

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

測定感度が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変換演算手段に対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正感度データを渡して前記測定感度を補正させる化学センサの校正装置において、

所定の時間間隔または随時に実施される校正により離散的に取得される前記校正感度データの過去の履歴情報に基づいて、将来の感度変化曲線を予測する感度変化曲線予測手段を備え、

前記感度変化曲線により連続的に求められる感度補正値を前記変換演算手段に渡すことを特徴とする化学センサの校正装置。

10

【請求項 2】

前記予測された感度変化曲線を、離散的に取得される前記校正感度データの最新値に一致させる感度変化曲線シフト手段を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の化学センサの校正装置。

【請求項 3】

測定感度並びにゼロ点が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変換演算手段に対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正ゼロ点データを渡して前記ゼロ点を補正させる化学センサの校正装置において、

所定の時間間隔または随時に実施される校正により離散的に取得される校正ゼロ点データの過去の履歴情報に基づいて、将来のゼロ点変化曲線を予測するゼロ点変化曲線予測手段を備え、

20

前記ゼロ点変化曲線により連続的に求められるゼロ点補正値を前記変換演算手段に渡すことを特徴とする化学センサの校正装置。

【請求項 4】

前記予測されたゼロ点変化曲線を、離散的に取得される前記校正ゼロ点データの最新値に一致させるゼロ点変化曲線シフト手段を備えることを特徴とする請求項 3 に記載の化学センサの校正装置。

【請求項 5】

前記化学センサは、pH 計、DO 計、塩素計のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の化学センサの校正装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、測定感度が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変換演算手段に対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正感度データを渡して前記測定感度を補正させる化学センサの校正装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

図 7 は、化学センサの校正装置の従来構成例を示す機能ブロック図である。以後の説明では、化学センサとしてガラス電極式の pH センサを例示する。測定装置 10 において、pH センサ 11 による測定液 12 の測定値 X は、変換演算手段 13 入力され、演算されて pH 値に変換される。

40

【0003】

pH センサの測定感度を a、ゼロ点を示すバイアス値を b としたとき、変換演算手段 13 の出力 pH は、 $pH = aX + b$ となる。しかしながら、pH センサの測定感度 a は、稼動時間と共に変化する。この感度変化を補うために、所定の時間間隔または随時に実施される pH センサ 11 の校正によって取得される校正感度 $a'(t)$ により、感度補正手段 13 a で補正演算した、 $pH = a'(t)X + b$ を出力させる処理を必要とする。バイアス値 b が時間と共に変動する場合にも校正を必要とするが、説明の簡単のため、ここでは固定定数として説明する。

50

【0004】

校正装置20は、pH値が既知の校正液22を備える。所定の時間間隔または随時にpHセンサ11によりこの校正液22を測定した測定値Xを、変換演算手段23に入力して得たpHの変換演算出力 $pH = a'(t)X + b$ を、校正感度抽出手段24に渡し、校正感度 $a'(t)$ を抽出する。この校正感度 $a'(t)$ が測定装置10の変換演算手段13に渡されて感度補正される。

【0005】

pHセンサ11の測定感度は時間と共に連続的に変化するが、所定の時間間隔または随時に実行される校正により取得される校正感度は、離散的データである。図8は、従来の化学センサの校正装置によって得られた感度曲線を示す特性図である。

10

【0006】

稼動開始時刻 t_1 での校正感度 a_1 より実際の感度変化曲線を点線F1で示す。時刻 t_2 、 t_3 で実施された校正により取得された校正感度を a_2 、 a_3 で示す。校正により得られた感度曲線を実線F2で示す。F2は、時刻 t_1 より t_2 までは、 t_1 で取得した校正感度 a_1 を維持し、時刻 t_2 より t_3 までは、 t_2 で取得した校正感度 a_2 を維持し、以下同様に校正毎にステップ変化する離散的なデータとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平5-164736号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来装置では、図8で明らかなように、実際の感度F1と、校正によって得られた感度F2は、校正が実施された時点では一致しているが、時間経過と共に偏差が生じ、この偏差は次の校正の直前で最大 Δa となる。

