

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月12日(12.01.2023)

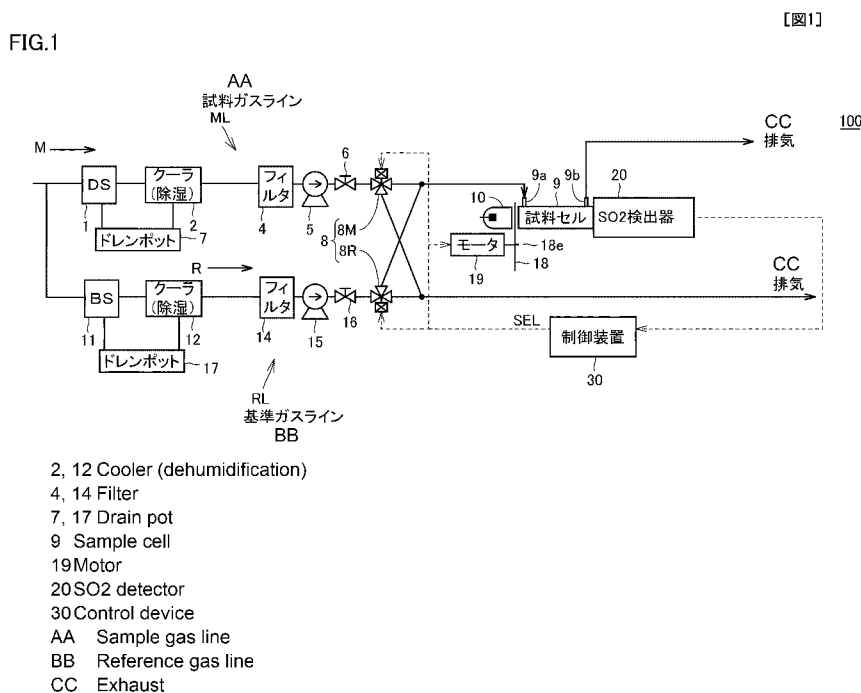


(10) 国際公開番号
WO 2023/282282 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/3504 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026807
- (22) 国際出願日: 2022年7月6日(06.07.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-114191 2021年7月9日(09.07.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 荒谷 克彦 (ARAYA, Katsuhiko); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: GAS MEASUREMENT DEVICE

(54) 発明の名称: ガス測定装置



(57) Abstract: A gas measurement device (100) comprises: a sample gas line (ML) for dehumidifying a sample gas (M); a reference gas line (RL) for generating a reference gas (R) obtained by dehumidifying the sample gas after removing a gas component to be analyzed from the sample gas; a first switching part (8) for selectively supplying, to a sample cell (9), the gas passed through the reference gas line (RL) and the gas passed through the sample gas line (ML); a light source (10) for radiating light to the sample cell (9); and a detector (20) for detecting



WO 2023/282282 A1

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the intensity of light that has been radiated from the light source (10) to the sample cell (9) and transmitted through the sample cell (9). The gas component to be analyzed includes SO₂ gas. The reference gas line (RL) includes a bubbling separator (11) for bubbling the sample gas (M) through water and removing SO₂ gas from the sample gas (M), and a dehumidifying device (12) for dehumidifying the gas that has passed through the bubbling separator (11).

(57) 要約：ガス測定装置（100）は、試料ガス（M）を除湿する試料ガスライン（ML）と、試料ガスから分析対象のガス成分を除去した後除湿した基準ガス（R）を生成する基準ガスライン（RL）と、基準ガスライン（RL）を通過したガスと、試料ガスライン（ML）を通過したガスとを選択的に試料セル（9）に供給する第1切換部（8）と、試料セル（9）に光を照射する光源（10）と、光源（10）から試料セル（9）に照射された光が試料セル（9）を透過した光強度を検出する検出部（20）とを備える。分析対象のガス成分は、SO₂ガスを含む。基準ガスライン（RL）は、試料ガス（M）を水によってバブリングさせ、試料ガス（M）からSO₂ガスを除去するバブリングセパレータ（11）と、バブリングセパレータ（11）を通過したガスを除湿する除湿装置（12）とを含む。

明 細 書

発明の名称：ガス測定装置

技術分野

[0001] 本開示は、ガス測定装置に関する。

背景技術

[0002] 特開平9-49797号公報（特許文献1）には、試料ガスと基準ガスを切り替えてガス成分の濃度を測定する赤外線ガス分析計が開示されている。この赤外線ガス分析計では、三方弁が切換えられ、試料ガスと基準ガスとが所定周期で交互にセル内に供給される。これに並行して、モータによってセクタが回転され、光源からの赤外光がセル内に断続的に照射される。これにより、検出器は、試料ガスまたは基準ガスを透過した赤外光を交互に検出し、基準ガスの検出出力と試料ガスの検出出力の出力比によってガス成分の分析が可能となる。また、実開昭59-29748号公報（特許文献2）には、2つのセルを用いる2光路式ガス分析計が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9-49797号公報
特許文献2：実開昭59-29748号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 赤外線ガス分析計では、測定対象ガス成分と赤外線吸収帯が重なるガス成分（以下、干渉成分という）が試料ガスに含まれると測定誤差が生じる。たとえば、燃焼排ガス中の二酸化硫黄（ SO_2 ）を測定する場合は、干渉成分としてHCおよび CO_2 が燃焼排ガス中に存在する。

[0005] 特開平9-49797号公報（特許文献1）に開示されている赤外線ガス分析計では、基準ガスとして、測定対象ガス成分である SO_2 が含まれない大気を使用できる。しかしながら、当該文献には記載されていないが、大気中

には SO_2 測定の干渉成分である HC および CO_2 がほとんど含まれないため、試料ガスと基準ガスの赤外線吸収の差分の出力は、干渉成分の影響によって測定誤差が生じる可能性がある。

[0006] これに対して、干渉成分の濃度を別途連続で測定し、測定結果を用いてリアルタイムで干渉成分の影響による誤差を補正する方法もある。しかし、この方法は、事前に試料ガス中の干渉成分の種類とその大まかな濃度が分かっているといないと使えないことに加え、並行して干渉成分の濃度を検出する構成が必要となり、コストが高くなる。

[0007] さらに、透過波長帯を絞る多層膜の光学フィルタや、干渉ガスを高濃度で充填したセルを光路に設置する干渉対策方法も考えられる。この方法は、ある程度の干渉低減効果はあるものの、十分とは言えない場合も多く、いくらか干渉誤差が残る。また、こういった光学フィルタを光路に入れることで、光が減衰するので測定精度が悪くなる。

[0008] 本開示は、開発コストを抑えつつ、 SO_2 の検出精度を向上させることができるガス測定装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示は、試料ガス中の分析対象のガス成分を測定するガス測定装置に関する。ガス測定装置は、試料ガスを除湿する試料ガスラインと、試料ガスから分析対象のガス成分を除去した後に除湿した基準ガスを生成する基準ガスラインと、試料セルと、基準ガスラインを通過したガスと、試料ガスラインを通過したガスとを選択的に試料セルに供給する第1切換部と、試料セルに光を照射する光源と、光源から試料セルに照射された光が試料セルを透過した光強度を検出する検出部とを備える。分析対象のガス成分は、 SO_2 ガスを含む。基準ガスラインは、試料ガスを水によってバブリングさせ、試料ガスから SO_2 ガスを除去するバブリングセパレータと、バブリングセパレータを通過したガスを除湿する除湿装置とを含む。

