

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4485977号  
(P4485977)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int. Cl. F 1  
 GO 1 N 31/00 (2006.01) GO 1 N 31/00 L  
 GO 1 N 31/22 (2006.01) GO 1 N 31/22 1 2 1 B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-74635 (P2005-74635)	(73) 特許権者	000004226
(22) 出願日	平成17年3月16日 (2005.3.16)		日本電信電話株式会社
(65) 公開番号	特開2006-258533 (P2006-258533A)		東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(43) 公開日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(74) 代理人	100064621
審査請求日	平成19年5月7日 (2007.5.7)		弁理士 山川 政樹
		(74) 代理人	100067138
			弁理士 黒川 弘朗
		(74) 代理人	100098394
			弁理士 山川 茂樹
		(72) 発明者	丸尾 容子
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	阪田 晴三
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オゾン多孔質ガラスセンサー用筐体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オゾンガスを測定するための多孔質ガラスセンサー用の筐体であって、前記筐体の側面に通風のための開口部を有し、前記筐体の内部に予めオゾンの吸収の割合が計測された調湿材が設置されていることを特徴とする多孔質ガラスセンサー用筐体。

【請求項 2】

オゾンガスを測定するための多孔質ガラスセンサー用の筐体であって、前記筐体の側面に通風のための開口部を有し、前記開口部は予めオゾンの吸収の割合が計測されたメンブレンフィルターで覆われており、

前記筐体の内部に予めオゾンの吸収の割合が計測された調湿材が設置されていることを特徴とする多孔質ガラスセンサー用筐体。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、

前記調湿材は、保湿性の高い高分子ポリマーが機材に塗布された高吸水シートであることを特徴とする多孔質ガラスセンサー用筐体。

【請求項 4】

請求項 2 において、

前記メンブレンフィルターは、孔径が 0.1 μm から 1 μm の範囲内のフッ化樹脂からなることを特徴とする多孔質ガラスセンサー用筐体。

【請求項 5】

10

20

請求項2において、

前記メンブレンフィルターは、孔径が0.1 μmから1 μmの範囲内で、かつ、厚さが35 μmから200 μmの範囲内のフッ化樹脂からなることを特徴とする多孔質ガラスセンサー用筐体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気などの気体中に存在するオゾンガスを測定するための多孔質ガラスセンサーに用いる筐体に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、NO<sub>x</sub>、SPM、光化学オキシダント(主成分はオゾン)による大気汚染が生じ、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントの主成分であるオゾンは、工場や事業所や自動車から排出されるNO<sub>x</sub>や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成し、光化学スモッグの原因となっている。

【0003】

日本では、これらの物質について例えば大気中の二酸化窒素濃度に環境基準が設定され、各地の一般大気環境観測局での例えば紫外線吸収法などの自動測定法によるガス濃度測定が行われている。

【0004】

しかしこれらの方法によると、数ppbの微量なガスの測定が可能である反面、装置が大型化・複雑化し、簡単に検出したい気体のオゾン濃度を測定することができないという欠点がある。また、高価で且つメンテナンスを必要とする。また、自動測定する場合には電力費用や装置の保守等に膨大な経費がかかる。そのうえ、電源、標準ガスや温度コントロールされた設置場所の確保が必要である等、制約が多い。

【0005】

したがって、ガス濃度の分布調査や、地域環境への影響評価、個人の被曝の影響評価を精度よく行うためには、簡単に個人が携帯できる方法を用いて環境の監視を行う必要がある。そのために、安価、小型、かつ使い方が簡便なガスセンサーあるいは簡易測定法の利用が要望されている。

【0006】

かかる要望に応えるべく、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサーなど幅広く開発が進んでいる。これらのセンサーは小型で取り扱いが簡単であるが、検出限界が低いため一般の大気環境に存在する微量な二酸化窒素を検出することができないという欠点がある。

【0007】

さらに、これらのセンサーは小型といえども電力を必要とするため電池などの電力供給装置が必要である。また、これらのセンサーは瞬時値しか測定できないため個人の被曝量などの蓄積量を測定しようとする場合、常時センサーを稼働させ、出力される値を蓄積する必要がある。