【0009】

このため、校正の間隔があいてしまうと、実際の感度に対し偏差が生じ、その結果pH測定値に誤差を生じる。従って、所定の測定精度を維持するためには頻繁に校正を実施する必要がある、メンテナンスが極めて煩雑となる。

30

【0010】

本発明の目的は、校正から次の校正までの期間中に時間経過と共に校正感度偏差が拡大することを抑制した化学センサの校正装置を実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

このような課題を達成するために、本発明は次の通りの構成になっている。

(1) 測定感度が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変換演算手段に対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正感度データを渡して前記測定感度を補正させる化学センサの校正装置において、

所定の時間間隔または随時に実施される校正により離散的に取得される前記校正感度データの過去の履歴情報に基づいて、将来の感度変化曲線を予測する感度変化曲線予測手段を備え、

40

前記感度変化曲線により連続的に求められる感度補正値を前記変換演算手段に渡すことを特徴とする化学センサの校正装置。

【0012】

(2) 前記予測された感度変化曲線を、離散的に取得される前記校正感度データの最新値に一致させる感度変化曲線シフト手段を備えることを特徴とする(1)に記載の化学センサの校正装置。

【0013】

(3) 測定感度並びにゼロ点が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変

50

換演算手段対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正ゼロ点データを渡して前記ゼロ点を補正させる化学センサの校正装置において、

所定の時間間隔または随時に実施される校正により離散的に取得される校正ゼロ点データの過去の履歴情報に基づいて、将来のゼロ点変化曲線を予測するゼロ点変化曲線予測手段を備え、前記ゼロ点変化曲線により連続的に求められるゼロ点補正値を前記変換演算手段に渡すことを特徴とする化学センサの校正装置。

【0014】

(4) 前記予測されたゼロ点変化曲線を、離散的に取得される前記校正ゼロ点データの最新値に一致させるゼロ点変化曲線シフト手段を備えることを特徴とする(3)に記載の化学センサの校正装置。

【0015】

(5) 前記化学センサは、pH計、DO計、塩素計のいずれかであることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の化学センサの校正装置。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、次のような効果を期待することができる。

(1) 離散的に取得される校正感度データ(または校正ゼロ点データ)の過去の履歴情報に基づいて、将来の感度変化曲線(またはゼロ点変化曲線)を予測し、この感度変化曲線に(またはゼロ点変化曲線)より連続的に求められる感度補正値(またはゼロ点補正値)を変換演算手段に渡すことにより、つぎの校正タイミングまで時間経過と共に偏差が拡大する従来手法の問題を解決することができる。

【0017】

(2) 感度変化曲線(またはゼロ点変化曲線)を、離散的に取得される前記校正感度データ(または校正ゼロ点データ)の最新値に一致させることにより、校正時点での偏差をゼロとする、従来手法と同一効果を実現することができる。

【0018】

(3) 偏差の拡大を効果的に抑制することができるので、校正の頻度を増加させないで測定精度を確保することができる。従って、校正を必要とする化学センサのメンテナンスが容易となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明を適用した化学センサの校正装置の一実施例を示す機能ブロック図である。

【図2】本発明の感度変化曲線を示す特性図である。

【図3】本発明を適用した化学センサの校正装置の他の実施例を示す機能ブロック図である。

【図4】本発明の感度変化曲線シフト手段による感度変化曲線を示す特性図である。

【図5】本発明の効果を検証するために収集した校正データを示す表である。

【図6】図5の校正データをグラフ化した特性図である。

【図7】化学センサの校正装置の従来構成例を示す機能ブロック図である。

【図8】従来の化学センサの校正装置によって得られた感度曲線を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下本発明を、図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明を適用した化学センサの校正装置の一実施例を示す機能ブロック図である。図7で説明した従来構成と同一要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0021】

図1において、従来構成に追加された本発明の特徴部は、校正装置20に新設される感度変化曲線予測手段25及び離散的に得られる過去の校正感度の履歴を保存する校正履歴保存手段26を設けた構成にある。

10

20

30

40

50

【0022】

測定装置10の演算変換手段13は、感度変化曲線予測手段25により予測される感度変化曲線より連続的に求められる感度補正值 $a''(t)$ を入力し、感度補正手段13aにより感度補正した、 $pH = a''(t) \times b$ を演算して出力する。