発明の効果

[0010] 本開示におけるガス測定装置は、分析対象のガスが水溶性であり、干渉成

分ガスが非水溶性である場合に、試料ガスから分析対象のガスをバブリングセパレータで除去して基準ガスとする。このため、基準ガス中にも同じ濃度の干渉成分ガスが存在するので、干渉成分ガスの影響をキャンセルすることができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施の形態1のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。
[図2]検討例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。
[図3]実施の形態1の変形例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。
[図4]実施の形態2のガス測定装置の全体の構成を概略的に示す図である。
[図5]検出器の信号の読み取りについて説明するための図である。
[図6]実施の形態2の変形例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰り返さない。

[0013] [実施の形態1]

図1は、実施の形態1のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。図2は、検討例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。図1のガス測定装置100は、図2のガス測定装置500と基準ガスラインRLの構成が異なる。以下、図2と対比しながら図1の構成について説明する。

- [0014] 図1に示すガス測定装置100は、試料ガスラインMLと、基準ガスラインRLと、切換部8と、試料セル9とを備える。

- [0015] 試料ガスラインMLには、試料ガスMが導入される。試料ガスラインMLは、自然冷却によって生じるドレン水を分離するドレンセパレータ1と、試料ガスを冷却することによって除湿するクーラ2と、ドレンセパレータ1およびクーラ2で分離されるドレン水を收容するドレンポット7とを備える。

- [0016] 試料ガスラインMLは、さらに、試料ガスMが通過するフィルタ4と、試料ガスMを送出するポンプ5と、試料ガスMの流量を調整するニードル弁6

とを含む。

[0017] 以上の試料ガスラインMLについては、図2の検討例と図1の実施の形態1では同じ構成となっている。

[0018] 図2の検討例では、基準ガスラインRLには大気が導入される。一方、実施の形態1では、基準ガスラインRLにも、試料ガスMが導入される。図1に示す基準ガスラインRLは、自然冷却によって生じるドレン水によって、試料ガスMをバブリングするバブリングセパレータ11と、バブリングセパレータ11通過後の試料ガス（基準ガスR）を冷却することによって除湿するクーラ12と、バブリングセパレータ11およびクーラ12で分離されるドレン水を收容するドレンポット17とを備える。バブリングセパレータ11によって、試料ガスM中の水溶性のガス成分は除去される。

[0019] 基準ガスラインRLは、さらに、基準ガスRが通過するフィルタ14と、基準ガスRを送出するポンプ15と、基準ガスRの流量を調整するニードル弁16とを含む。

[0020] 上記の通り、本実施の形態では、基準ガスRとして、試料ガスMを水バブリングして水溶性のSO₂を除去したガスを使用する。水バブリングには、バブリングセパレータ11などを使用する。工場、焼却場などの燃焼排ガスが試料ガスMである場合は、試料ガスM自身の水分で水バブリングできるので、バブリングセパレータ11には、別途の水の供給は必要ない。ただし、バブリングセパレータ11に水を補給するようにしてもよく、クーラ2または12からのドレン水をバブリングセパレータ11に補給しても良い。

[0021] 以下に説明する切換部8および試料セル9については、図1と図2では共通である。

切換部8は、試料ガスラインMLに配置された三方弁8Mと、基準ガスラインRLに配置された三方弁8Rとを含む。三方弁8M、8Rは、選択信号SELによって、基準ガスラインRLと試料ガスラインMLのいずれか一方を通過したガスを試料セル9に送り、他方を通過したガスを排気するように流路を構成する。

- [0022] ガス測定装置100は、モータ19と、セクタ18と、光源10と、SO₂検出器20と、制御装置30とをさらに備える。
- [0023] 試料セル9は、ガス導入口9aとガス排出口9bを有する。切換部8を介して試料ガスMまたは基準ガスRがガス導入口9aから試料セル9内に供給され、ガス排出口9bから排出される。試料セル9の一端には赤外光を発する光源10が、また、試料セル9の他端には、試料セル9を透過した赤外光を検出するためのSO₂検出器20が配設されている。
- [0024] 光源10と試料セル9端部との間には赤外光を断続するためのセクタ18が設けられている。このセクタ18は、遮光部と透光部とを有する。セクタ回転軸18eを中心としてセクタ18が回転するよう構成される。透光部が試料セル9上にある場合に赤外光が試料セル9内に照射され、遮光部が試料セル9上にある場合に試料セル9内への赤外光の照射が遮断される。制御装置30は、モータ19を介してセクタ18の回転位置制御を行ない、また、選択信号SELによって切換部8の駆動制御を行なう。
- [0025] SO₂は、赤外域での特有の波長の光(SO₂: 7.4 μm)を吸収する。したがって、この波長にのみ感応するSO₂検出器20によって、測定ガス中を通過した後の赤外吸収を測定すれば、SO₂の濃度が測定できる。
- [0026] SO₂検出器20の内部には、試料ガス中の検出対象ガスが封入されており、内部の圧力変化によって検出対象ガス固有の周波数の赤外光強度を検出する。そして、SO₂検出器20の検出出力を受ける制御装置30は、所定の信号処理を行ない、試料ガス中の測定ガス濃度を示す濃度値を算出する。
- [0027] 図2に示した比較例のガス測定装置500のような構成とすると、基準ガスR中には干渉成分であるHCおよびCO₂が含まれておらず、試料ガスM中には干渉成分が含まれている。HCは、C-H結合の吸収波長帯7.2 μmがSO₂の吸収波長帯7.4 μmと近接している。したがって、HCの影響でSO₂濃度の測定に誤差が生じる。一方、CO₂の吸収波長帯4.3 μmはSO₂の吸収波長帯7.4 μmとは離れているが、試料ガス中のCO₂の濃度は一般にSO₂の濃度よりも著しく大きいので、わずかな吸収波長帯の重なりで

あっても、干渉成分として影響するので SO_2 濃度の測定に誤差が生じる。

[0028] これに対し、図1に示した実施の形態1のガス測定装置100によれば、水への溶解度が小さいHCおよび CO_2 などの干渉成分は、水バブリングでほとんど除去されず、基準ガスRに含まれる。したがって、試料ガスMと基準ガスRの赤外線吸収の差分では、干渉成分の影響がキャンセルされる。このため、干渉成分の影響を受けずに SO_2 の濃度が測定できる。実施の形態1によれば、干渉成分やその濃度が未知の場合でも干渉成分の影響を、従来技術に比べて安価にかつ精度よく除去できる。

[0029] [実施の形態1の変形例]

実施の形態1では、試料セルに試料ガスと基準ガスとを交互に導入する構成のガス測定装置を示したが、同様な基準ガスラインを試料セルと基準セルの2セルを用いるガス測定装置に適用しても良い。

[0030] 図3は、実施の形態1の変形例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。図3に示すガス測定装置100Aは、図1に示したガス測定装置100の構成において、切換部8に代えて基準セル59を備える。他の部分のガス測定装置100Aの構成は、図1に示したガス測定装置100の構成と同様であるので説明は繰り返さない。

[0031] 試料ガスラインMLを通過した試料ガスは、そのまま試料セル9に導入される。基準セル59は、ガス導入口59aとガス排出口59bを有する。基準ガスラインRLを通過した基準ガスは、基準セル59のガス導入口59aから基準セル59に導入され、その後、ガス排出口59bから排気される。 SO_2 検出器20は、試料セル9を透過した赤外光強度と基準セル59を透過した赤外光強度の差を検出する。