【0008】

このようなセンサーに対して、でんぷんおよびヨウ化カリウムを担持したオゾン検知紙が提案されている(特許文献1)。しかしこの方法によると被検ガスを強制的に吸引するためのポンプや測定のための光源、検出器を駆動するための電力の必要がある。さらに特殊なシート状担体が必要である。さらにこの方法によるとオゾンではなく光化学オキシダントすべてを検出してしまうという欠点があった。

【0009】

このような状況に鑑み、本発明者らは簡便で高感度なオゾン検知素子として、孔内にオゾンと反応して可視領域の光吸収が変化する色素を備えた多孔体ガラス用いた検知素子を提案した(特許文献2)。またこの検知素子を用いた小型オゾン濃度検知装置及び検知方法

10

20

30

40

50

を提案した(特許文献2)。

【0010】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに見出すには至らなかった。

【特許文献1】特許第3257622号公報

【特許文献2】特願2002-351034号(特開2004-144729号公報)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前記特許文献2に記載された技術によれば大がかりな装置を必要とせず、望む場所での高感度のオゾン濃度が測定可能であった。しかし、上記の検知素子、検知方法及び検知装置を用いた場合、基板として多孔質ガラスを用いていたためにその検出出力の値が湿度の影響を受けやすく、時として非常に大きなプラスや非常に大きなマイナスの出力を生じ、その結果、オゾン濃度として非常に高濃度の値や、大きなマイナスの値が算出されてしまい測定の欠損点になってしまうという欠点があった。

10

【0012】

これは多孔質ガラスが一旦結露点に近い状態におかれたあと、湿度が急激に低下すると、ガラス表面に吸着していた水分子が少なくなる過程でガラスが白濁するという現象が生じるためであった。この現象は、電力を用いれば様々な方法で回避できることが考えられるが、それでは望む場所で、簡便にオゾン濃度を測定できるという長所を活かすことができないという欠点があった。

20

【0013】

本発明は、以上のような問題点に鑑みてなされたものあって、その目的とするところは、電力を使用せず、多孔質ガラスの白濁現象をできるだけ回避して、測定の欠損点を少なくすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

このような課題を解決するために本発明は、オゾン多孔質ガラスセンサー用の筐体として、側面に通風のための開口部を有し、かつ内部に調湿材が設置される筐体を用いることを特徴とする。

30

【0015】

また、本発明は、オゾン多孔質ガラスセンサー用の筐体として、側面に通風のための開口部を有し、かつ開口部が予めオゾンの吸収の割合が計測されたメンブレンフィルターで覆われており、さらに内部に予めオゾンの吸収の割合が計測された調湿材が設置されている筐体を用いることを特徴とする。

【0016】

ここで、センサーに用いる多孔質ガラスとしては可視領域で透明とするために、平均孔径が20nm以下が望ましい。

【0017】

また、調湿材としては、筐体内に設置が容易なように、保湿性の高い高分子ポリマーであるSAP/S-MFCが機材(シート)に塗布された高吸水シートであることが望ましい。オゾンは物質の表面に吸着しやすく、特に水分を含有している物質には吸着しやすいため、SAP/S-MFCが機材に塗布された高吸水シートにも吸収されることが考えられる。

40

【0018】

実際に測定を行うとSAP/S-MFCが機材に塗布された高吸水シートに一定の割合で吸収されることが明らかになった。したがって、調湿材を用いる場合は、吸収の割合を予め計測しておくことが必要となる。ちなみに、10cm×5cmのSAP/S-MFCが機材に塗布された高吸水シート5枚においては20%のオゾンが吸収されることが明らかになった。

50

## 【0019】

また、メンブレンフィルターとしては孔径が0.1から1 $\mu$ mの範囲のフッ化樹脂が望ましい。更に好ましくは四フッ化エチレン樹脂を用いることが望ましい。四フッ化エチレン樹脂は撥水性があり、開口部から水が浸入することを防ぐことができる。また、メンブレンフィルターの孔径が0.1から1 $\mu$ mであり、厚さが35 $\mu$ mから200 $\mu$ mであればオゾンは筐体内に拡散することができる。

## 【0020】

ただし、オゾンは物質の表面で吸収され易いため、メンブレンフィルターにも吸収されることが考えられ、実際に測定を行うとメンブレンフィルターに一定の割合で吸収されることが明らかになった。

10

## 【0021】

したがって、メンブレンフィルターを用いる場合は、吸収の割合を予め計測しておくことが必要となる。ちなみに孔径0.5 $\mu$ m、厚さ100 $\mu$ mのメンブレンフィルターを用いた場合においては10%のオゾンが吸収されることが明らかになった。

