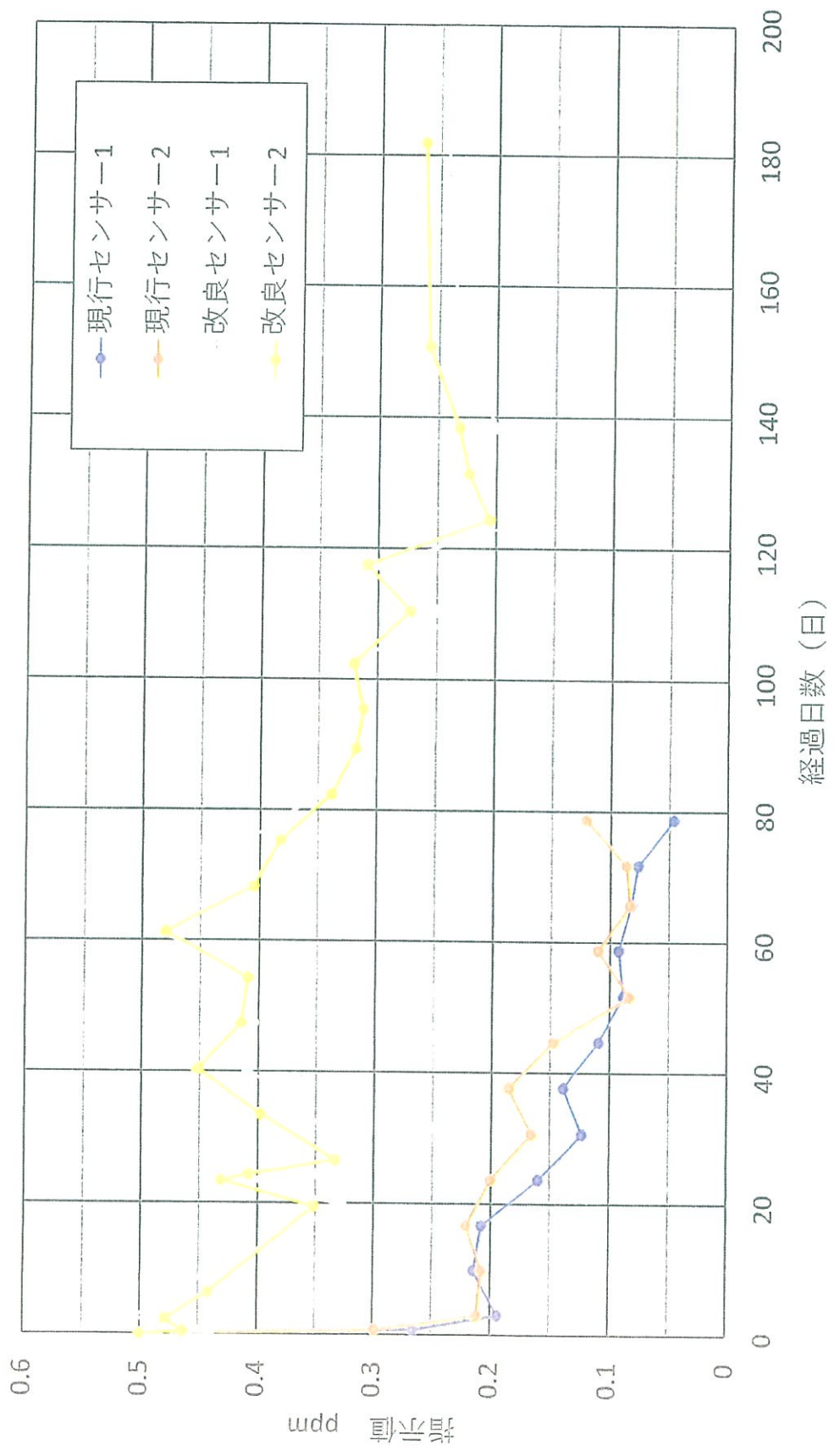


CO<sub>2</sub>ガスセンサーの指示値経時変化  
 <負圧下 (-5 kPa) での試験>





O3ガスセンサーの指示値経時変化  
 <負圧下 (-5 kPa) での試験>



PH3ガスセンサーの指示値経時変化  
 <負圧下 (-5 kPa) での試験>



2018年11月19日

第三者委員会での技術的事項に関する宿題への回答資料 (5) :  
従来品センサ / 出荷検査結果 vs 経時変化 (長期安定性)