[0032] このように、試料セルと基準セルの2セルを用いるガス測定装置であっても、同様に干渉成分の影響を除去できる。

[0033] [実施の形態2]

実施の形態1では、試料ガスと基準ガスを切り替えて測定する赤外線ガス分析計において、基準ガスに、水バブリングで SO_2 を溶解除去した試料ガス

を用いるSO₂測定装置について説明した。しかし、ガス測定装置には、SO₂以外の成分も同時に測定できる多成分測定装置のニーズも存在する。

[0034] SO₂以外に、NO_x (=NO+NO₂)、CO、CO₂を1つの測定装置で同時に測定しようとする場合、実施の形態1による基準ガス生成方法では、水溶性が乏しいNO、CO、CO₂は、バブリングセパレータで除去されないため、NO_x、CO、CO₂測定用の基準ガスとしては不適切であるという問題がある。

[0035] 特に、NO、CO₂は、基準ガスとして使用可能なレベル（即ち、大気中濃度に対して99, 9%以上の除去率）まで、連続かつ安定的に除去するのは難しい。このため、実施の形態1の構成そのままでは、多成分ガス測定装置を構成することは難しい。COを、酸化触媒でCO₂へ酸化させて除去することも考えられるが、触媒の被毒などで、必要な酸化効率を長期安定に保つことに課題がある。

[0036] したがって、干渉影響を低減した実施の形態1のガス測定装置を使って、多成分の測定をするには、別途、NO_x、CO、CO₂の連続測定装置を設置する必要があるが、コストが高くなること、および、測定装置の設置スペースが大きく設置効率が悪いという問題がある。

[0037] そこで、実施の形態2では、バブリングセパレータ11の下流に三方弁13を設け、試料ガスがバブリングセパレータ11を通過してできたガス（R1）と大気（R2）を切換えて交互に基準ガスとして使用する。

[0038] 図4は、実施の形態2のガス測定装置の全体の構成を概略的に示す図である。

図4に示すガス測定装置200は、図1に示すガス測定装置100の構成において、基準ガスラインRLに代えて基準ガスラインRLAを備え、SO₂検出器20に代えて検出部20Aを備える。試料ガスラインML、切換部8、試料セル9、モータ19、セクタ18、および光源10については、ガス測定装置200は、ガス測定装置100と共通であるので、説明は繰り返さない。

- [0039] 図4に示す基準ガスラインRLAは、バブリングセパレータ11と、クーラ12との間に三方弁13が追加される点が図1に示す基準ガスラインRLと異なる。三方弁13は、制御装置30から与えられる選択信号SEL2に応じて、バブリングセパレータ11を通過した基準ガスR1と、大気である基準ガスR2とのいずれか一方を選択してクーラ12に送る。バブリングセパレータ11、クーラ12、ドレンポット17、フィルタ14、ポンプ15、ニードル弁16については、図1と同じであるので、説明は繰り返さない。
- [0040] 検出部20Aは、それぞれSO₂、NO、CO、CO₂を検出対象とする、SO₂検出器22と、NO検出器23と、CO検出器24と、CO₂検出器25とを含む。
- [0041] SO₂、NO、CO、CO₂は、それぞれ赤外域での特有の波長の光（SO₂：7.4μm、NO：5.3μm、CO：4.6μm、CO₂：4.3μm）を吸収する。したがって、これらのそれぞれの波長にのみ感応する検出器によって、測定ガス中を通過した後の赤外吸収を測定すれば、それぞれの成分の濃度が測定できる。
- [0042] 各検出器は、その内部に試料ガス中の検出対象ガスが封入されており、内部の圧力変化によって検出対象ガス固有の周波数の赤外光強度を検出する。そして、検出部20Aでの検出出力を受ける制御装置30は、所定の信号処理を行ない、試料ガス中の測定ガス濃度示す濃度値を算出する。
- [0043] 図5は、検出器の信号の読み取りについて説明するための図である。切換部8には選択信号SELが入力され、三方弁13には選択信号SEL2が入力される。
- [0044] 一例では、図5のように、選択信号SEL2によって、基準ガスR1と基準ガスR2を20秒毎に切替える。また試料ガスMと基準ガスRとを選択信号SELによって10秒毎に切替える。
- [0045] このようにして、試料ガスMの検出信号を挟んで基準ガスR1の検出信号と基準ガスR2の検出信号とを交互に読み取る。時刻t₀～t₂、t₄～t

6, $t_8 \sim t_{10}$, …の各期間において、 SO_2 検出器22によって検出された前半の基準ガスR1の検出信号と後半の試料ガスMの検出信号との差分で制御装置30が SO_2 濃度の測定を行なう。

[0046] また、時刻 $t_2 \sim t_4$, $t_6 \sim t_8$, …の各期間においては、NO, CO, CO_2 の測定を行なう。各期間の前半では、NO検出器23、CO検出器24、 CO_2 検出器25の各々が基準ガスR2の検出信号を制御装置30に出力し、各期間の後半では、NO検出器23、CO検出器24、 CO_2 検出器25の各々が試料ガスMの検出信号を制御装置30に出力する。制御装置30は、前半の信号と後半の信号との差分でNO, CO, CO_2 濃度の測定を行なう。

[0047] なお、上記の説明では、 SO_2 濃度の測定と、NO, CO, CO_2 の測定とを交互に行なう例を説明したが、基準ガスR1の検出信号、基準ガスR2の検出信号の各々を次回の測定タイミングまで記憶しておき、記憶した最新の基準ガスR1, R2を同時に用いて試料ガスMの全成分の測定を毎サイクル実行することも可能である。

[0048] 実施の形態1の構成そのままでは、精度の高い多成分計を構成することができなかったが、実施の形態2では、 SO_2 濃度測定時の干渉除去技術を使用しつつ、測定装置1台で多成分測定が可能となる。このため、低コストで、設置スペースが小さい、低干渉 SO_2 計を含む多成分計が可能となる。

[0049] [実施の形態2の変形例1]

図4において、水溶性の NO_2 は、試料ガスラインMLではコンバータ3でNOに変換される。一方、基準ガスR1中の水溶性の NO_2 は、基準ガスラインRLAではバブリングセパレータ11で溶解除去される。

[0050] このため、図5の時刻 $t_0 \sim t_1$ におけるNO検出器23から得られる基準ガスR1の検出信号（第1信号とする）は、時刻 $t_1 \sim t_2$ におけるNO検出器23から得られる試料ガスMの検出信号（第2信号とする）よりも水溶性の NO_2 に相当する分のNO濃度が低いことが示される。

[0051] したがって、制御装置30において、NO検出器23から得られる上記第

2信号と第1信号の差分によって、 NO_2 濃度の測定が副次的に可能となる。これを利用して、 NO_2 濃度の測定が可能となる多成分ガス測定装置を実現することもできる。

[0052] [実施の形態2の変形例2]

実施の形態2では、試料セルに試料ガスと基準ガスとを交互に導入する構成のガス測定装置を示したが、同様な基準ガスラインを試料セルと基準セルの2セルを用いるガス測定装置に適用しても良い。

[0053] 図6は、実施の形態2の変形例のガス測定装置の構成を概略的に示す図である。図6に示すガス測定装置200Aは、図3に示したガス測定装置200の構成において、切換部8に代えて基準セル59を備える。他の部分のガス測定装置200Aの構成は、図3に示したガス測定装置200の構成と同様であるので説明は繰り返さない。