【0023】

感度変化曲線予測手段25は、校正履歴保存手段26のデータを読み出し、校正実施日とその時点での感度の履歴データから、平均的な時間経過対感度変化近似曲線である感度変化曲線を導く。この感度変化曲線は、実際の感度変化により近い曲線を導くことが目的である。従って、この曲線は直線であっても次数の多い多次曲線であってもかまわない。

【0024】

近似曲線を導くにあたり、その手法は、直近の2回の校正データを用いて直線近似を行う、あるいは直近の3個以上の校正データにより最小二乗近似法を用いて直線近似を行う等、演算の手法はいくつか考えられるが、特定の演算手法に限定されるものではない。

【0025】

図2は、本発明の感度変化曲線を示す特性図である。実際の感度変化曲線F1及び校正によって得られた感度曲線F2は、従来手法による特性を説明した図8に示すF1、F2と同一である。

【0026】

図2において、本発明によって予測される感度変化曲線は、太線の実線で示すF3である。この感度変化曲線F3は、時刻 t_2 で得られる校正感度 a_2 と時刻 t_3 で得られる校正感度 a_2 を結んだ直線で近似されている。

【0027】

予測される感度変化曲線F3と実際の感度変化曲線F1は極めて近接しているので、次の校正タイミング前の時刻 t_4 で発生する感度偏差 $\Delta a'$ は、従来手法で発生する最大偏差 Δa よりも小さくすることができる。

【0028】

校正毎に補正演算を行う従来手法では、校正直後には感度偏差がほぼゼロになるのに対し、本発明の手法を用いて平均的な値を算出すると、校正直後については、必ずしも偏差がゼロになるとは限らない。そこで、最小二乗近似法を用いた場合においても、最新の校正点を通るような演算を行うことが望ましい。

【0029】

図3は、本発明を適用した化学センサの校正装置の他の実施例を示す機能ブロック図である。図1に示した本発明構成に更に追加された特徴部は、感度変化曲線シフト手段27を設けた構成にある。

【0030】

感度変化曲線シフト手段27は、感度変化曲線予測手段25により得られる感度変化曲線を、離散的に取得される校正感度データの最新値に一致させる。この機能により、校正直後に感度偏差がほぼゼロになる従来手法と同一効果が得られる。

【0031】

図4は、本発明の感度変化曲線シフト手段26による感度変化曲線を示す特性図である。実際の感度変化曲線F1及び校正によって得られた感度曲線F2は、従来手法による特性を説明した図8に示すF1、F2と同一である。本発明によって予測される感度変化曲線F3を、太線の点線で示す。

【0032】

感度変化曲線シフト手段27により、感度変化曲線F3をシフトさせ、校正データの最新値 a_3 に一致させた感度変化曲線を太線の実線F3'で示す。このシフト効果により、校正直後の偏差は強制的にゼロに規制され、次の校正までに感度変化曲線F3'から読み出される校正感度 $a''(t)$ の感度偏差は、図2示した感度偏差 $\Delta a'$ より小さくすることができる。

【0033】

このように、図3の実施例によれば、連続的に実際の感度曲線に近似させつつ、校正の度に離散的にも近似させることで、より感度偏差を小さくすることができ、従来手法で発生する最大偏差を数分の一に小さくすることが可能である。

【0034】

図5は、本発明の効果を検証するために収集した校正データを示す表である。図6は、図5の校正データをグラフ化した特性図である。120日の使用期間で、30日毎に5回の校正を実施した場合の、離散的な校正スロープ、本発明の予測スロープ、4pHの液体の従来手法による測定値及び本発明手法の測定値、従来手法と本発明手法によるpH偏差値を示す。

【0035】

この表に示すデータで明らかなように、本発明手法の4pH測定値は、不変である。このデータは、感度の予測を行うことにより、偏差を小さくする効果を端的に表したものである。一方、通常の校正を行って得られたスロープは、校正を行う直前に測定誤差が最大となり、119日経過時点での最大誤差は、0.18pHに達する。