主要な検知対象ガス用のセンサについて、出荷検査時特性と長期安定性との関係性を調べた。

## <試験方法>

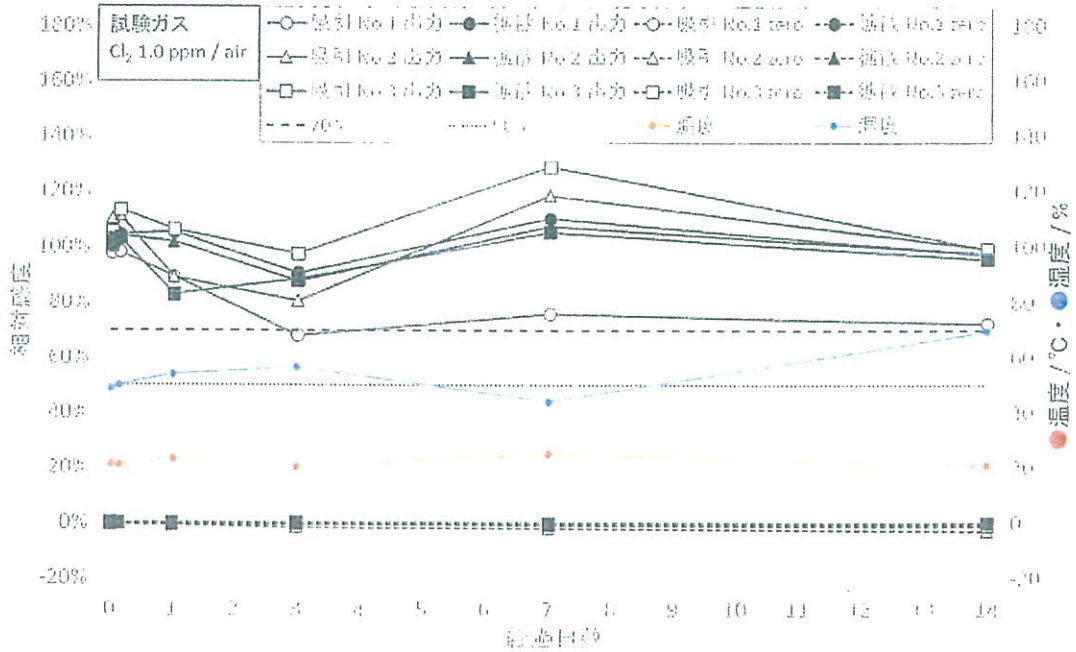
- センサ … 4種 (Cl<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>3</sub>、Hydride) × 各3個
- 検出器 … 2種 (吸引型、拡散型) × 各3台 × 各センサ分
- オーバーホールから1時間後ガス応答出力を基準とし、ゼロおよびスパン出力の経時変化を確認した

## <結果> … 2～5 ページ

- Cl<sub>2</sub> … ゼロ : 安定  
スパン : ほぼ良好  
\* 吸引No.3 から、上限 : 3 μA/ppm が妥当か
- HCl、NH<sub>3</sub> … ゼロ : 安定  
スパン : ほぼ良好
- Hydride … ゼロ : 問題ない程度で変動  
スパン : 吸引No.2・No.3 ⇒ 安定期も低め出力