[0054] 試料ガスラインMLを通過した試料ガスは、そのまま試料セル9に導入される。基準セル59は、ガス導入口59aとガス排出口59bを有する。基準ガスラインRLを通過した基準ガスは、基準セル59のガス導入口59aから基準セル59に導入され、その後、ガス排出口59bから排気される。SO₂検出器20は、試料セル9を透過した赤外光強度と基準セル59を透過した赤外光強度の差を検出する。

[0055] このように、試料セルと基準セルの2セルを用いるガス測定装置であっても、同様にSO₂濃度測定時の干渉除去技術を使用しつつ、測定装置1台で多成分測定が可能となる。

[0056] [態様]

上述した例示的な実施の形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0057] (第1項) 本開示は、試料ガス中の分析対象のガス成分を測定するガス測定装置に関する。ガス測定装置は、試料ガスを除湿する試料ガスラインと、試料ガスから分析対象のガス成分を除去した後に除湿した基準ガスを生成する基準ガスラインと、試料セルと、基準ガスラインを通過したガスと、試料

ガスラインを通過したガスとを選択的に試料セルに供給する試料ガス切換部と、試料セルに光を照射する光源と、光源から試料セルに照射された光が試料セルを透過した光強度を検出する検出部とを備える。分析対象のガス成分は、 SO_2 ガスを含む。基準ガスラインは、試料ガスを水によってバブリングさせ、試料ガスから SO_2 ガスを除去するバブリングセパレータと、バブリングセパレータを通過したガスを除湿する除湿装置とを含む。

[0058] (第2項) 本開示の他の実施形態は、試料ガス中の分析対象のガス成分を測定するガス測定装置に関する。ガス測定装置は、試料ガスを除湿する試料ガスラインと、試料ガスから分析対象のガス成分を除去した後に除湿した基準ガスを生成する基準ガスラインと、試料ガスラインを通過したガスが導入される試料セルと、基準ガスラインを通過したガスが導入される基準セルと、試料セルおよび基準セルに光を照射する光源と、光源から試料セルに照射された光が試料セルを透過した光強度と光源から基準セルに照射された光が基準セルを透過した光強度とを検出する検出部とを備える。分析対象のガス成分は、 SO_2 ガスを含む。基準ガスラインは、試料ガスを水によってバブリングさせ、試料ガスから SO_2 ガスを除去するバブリングセパレータと、バブリングセパレータを通過したガスを除湿する除湿装置とを含む。

[0059] 上記の構成によると、ガス測定装置は、分析対象のガスが水溶性であり、干渉成分ガスが非水溶性である場合に、試料ガスから分析対象のガスをバブリングセパレータで除去して基準ガスとする。このため、基準ガス中にも同じ濃度の干渉成分ガスが存在するので、干渉成分ガスの影響をキャンセルすることができる。

[0060] (第3項) 第1項または第2項において、バブリングセパレータは、バブリングに用いる水として試料ガスが冷却された時に生じるドレン水を使用する。燃焼ガスを分析する場合には、自然冷却によってガス中から水分が凝縮しバブリングセパレータに水が供給されるので外部から水をバブリングセパレータに供給する必要がない。

[0061] (第4項) 第1項または第2項において、分析対象のガス成分は、 NO ガス

ス、COガス、CO₂ガスのうち少なくとも1つをさらに含む。基準ガスラインは、バブリングセパレータと除湿装置との間に配置され、バブリングセパレータを通過したガスと、大気とを選択的に除湿装置に供給する基準ガス切換部をさらに含む。

[0062] (第5項) 第4項において、光源が試料セルに照射する光は、赤外光である。検出部は、SO₂ガスの濃度を検出する第1検出器と、NOガス、COガス、CO₂ガスのうち少なくとも1つの濃度を検出する第2検出器とを含む。

[0063] 以上のような構成とすることによって、水溶性の分析対象ガスを精度良く測定することができ、さらに非水溶性の分析対象ガスを測定できる多成分ガス測定装置を実現することができる。

[0064] (第6項) 第1項または第2項において、分析対象のガス成分は、NOガス、およびNO₂ガスを含む。試料ガスラインは、試料ガスを冷却して除湿するクーラと、クーラを通過したガスのうちNO₂ガスをNOガスに変換するコンバータとを含む。ガス測定装置は、試料ガスラインを通過したガスが試料セルに導入されたときの検出部の出力と、バブリングセパレータを通過したガスが試料セルに導入されたときの検出部の出力とに基づいて、NO₂ガスの濃度を測定する処理装置をさらに備える。

[0065] (第7項) 第6項において、光源が試料セルに照射する光は、赤外光である。検出部は、SO₂ガスの濃度を検出する第1検出器と、NOガスの濃度を検出する第2検出器とを含む。

[0066] 以上のような構成とすることによって、通常ではNOガスと別に検出しにくいNO₂ガスの濃度を副次的に測定できる多成分ガス測定装置を実現することができる。

[0067] 今回開示された実施の形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0068] 1 ドレンセパレータ、2, 12 クーラ、3 コンバータ、4, 14 フィルタ、5, 15 ポンプ、6, 16 ニードル弁、7, 17 ドレンポット、8 試料ガス切換部、8M, 8R, 13 三方弁、9 試料セル、9a, 59a ガス導入口、9b, 59b ガス排出口、10 光源、11 バブリングセパレータ、18 セクタ、18e セクタ回転軸、19 モータ、20, 22, 23, 24, 25 検出器、20A 検出部、30 制御装置、59 基準セル、100, 100A, 200, 200A, 500 ガス測定装置、ML 試料ガスライン、RL, RLA 基準ガスライン。

請求の範囲

- [請求項1] 試料ガス中の分析対象のガス成分を測定するガス測定装置であって、
- 、
 - 前記試料ガスを除湿する試料ガスラインと、
 - 前記試料ガスから前記分析対象のガス成分を除去した後に除湿した基準ガスを生成する基準ガスラインと、
 - 試料セルと、
 - 前記基準ガスラインを通過したガスと、前記試料ガスラインを通過したガスとを選択的に前記試料セルに供給する試料ガス切換部と、
 - 前記試料セルに光を照射する光源と、
 - 前記光源から前記試料セルに照射された光が前記試料セルを透過した光強度を検出する検出部とを備え、
 - 前記分析対象のガス成分は、 SO_2 ガスを含み、
 - 前記基準ガスラインは、
 - 前記試料ガスを水によってバブリングさせ、前記試料ガスから SO_2 ガスを除去するバブリングセパレータと、
 - 前記バブリングセパレータを通過したガスを除湿する除湿装置とを含む、ガス測定装置。
- [請求項2] 試料ガス中の分析対象のガス成分を測定するガス測定装置であって、
- 、
 - 前記試料ガスを除湿する試料ガスラインと、
 - 前記試料ガスから前記分析対象のガス成分を除去した後に除湿した基準ガスを生成する基準ガスラインと、
 - 前記試料ガスラインを通過したガスが導入される試料セルと、
 - 前記基準ガスラインを通過したガスが導入される基準セルと、
 - 前記試料セルおよび前記基準セルに光を照射する光源と、
 - 前記光源から前記試料セルに照射された光が前記試料セルを透過した光強度と前記光源から前記基準セルに照射された光が前記基準セル