## 【0022】

また、厚さ35 $\mu$ m以上のフィルターを使えば、オゾンは風速の影響を受けることなく分子拡散で多孔質ガラスセンサーに輸送されるので、風速の影響を排除しての測定が可能になる。

## 【発明の効果】

## 【0023】

以上説明したように、本発明によれば、オゾンガスを測定するための多孔質ガラスセンサー用の筐体の内部に調湿材を設置する、若しくは通風のための開口部をメンブレンフィルターで覆う、若しくは両方を同時に行うようにしたので、測定対象のオゾンの濃度に影響を与えるがその与える割合は一定であることから、測定対象ガスの損失を一定の割合としてセンサー内部の湿度の急激な変化を抑えることができる。この結果、オゾンの測定を行ったときに多孔質ガラスの白濁に起因する、欠損点として処理される点の出現の頻度を低く抑えることができる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

30

## 【0025】

(第1の実施の形態)

まず、第1の実施の形態におけるオゾン多孔質ガラスセンサー用の筐体について説明する。この筐体101は10cm $\times$ 20cm $\times$ 10cmの大きさを有し、図1(a)に示すように側面に通気のためのスリット102が設けられている。そして、筐体101の内部には、後述する図1(b)に示される調湿材114として、10cm $\times$ 5cmの大きさの機材(シート)に、保湿性の高い高分子ポリマーであるSAP/S-MFCが塗布された高吸水シートが5枚重ねて設置されている。

## 【0026】

この筐体101の内部には、図1(b)に示すように、多孔質ガラスセンサー素子111と、多孔質ガラスセンサー計測部112と、信号処理部113と、前記調湿材114と、温湿度センサー115とが設けられている。ここで、この第1の実施の形態の多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)をセンサーAとした。そして、比較のために調湿材114が設置されていない多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)を用意し、このセンサーをセンサーBとした。

40

## 【0027】

センサーAとセンサーBを屋外環境に設置して、両者の温湿度を比較したものが図2である。両者は温度はほとんど変わらず、調湿材114を設置したセンサーAの湿度の変化幅が小さくなっていることが確認できた。多孔質ガラスセンサーは前述したように一旦結露点近くの状態におかれたものが、急激に湿度が低下するときに欠損点になる。調湿材1

50

14の設置により急激な湿度の低下が緩和され、欠損点の割合が低くなった。

【0028】

(第2の実施の形態)

次に、第2の実施の形態におけるオゾン多孔質ガラスセンサー用の筐体について説明する。第2の実施の形態における筐体201も、第1の実施の形態の筐体101と同様の10cm×20cm×10cmの大きさを有し、図3(a)に示すように、側面に通気のためのスリット202を有している。そして、このスリット202が設けられている領域203は、孔径0.5μm、厚さ75μmのメンブレンフィルター204で覆われている。

【0029】

筐体201の内部には、図3(b)に示すように、多孔質ガラスセンサー素子211と、多孔質ガラスセンサー計測部212と、信号処理部213と、温湿度センサー215とが設けられている。ここで、第2の実施の形態の多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)をセンサーCとした。そして、比較のためにメンブレンフィルター204を設置していない多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)を用意し、このセンサーをセンサーDとした。

【0030】

センサーCとセンサーDを屋外環境に設置して、両者の温湿度を比較したものが図4である。両者は温度はほとんど変わらず、メンブレンフィルター204を設置したセンサーCの湿度の変化幅が小さく、高湿度側の湿度が低下していることが確認できた。多孔質ガラスセンサーは前述したように一旦結露点近くの状態におかれたものが、急激に湿度が低下するとき欠損点になる。

【0031】

メンブレンフィルター204の設置により結露点近くの状態におかれた頻度が少なくなり、また、急激な湿度の低下が緩和され、欠損点の割合が低くなった。同様の実験を、メンブレンフィルター204の孔径が0.1μm、厚さ35μmのものと、孔径が1μm、厚さが200μmのものとを用いて行った。そして、この場合も同様の結果が得られた。

【0032】

(第3の実施の形態)