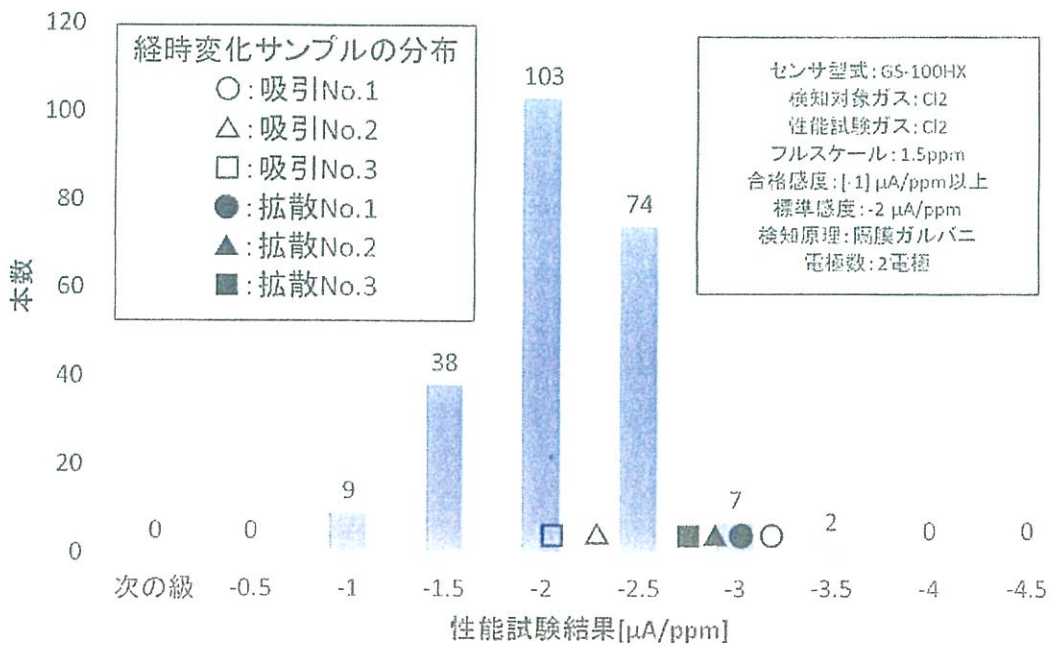
### 1. センサ出力の影響確認試験データ

出荷性能試験結果のバラツキが特性に影響を与えるか、経時変化を調査したデータを以下に示す。

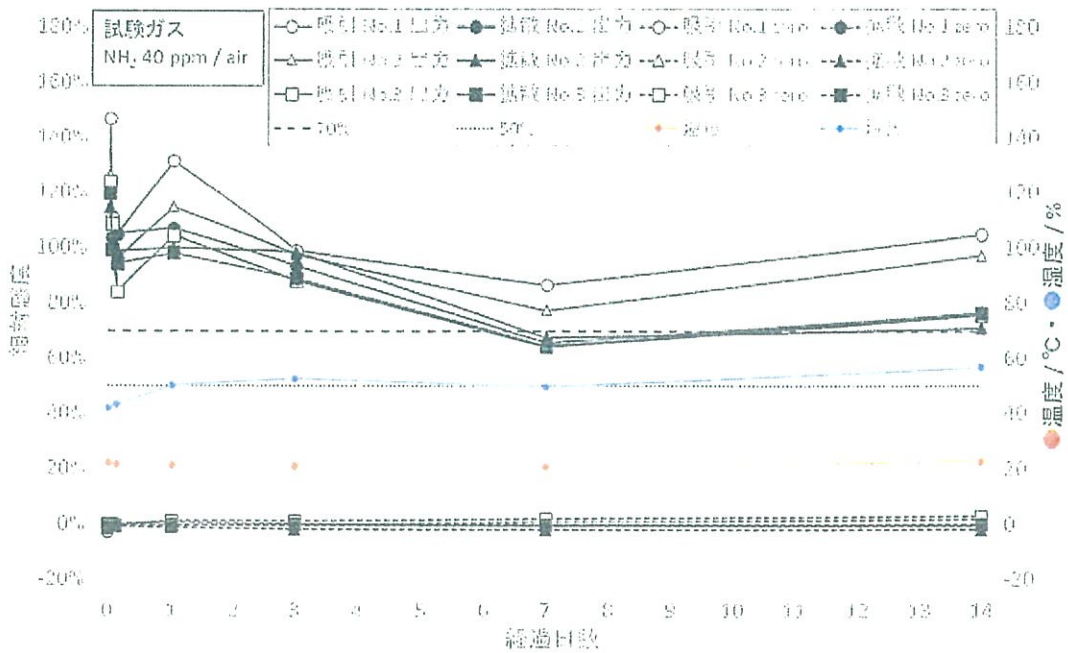


Cl<sub>2</sub>ガスセンサGS-100HX 単品経時変化(出荷時感度バラツキ比較)