【0036】

以上説明した図1、図3の実施例では、化学センサとしてpHセンサに本発明を適用した場合の校正装置を示したが、化学センサとしてはDO計、酸素計等、稼動時間の経過と共に測定感度が連続的に変化するセンサに有効に適用することができる。

【0037】

更に、図1、図3の実施例では、説明の簡単のため、ゼロ点は変動しないものとして説明したが、pHセンサのように測定感度並びにゼロ点が時間経過と共に変化する化学センサの測定値を入力する変換演算手段に対して、所定の時間間隔または随時に実施される校正により取得される校正ゼロ点データを渡してゼロ点を補正させる必要がある。

【0038】

図1、図3で示した感度補正手法と同じ手法を用い、所定の時間間隔または随時に実施される校正により離散的に取得される校正ゼロ点データの過去の履歴情報に基づいて、将来のゼロ点変化曲線を予測するゼロ点変化曲線予測手段を備え、ゼロ点変化曲線により連続的に求められるゼロ点補正值を変換演算手段13に渡す化学センサの校正装置を実現することができる。

【0039】

更に、予測されたゼロ点変化曲線を、離散的に取得される校正ゼロ点データの最新値に一致させる、ゼロ点変化曲線シフト手段を備える化学センサの校正装置を実現することができる。

【符号の説明】

【0040】

- 10 測定装置
- 11 pHセンサ
- 12 測定液
- 13 変換演算手段
- 20 校正装置
- 22 校正液
- 23 変換演算手段
- 24 校正感度抽出手段
- 25 感度変化曲線予測手段
- 26 校正履歴保存手段