次に、第3の実施の形態におけるオゾン多孔質ガラスセンサー用の筐体について説明する。第3の実施の形態における筐体301も、第1及び第2の実施の形態の筐体と同様の10cm×20cm×10cmの大きさを有し、図5(a)に示すように、側面に通気のためのスリット302を有している。そして、このスリット302が設けられている領域303は、第2の実施の形態と同様、孔径0.5μm、厚さ75μmのメンブレンフィルター304で覆われている。

【0033】

筐体301の内部には、図5(b)に示すように、多孔質ガラスセンサー素子311と、多孔質ガラスセンサー計測部312と、信号処理部313と、調湿材314と、温湿度センサー315とが設けられている。ここで、この第3の実施の形態の多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)をセンサーEとした。そして、比較のためにメンブレンフィルター304及び調湿材314を設置していない多孔質ガラスセンサー(筐体を含めたセンサー)を用意し、このセンサーをセンサーFとした。

【0034】

センサーEとセンサーFを屋外環境に設置して、両者の温湿度を比較したものが図6である。両者は温度はほとんど変わらず、メンブレンフィルター304及び調湿材314を設置したセンサーEの湿度の変化幅が小さくなっていることが確認できた。多孔質ガラスセンサーは前述したように一旦結露点近くの状態におかれたものが、急激に湿度が低下するとき欠損点になる。

【0035】

メンブレンフィルター304の設置により結露点近くの状態におかれた頻度が少なくなり、また、急激な湿度の低下が緩和され、欠損点の割合が低くなった。同様の実験をメン

10

20

30

40

50

ブレンフィルター 304 の孔径が 0.1 μm、厚さが 35 μm のものと、孔径が 1 μm、厚さが 200 μm のものを用いて行い、これらの場合も同様の結果が得られた。

【0036】

なお、上記第1～第3の実施の形態における多孔質ガラスセンサーに用いられる多孔質ガラスは可視領域で透明とするために、その平均孔径は20 nm以下であることが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明に係るオゾン多孔質ガラスセンサー用筐体の第1の実施の形態を示す図(図1(a))及びこの筐体の内部の構成を示すブロック図(図1(b))である。

10

【図2】第1の実施の形態のセンサーの温湿度特性を示すグラフである。

【図3】本発明に係るオゾン多孔質ガラスセンサー用筐体の第2の実施の形態を示す図(図3(a))及びこの筐体の内部の構成を示すブロック図(図3(b))である。

【図4】第2の実施の形態のセンサーの温湿度特性を示すグラフである。

【図5】本発明に係るオゾン多孔質ガラスセンサー用筐体の第3の実施の形態を示す図(図5(a))及びこの筐体の内部の構成を示すブロック図(図5(b))である。

【図6】第3の実施の形態のセンサーの温湿度特性を示すグラフである。

【符号の説明】

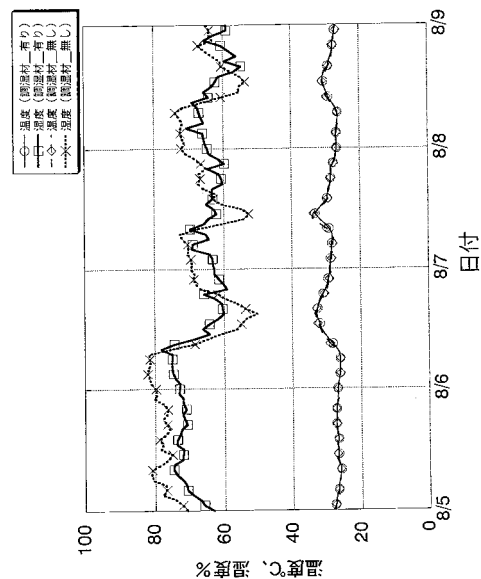
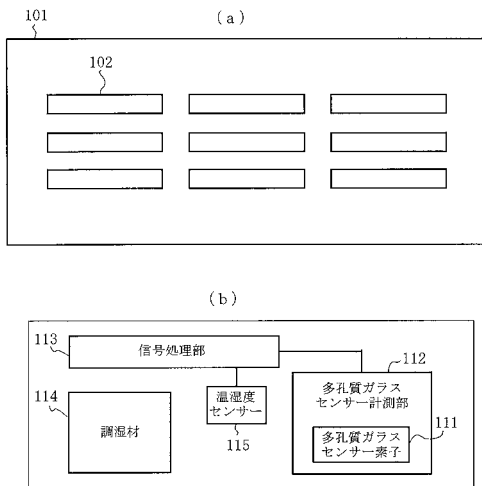
【0038】