### 出荷品性能試験結果のバラツキ GS-100

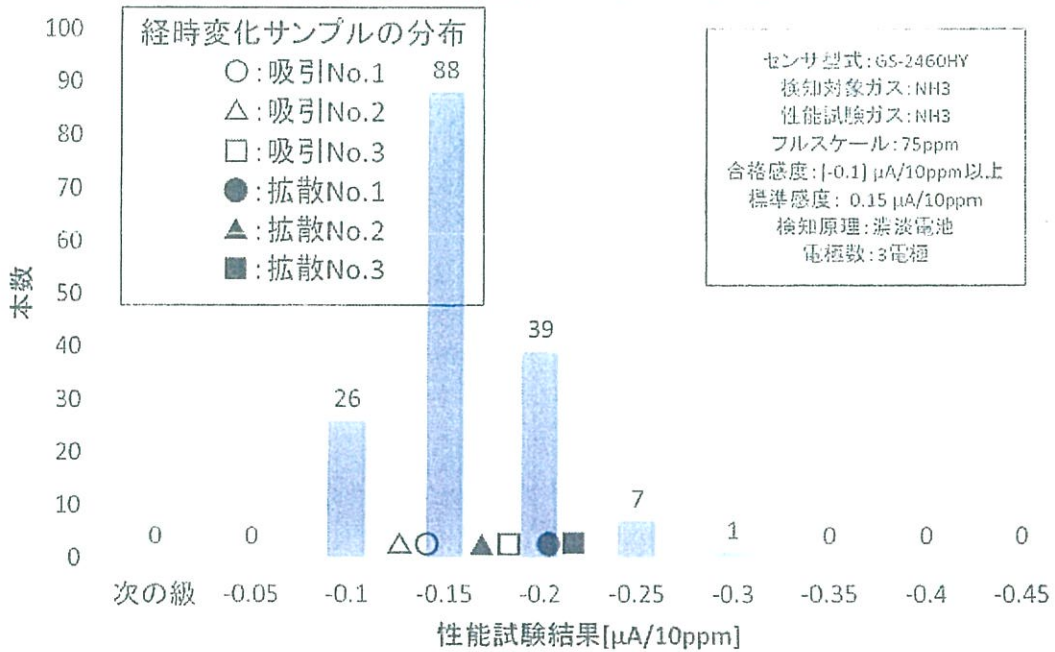




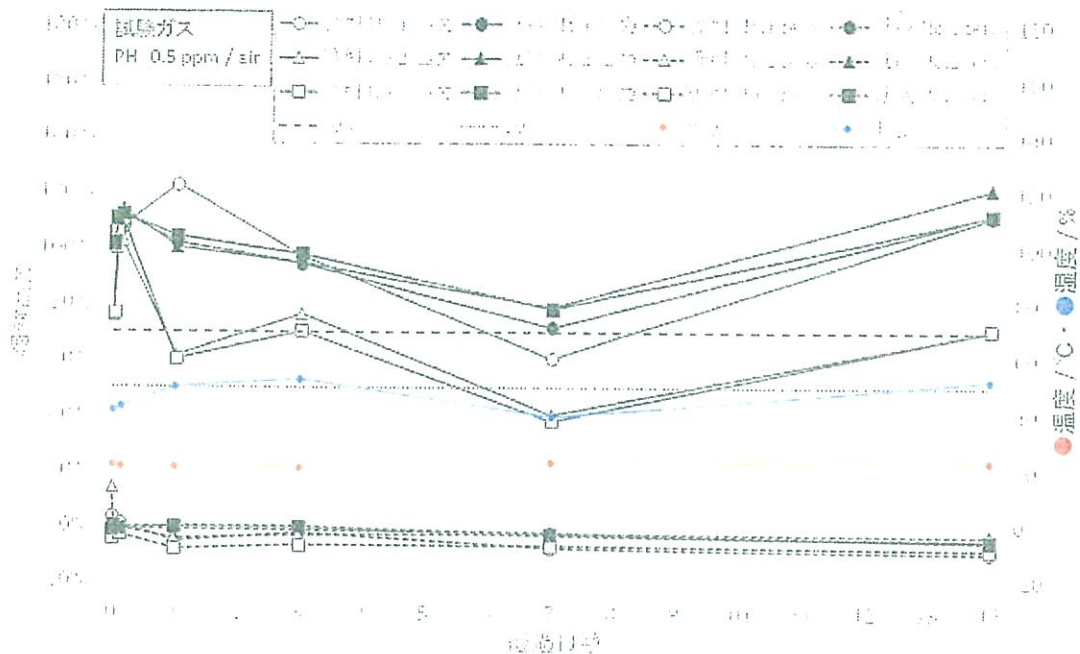


NH<sub>3</sub>ガスセンサ GS-2460HY 単品経時変化(出荷時感度バラツキ比較)