を透過した光強度とを検出する検出部とを備え、
前記分析対象のガス成分は、 SO_2 ガスを含み、
前記基準ガスラインは、
前記試料ガスを水によってバブリングさせ、前記試料ガスから SO_2 ガスを除去するバブリングセパレータと、
前記バブリングセパレータを通過したガスを除湿する除湿装置とを含む、ガス測定装置。

[請求項3] 前記バブリングセパレータは、前記バブリングに用いる水として前記試料ガスが冷却された時に生じるドレン水を使用する、請求項1に記載のガス測定装置。

[請求項4] 前記分析対象のガス成分は、 NO ガス、 CO ガス、 CO_2 ガスのうち少なくとも1つをさらに含み、
前記基準ガスラインは、
前記バブリングセパレータと前記除湿装置との間に配置され、前記バブリングセパレータを通過したガスと、大気とを選択的に前記除湿装置に供給する基準ガス切換部をさらに含む、請求項1に記載のガス測定装置。

[請求項5] 前記光源が前記試料セルに照射する光は、赤外光であり、
前記検出部は、
 SO_2 ガスの濃度を検出する第1検出器と、
 NO ガス、 CO ガス、 CO_2 ガスのうち少なくとも1つの濃度を検出する第2検出器とを含む、請求項4に記載のガス測定装置。

[請求項6] 前記分析対象のガス成分は、 NO ガス、および NO_2 ガスを含み、
前記試料ガスラインは、
前記試料ガスを冷却して除湿するクーラと、
前記クーラを通過したガスのうち NO_2 ガスを NO ガスに変換するコンバータとを含み、
前記ガス測定装置は、

前記試料ガスラインを通過したガスが前記試料セルに導入されたときの前記検出部の出力と、前記バブリングセパレータを通過したガスが前記試料セルに導入されたときの前記検出部の出力とに基づいて、 NO_2 ガスの濃度を測定する中央処理装置をさらに備える、請求項1に記載のガス測定装置。

- [請求項7] 前記光源が前記試料セルに照射する光は、赤外光であり、
前記検出部は、
 SO_2 ガスの濃度を検出する第1検出器と、
 NO ガスの濃度を検出する第2検出器とを含む、請求項6に記載のガス測定装置。
- [請求項8] 前記バブリングセパレータは、前記バブリングに用いる水として前記試料ガスが冷却された時に生じるドレン水を使用する、請求項2に記載のガス測定装置。
- [請求項9] 前記分析対象のガス成分は、 NO ガス、 CO ガス、 CO_2 ガスのうち少なくとも1つをさらに含み、
前記基準ガスラインは、
前記バブリングセパレータと前記除湿装置との間に配置され、前記バブリングセパレータを通過したガスと、大気とを選択的に前記除湿装置に供給する基準ガス切換部をさらに含む、請求項2に記載のガス測定装置。
- [請求項10] 前記光源が前記試料セルに照射する光は、赤外光であり、
前記検出部は、
 SO_2 ガスの濃度を検出する第1検出器と、
 NO ガス、 CO ガス、 CO_2 ガスのうち少なくとも1つの濃度を検出する第2検出器とを含む、請求項9に記載のガス測定装置。
- [請求項11] 前記分析対象のガス成分は、 NO ガス、および NO_2 ガスを含み、
前記試料ガスラインは、
前記試料ガスを冷却して除湿するクーラと、

前記クーラを通過したガスのうち NO_2 ガスを NO ガスに変換するコンバータとを含み、

前記ガス測定装置は、

前記試料ガスラインを通過したガスが前記試料セルに導入されたときの前記検出部の出力と、前記バブリングセパレータを通過したガスが前記試料セルに導入されたときの前記検出部の出力とに基づいて、 NO_2 ガスの濃度を測定する中央処理装置をさらに備える、請求項2に記載のガス測定装置。

[請求項12]

前記光源が前記試料セルに照射する光は、赤外光であり、

前記検出部は、

SO_2 ガスの濃度を検出する第1検出器と、

NO ガスの濃度を検出する第2検出器とを含む、請求項11に記載のガス測定装置。

[図1]

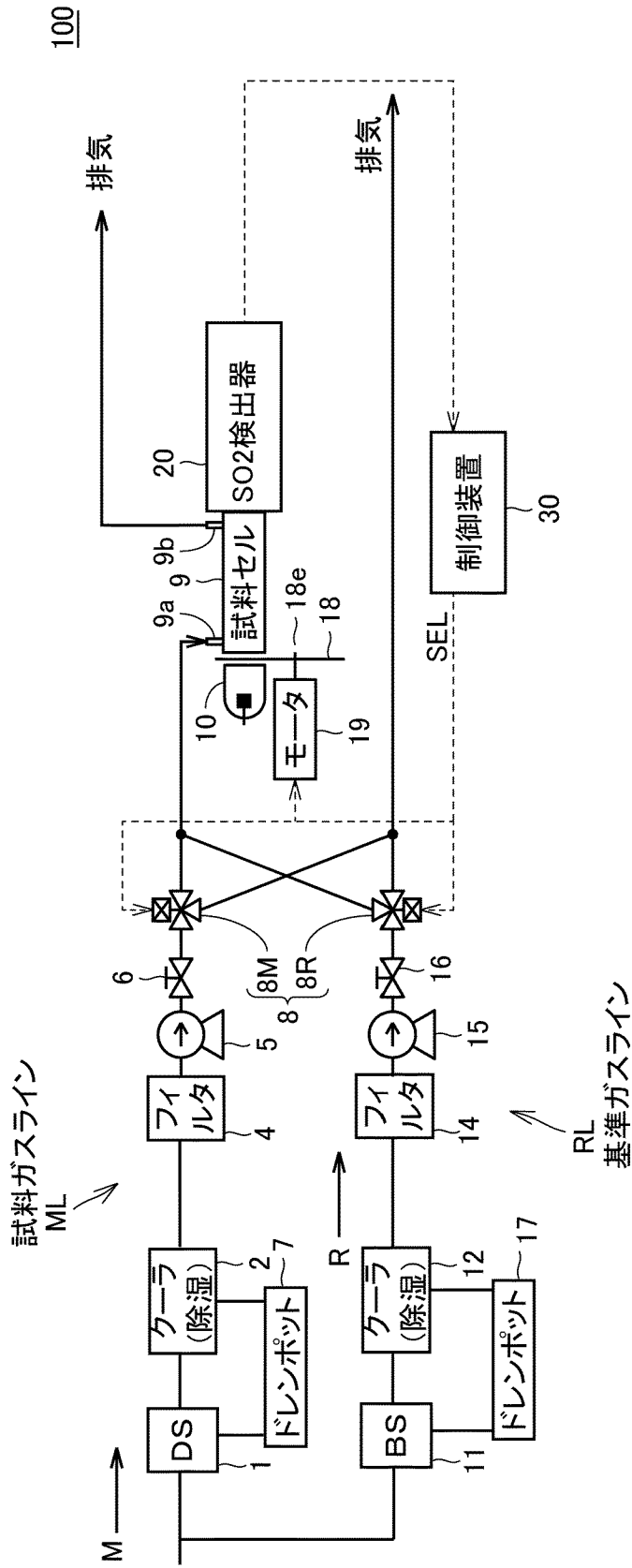
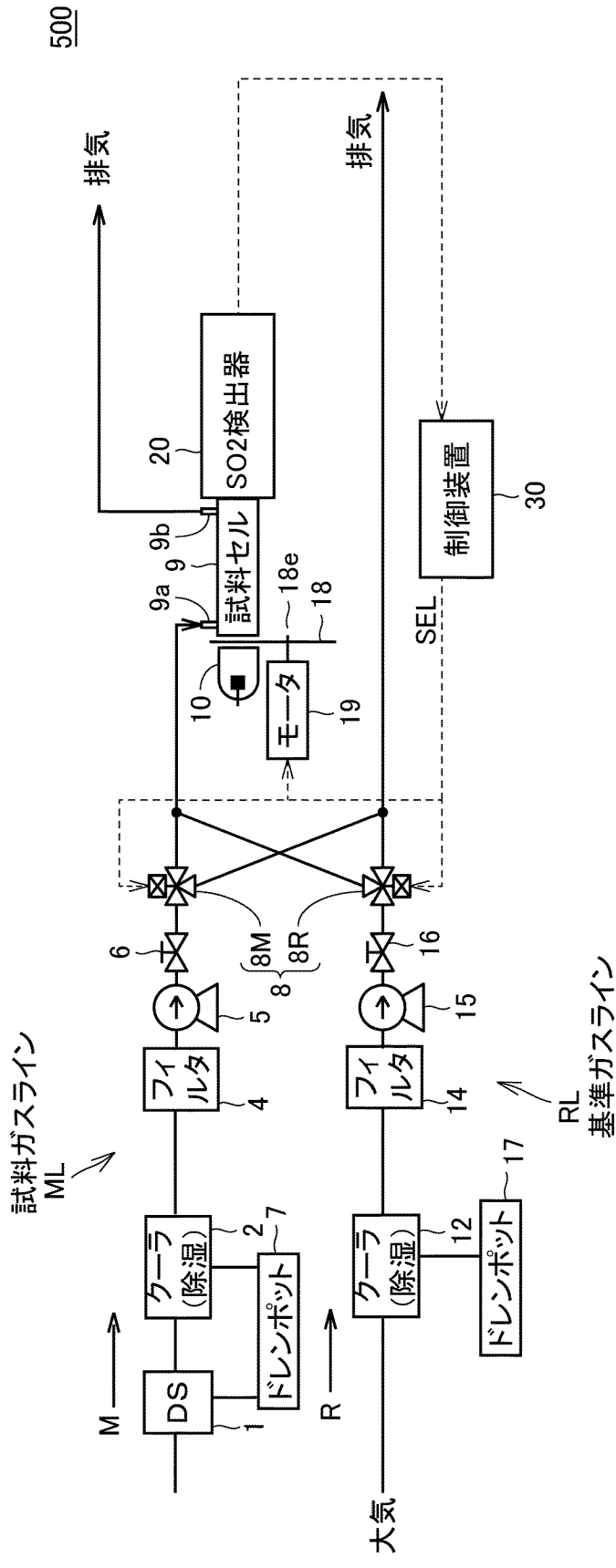