10

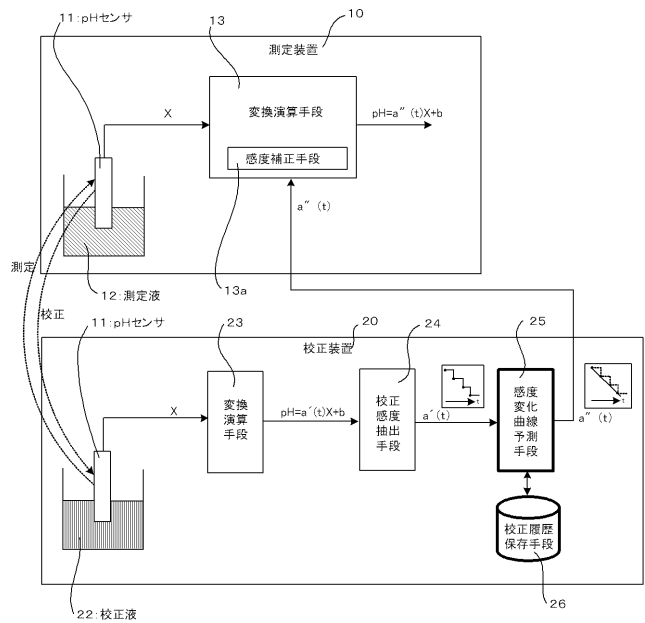
20

30

40

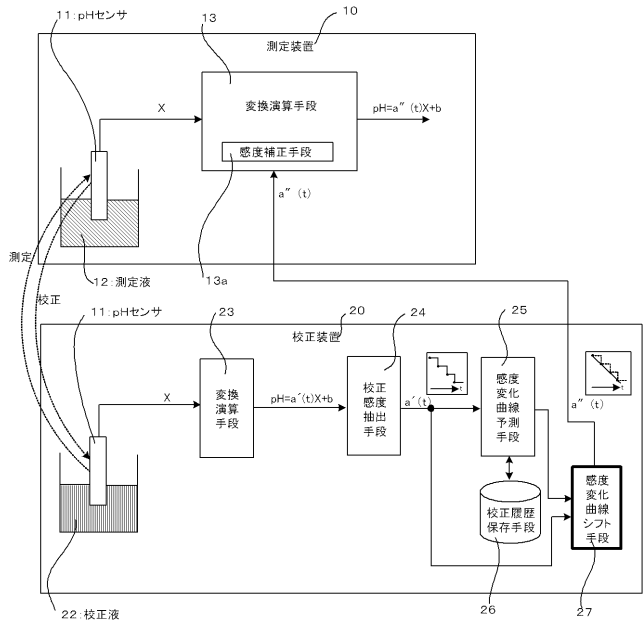
【図 1】

図1



【図 3】

図3

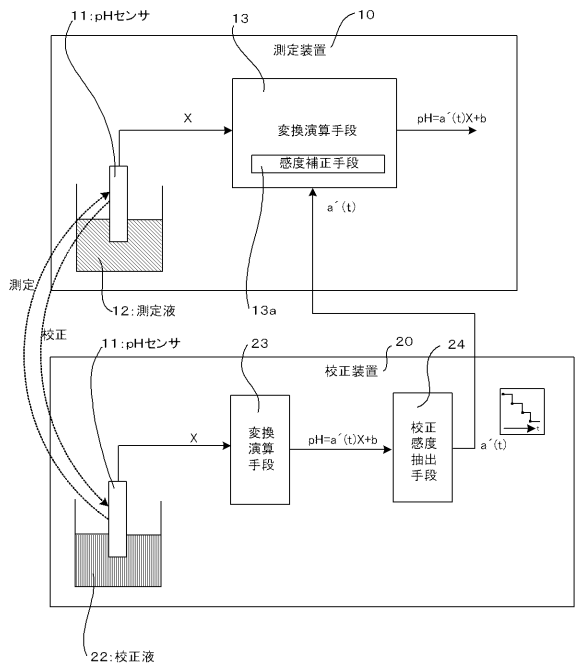


【図 5】

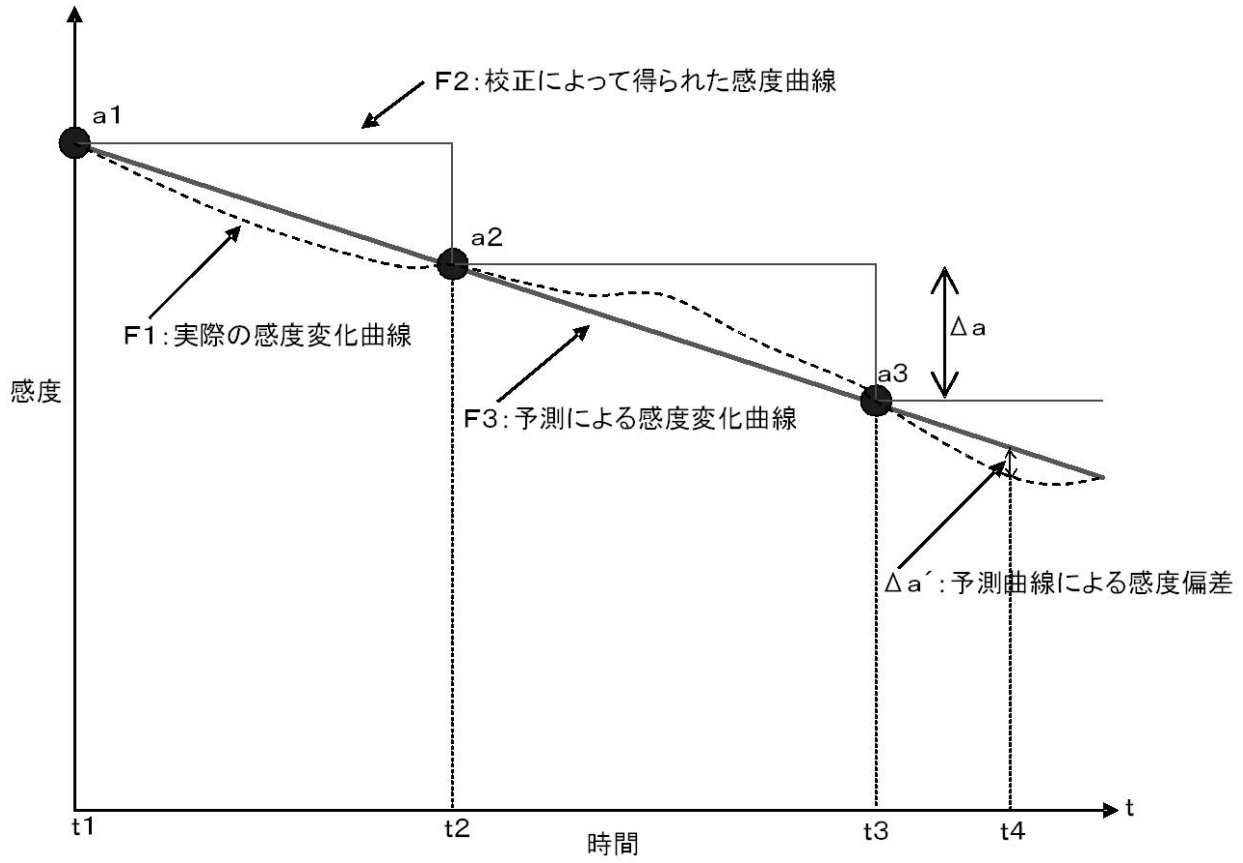
校正回数	時間[日]	校正スロープ	予測スロープ	4pH	予測4pH	pH偏差
1	0	100	100	4	4	0
	29	100	95.166667	3.84763573	4	-0.1523643
2	30	95	95	4	4	0
	59	95	90.166667	3.83918669	4	-0.1608133
3	60	90	90	4	4	0
	89	90	85.166667	3.8297456	4	-0.1702544
4	90	85	85	4	4	0
	119	85	80.166667	3.81912682	4	-0.1808732
5	120	80	80	4	4	0