101, 201, 301...オゾン多孔質ガラスセンサー用筐体、102, 202, 302...スリット、203, 303...スリット領域、204, 304...メンブレンフィルター、111, 211, 311...多孔質ガラスセンサー素子、112, 212, 312...多孔質ガラスセンサー計測部、113, 213, 313...信号処理部、114, 314...調湿材、115, 215, 315...温湿度センサー。

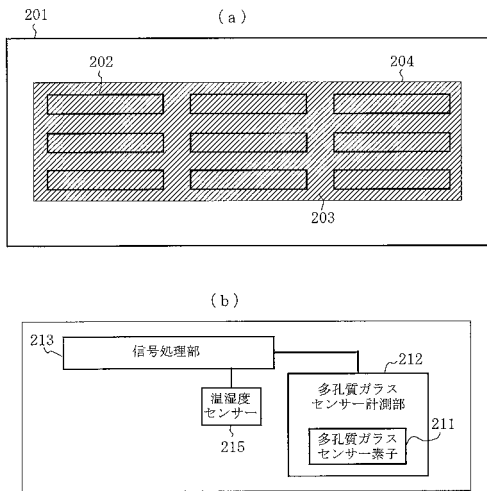
20

【図1】

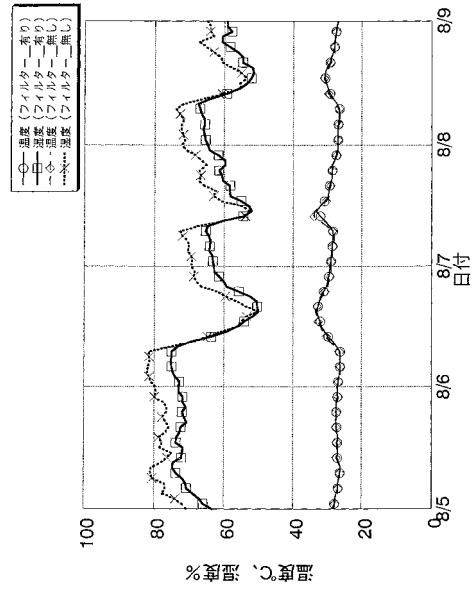
【図2】



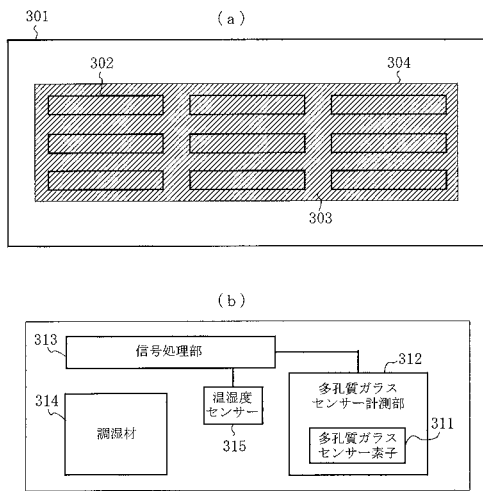
【図3】



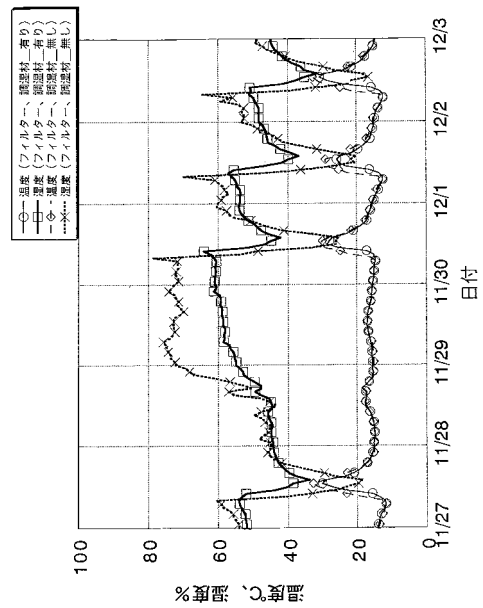
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小川 重男  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 國岡 達也  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

審査官 浅野 美奈

- (56)参考文献 特開2004-144729(JP,A)  
特開2001-116738(JP,A)  
特開2000-111541(JP,A)  
特開2006-258532(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 31/00-31/22  
JSTPlus(JDreamII)