FIG.1

[図2]



[図3]

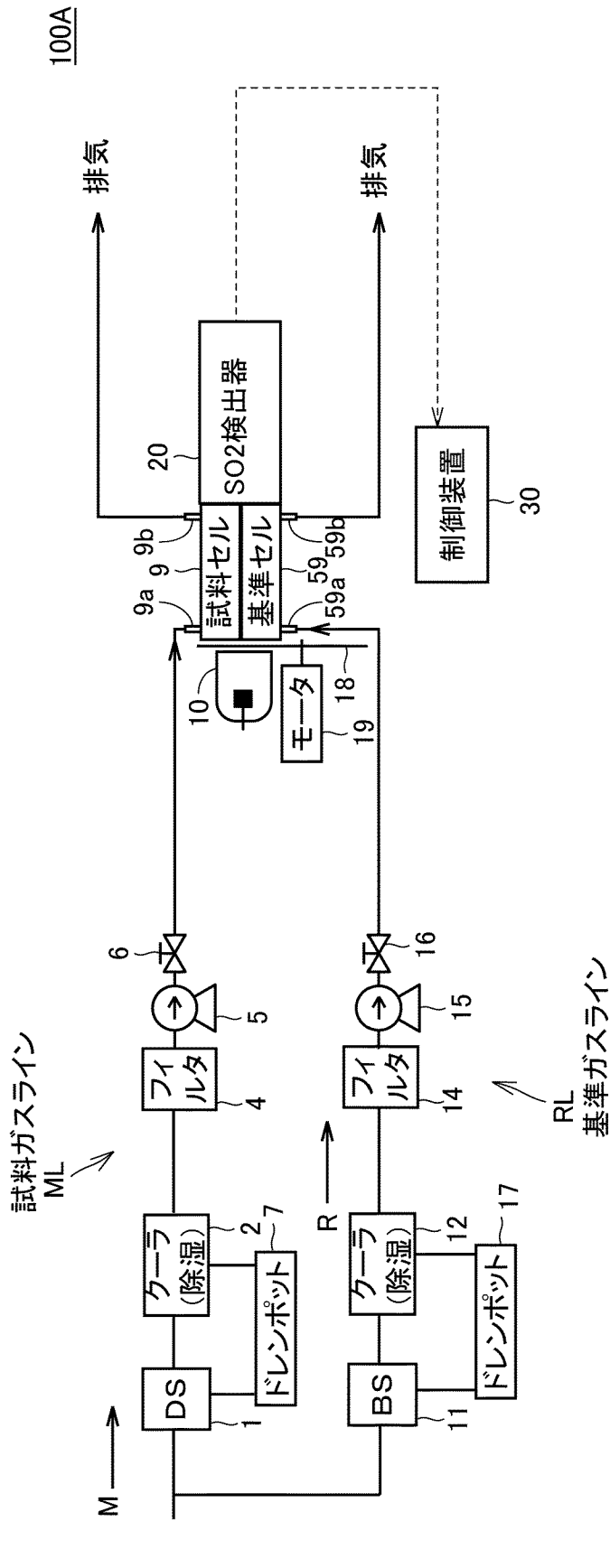


FIG.3

100A

[図4]