【図 7】

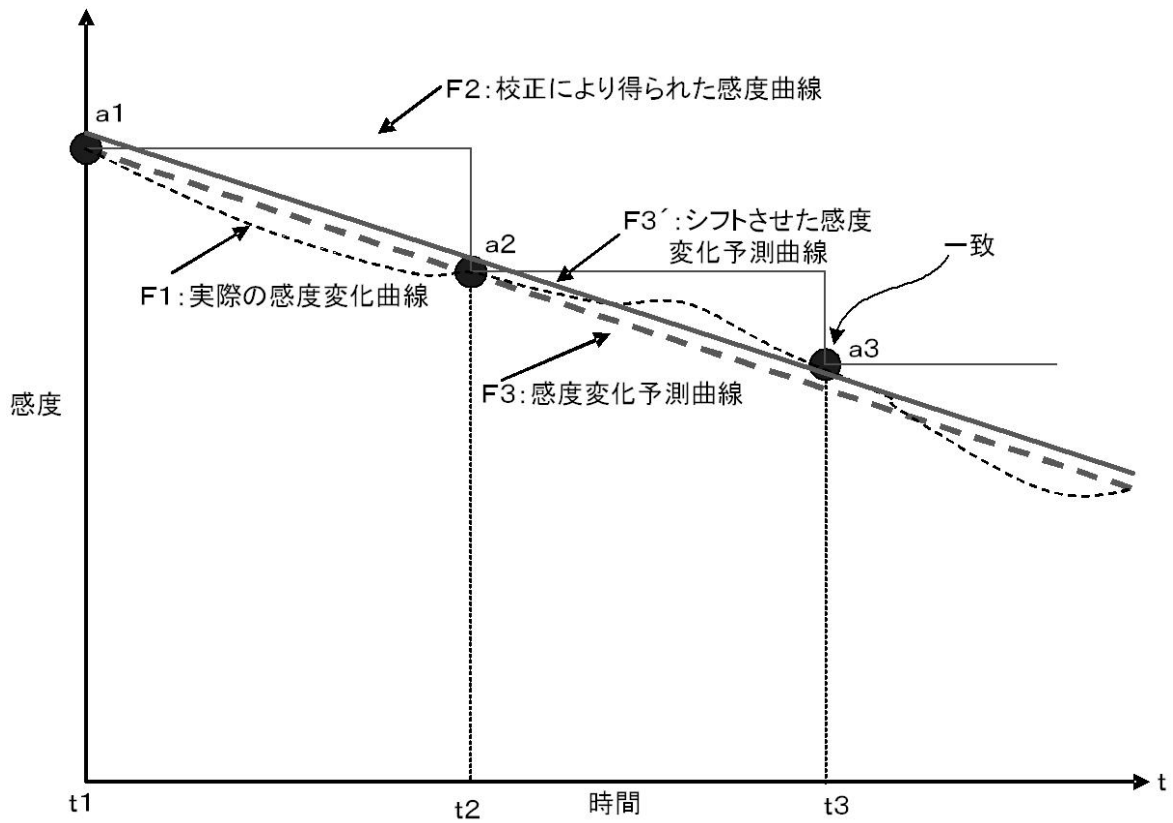
図7



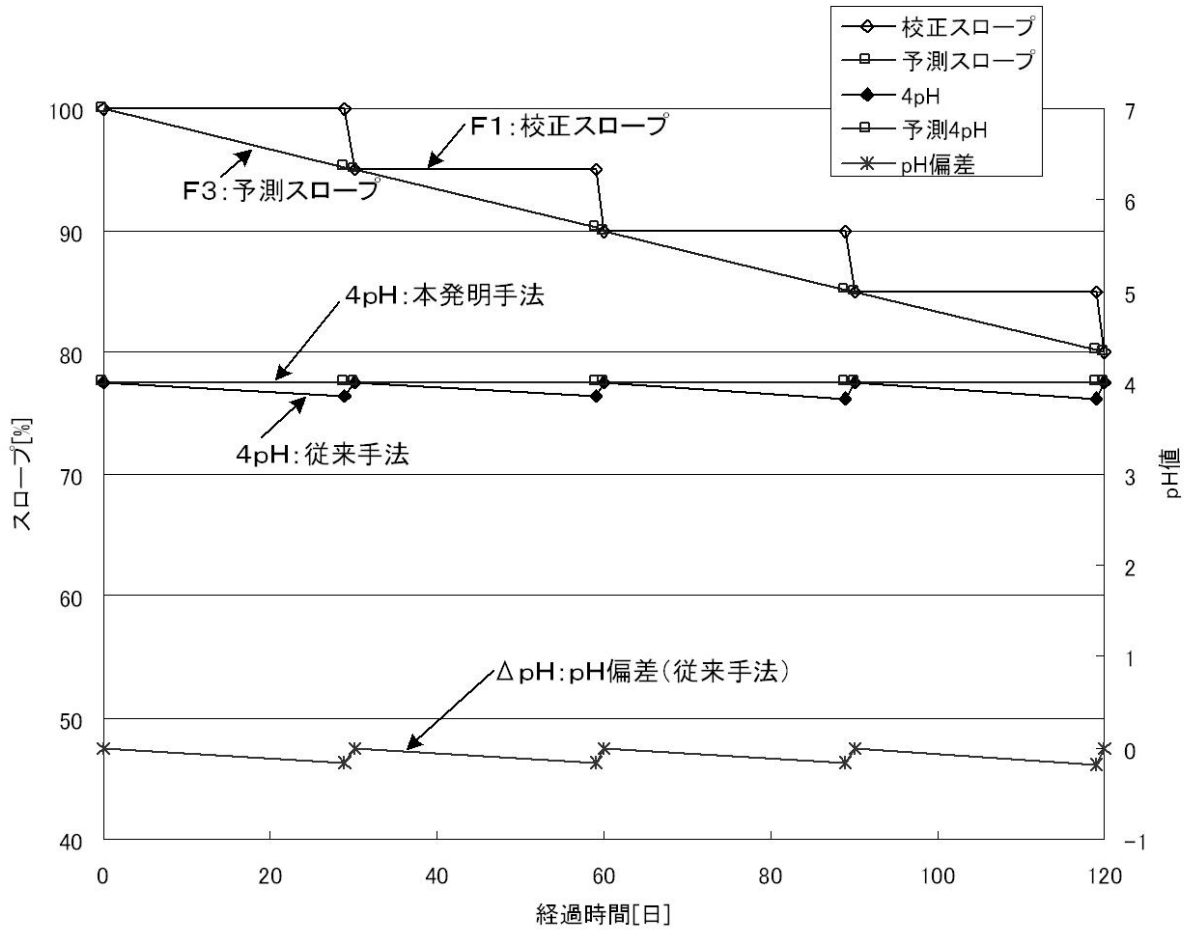
【図 2】



【図 4】



【図 6】



【図 8】