出荷品性能試験結果のバラツキ GS-2460

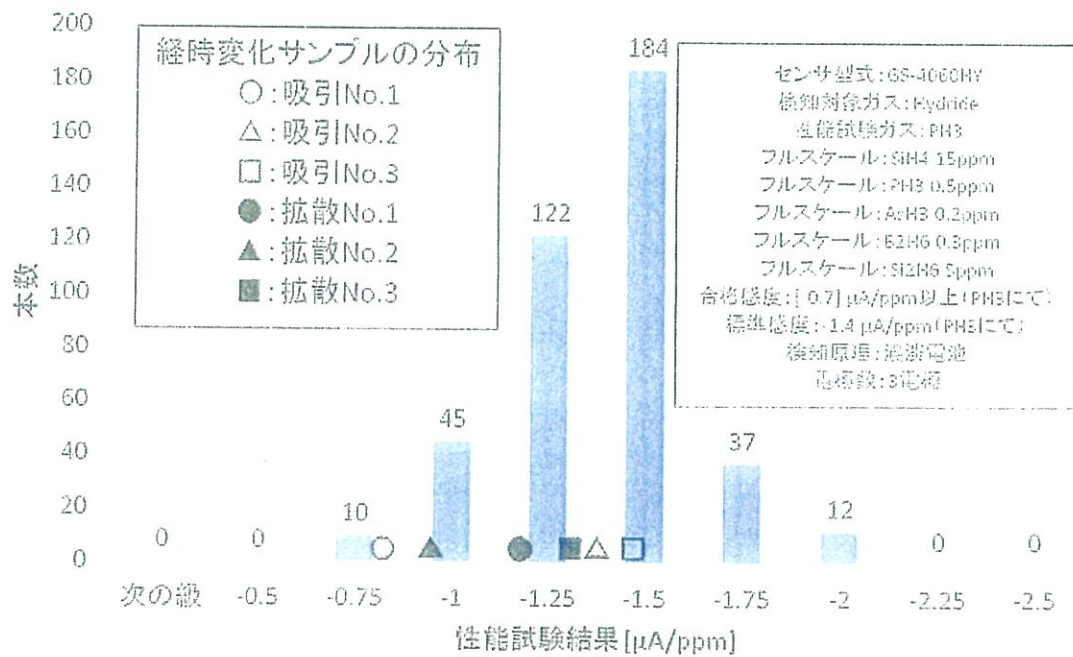






出荷前において定常状態に達したGS-4060Hの経時変化(出荷前試験結果)の分布

### 出荷品性能試験結果のバラツキ GS-4060



以上