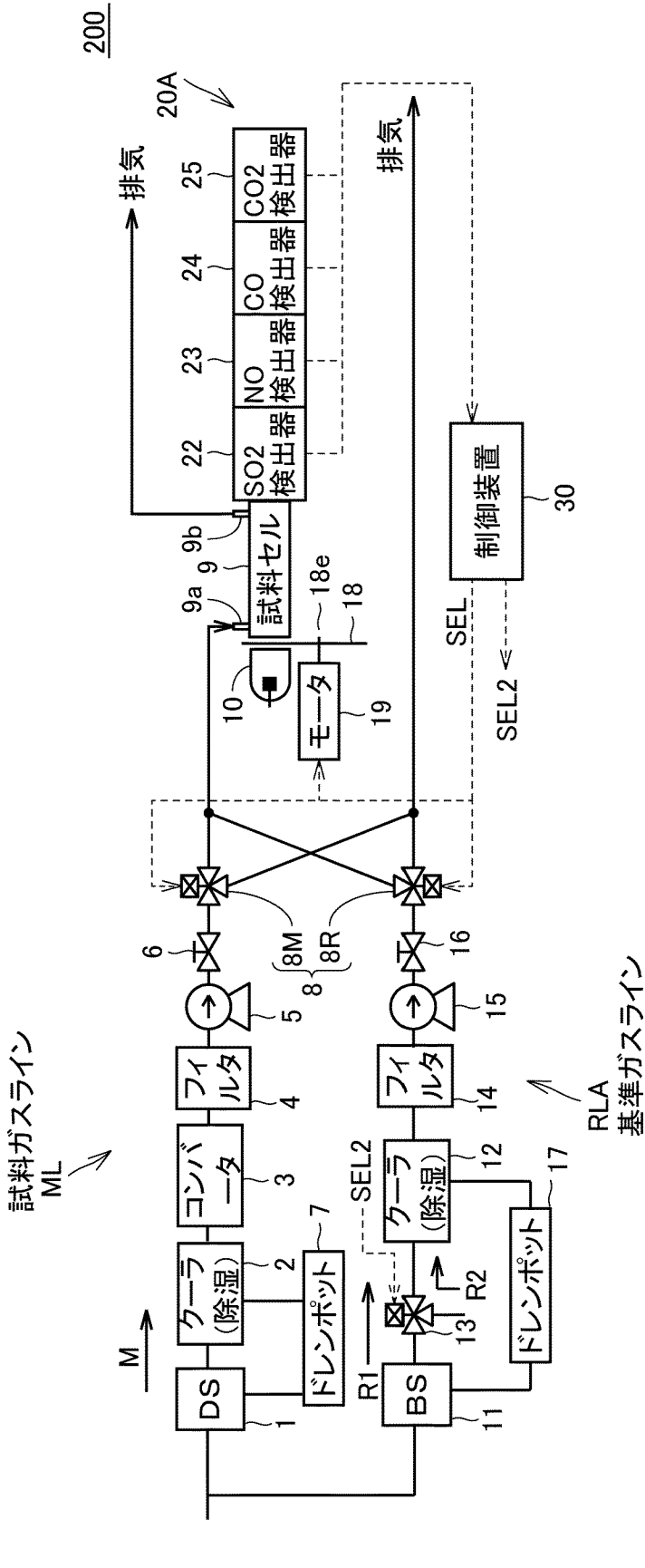
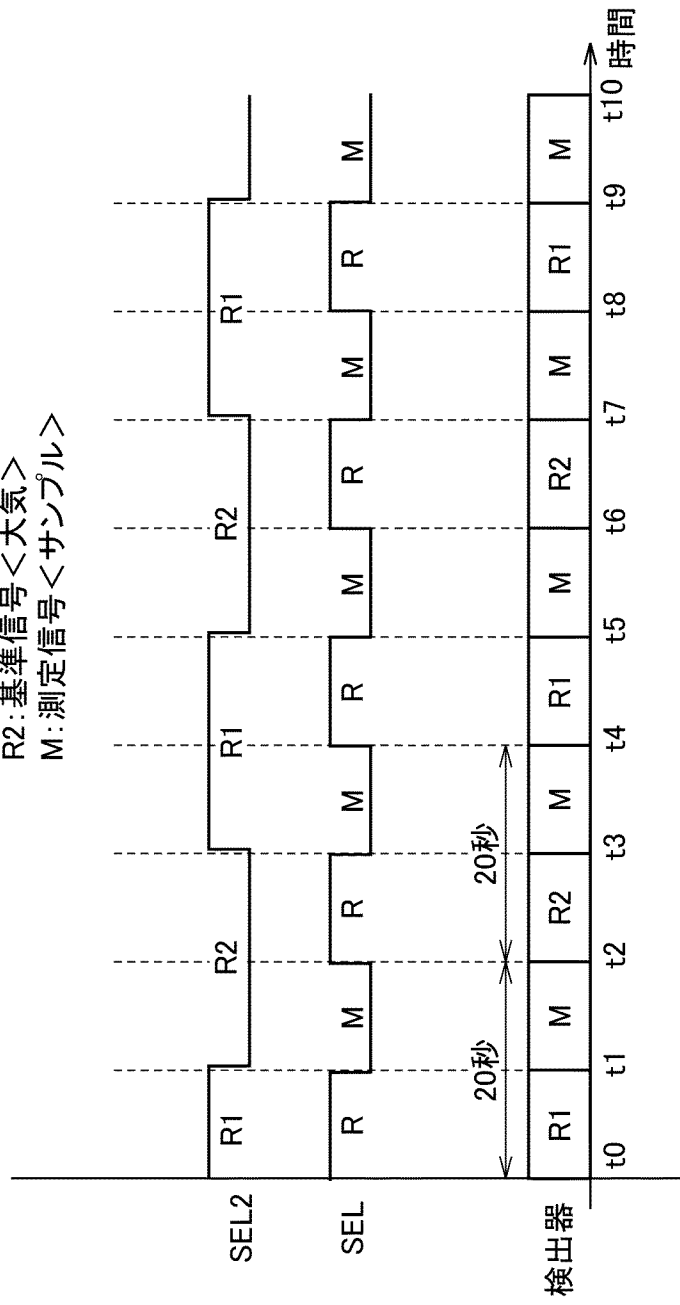


FIG.4

[図5]

FIG.5

R1: 基準信号<バブリングサンプル>
R2: 基準信号<大気>
M: 測定信号<サンプル>



[図6]

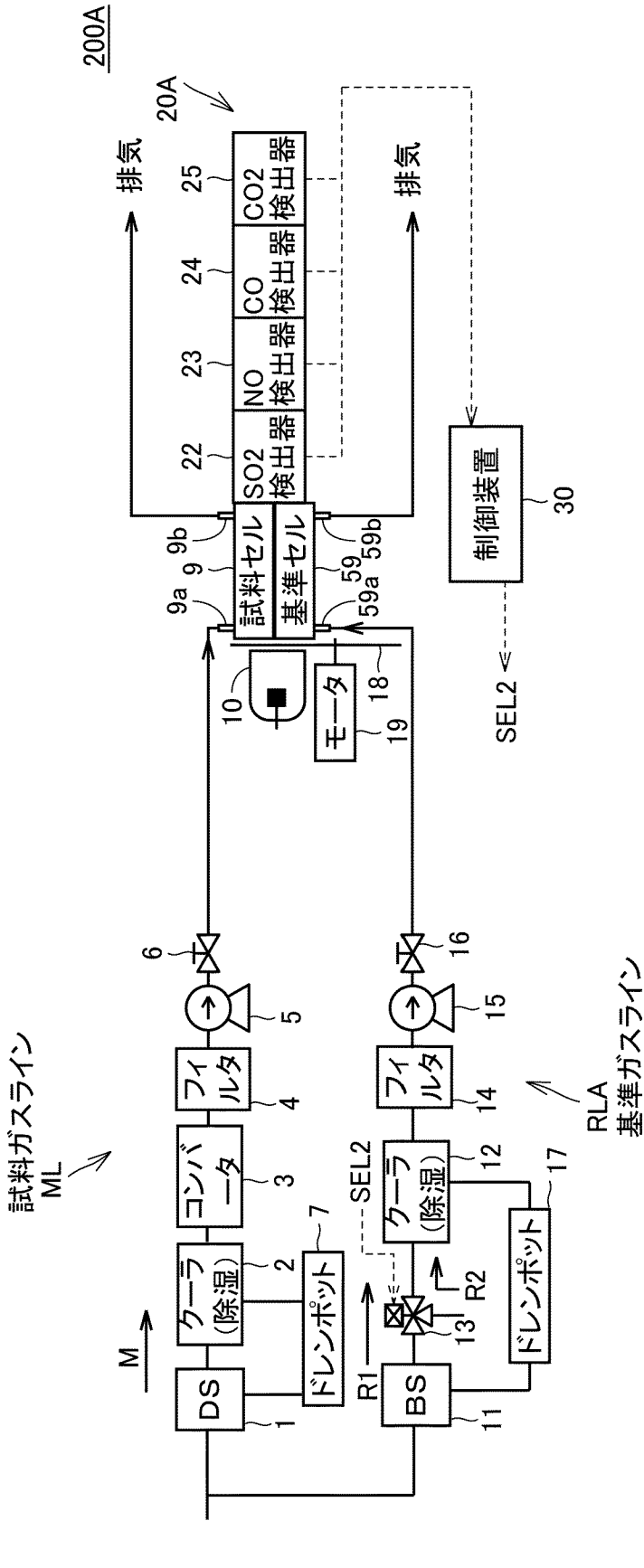


FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026807

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| G01N 21/3504(2014.01)i FI: G01N21/3504 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N21/00-21/01; G01N21/17-21/61; G01N1/22; B01D53/50; B01D53/60 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2005-010007 A (SHIMADZU CORPORATION) 13 January 2005 (2005-01-13) paragraphs [0001]-[0038], fig. 1-10 | 1-12 |
| Y | JP 10-165758 A (CHIYODA CORPORATION) 23 June 1998 (1998-06-23) paragraph [0015] | 1-12 |
| Y | JP 52-123978 A (TOHO COKES ENGINEERING) 18 October 1977 (1977-10-18) page 2, upper left column, line 20 to upper right column, line 4 | 1-12 |
| Y | JP 50-059090 A (YOKOGAWA ELECTRIC WORKS LIMITED) 22 May 1975 (1975-05-22) page 3, upper left column, lines 17, 18 | 1-12 |
| Y | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 125446/1982 (Laid-open No. 29748/1984) (HORIBA LIMITED) 24 February 1984 (1984-02-24), page 2, lines 2-6 | 2, 8-12 |
| Y | JP 2004-061207 A (SHIMADZU CORPORATION) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraph [0018] | 5, 7, 10, 12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 07 September 2022 | | Date of mailing of the international search report 20 September 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026807

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2012-189549 A (HORIBA LIMITED) 04 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0027], [0028], fig. 1 | 6-7, 11-12 |
| Y | JP 9-49797 A (SHIMADZU CORPORATION) 18 February 1997 (1997-02-18) paragraphs [0030]-[0033] | 6-7, 11-12 |
| Y | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 107681/1979 (Laid-open No. 25250/1981) (FUJI ELECTRIC COMPANY, LIMITED) 07 March 1981 (1981-03-07), page 4, line 15 | 6-7, 11-12 |
| A | JP 10-300640 A (SHIMADZU CORPORATION) 13 November 1998 (1998-11-13) | 1-12 |
| A | JP 5-034285 A (HORIBA LIMITED) 09 February 1993 (1993-02-09) | 1-12 |
| A | US 5750992 A (TENNESSEE VALLEY AUTHORITY) 12 May 1998 (1998-05-12) | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026807

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP 2005-010007 | A 13 January 2005 | (Family: none) | |
| JP 10-165758 | A 23 June 1998 | (Family: none) | |
| JP 52-123978 | A 18 October 1977 | (Family: none) | |
| JP 50-059090 | A 22 May 1975 | (Family: none) | |
| JP 59-29748 | U1 24 February 1984 | (Family: none) | |
| JP 2004-061207 | A 26 February 2004 | (Family: none) | |
| JP 2012-189549 | A 04 October 2012 | EP 2500711 A2 paragraphs [0026], [0027], fig. 3 CN 102692517 A | |
| JP 9-49797 | A 18 February 1997 | (Family: none) | |
| JP 56-25250 | U1 07 March 1981 | (Family: none) | |
| JP 10-300640 | A 13 November 1998 | (Family: none) | |
| JP 5-034285 | A 09 February 1993 | (Family: none) | |
| US 5750992 | A 12 May 1998 | (Family: none) | |

| | | |
|---|---|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/3504(2014.01)i FI: G01N21/3504 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N21/00-21/01; G01N21/17-21/61; G01N1/22; B01D53/50; B01D53/60 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2005-010007 A (株式会社島津製作所) 13.01.2005 (2005 - 01 - 13) 段落[0001]-[0038], 図1-10 | 1-12 |
| Y | JP 10-165758 A (千代田化工建設株式会社) 23.06.1998 (1998 - 06 - 23) 段落[0015] | 1-12 |
| Y | JP 52-123978 A (東邦コークスエンジニアリング株式会社) 18.10.1977 (1977 - 10 - 18) 第2ページ左上欄第20行-右上欄第4行 | 1-12 |
| Y | JP 50-059090 A (株式会社横河電機製作所) 22.05.1975 (1975 - 05 - 22) 第3ページ左上欄第17-18行 | 1-12 |
| Y | 日本国実用新案登録出願57-125446号(日本国実用新案登録出願公開59-29748号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (株式会社堀場製作所) 24.02.1984 (1984-02-24) 第2ページ第2-6行 | 2, 8-12 |
| Y | JP 2004-061207 A (株式会社島津製作所) 26.02.2004 (2004 - 02 - 26) 段落[0018] | 5, 7, 10, 12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 07.09.2022 | 20.09.2022 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 赤木 貴則 2W 1763 電話番号 03-3581-1101 内線 3258 | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2012-189549 A (株式会社堀場製作所) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) 段落[0027][0028], 図1 | 6-7, 11-12 |
| Y | JP 9-49797 A (株式会社島津製作所) 18.02.1997 (1997 - 02 - 18) 段落[0030]-[0033] | 6-7, 11-12 |
| Y | 日本国実用新案登録出願54-107681号(日本国実用新案登録出願公開56-25250号)の願 書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (富士電機製造株式 会社) 07.03.1981 (1981-03-07) 第4ページ第15行 | 6-7, 11-12 |
| A | JP 10-300640 A (株式会社島津製作所) 13.11.1998 (1998 - 11 - 13) | 1-12 |
| A | JP 5-034285 A (株式会社堀場製作所) 09.02.1993 (1993 - 02 - 09) | 1-12 |
| A | US 5750992 A (TENNESSEE VALLEY AUTHORITY) 12.05.1998 (1998 - 05 - 12) | 1-12 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/026807

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2005-010007 A | 13.01.2005 | (ファミリーなし) | |
| JP 10-165758 A | 23.06.1998 | (ファミリーなし) | |
| JP 52-123978 A | 18.10.1977 | (ファミリーなし) | |
| JP 50-059090 A | 22.05.1975 | (ファミリーなし) | |
| JP 59-29748 U1 | 24.02.1984 | (ファミリーなし) | |
| JP 2004-061207 A | 26.02.2004 | (ファミリーなし) | |
| JP 2012-189549 A | 04.10.2012 | EP 2500711 A2 paragraphs [0026][0027], Fig. 3 CN 102692517 A | |
| JP 9-49797 A | 18.02.1997 | (ファミリーなし) | |
| JP 56-25250 U1 | 07.03.1981 | (ファミリーなし) | |
| JP 10-300640 A | 13.11.1998 | (ファミリーなし) | |
| JP 5-034285 A | 09.02.1993 | (ファミリーなし) | |
| US 5750992 A | 12.05.1998 | (ファミリーなし) | |