

美術館・電子デバイス施設対応超高感度型アンモニア検知管

Development of Super-Sensitivity Detector Tube for Very Small Quantity of Ammonia and Its Application to Clean Room and Museum

武 廣 絵里子 涌 井 健 荒 井 良 延
寒河江 昭 夫 市 野 雅 之¹⁾ 高 橋 幸 成¹⁾
本 間 弘 明²⁾

要 約

建物内部の空気質環境として、美術館や電子デバイス施設では、空気中に存在する微量アンモニアの低減化が望まれている。微量アンモニアは、美術館の場合、絵画や写真などが変色・劣化の原因となる。電子デバイス施設では、空気中の分子状汚染（化学汚染）の問題が顕在化しており、特にアンモニアによる歩留まりが問題となっている。そのため、建築的・設備的対策を行うことが必要であるが、材料や施工中のアンモニア濃度を測定し把握しなければならない。しかし、従来のアンモニア測定法は、化学分析を行うため専門的な技術と結果取得に時間を要した。そこで、簡単にその場にて判定できる『超高感度型アンモニア検知管』を美術館濃度レベルと電子デバイス施設濃度レベルの2種類開発し、実際の美術館、電子デバイス施設にて適用性の評価を行った。その結果、従来の測定法と非常に高い相関を得ることができ、現場簡易測定法として良好な特性を示した。

目 次

- I. はじめに
- II. 検知管の基本特性
- III. 検知管の適用検討
- IV. 結果及び考察
- V. 美術館既存方法（環境モニター）と検知管の活用
- VI. まとめ

I. はじめに

室内に存在する微量アンモニアは、美術館の場合、絵画や写真などが変色・劣化を起こす¹⁾。電子デバイス施設の場合は、空気中の窒素酸化物（以下、 NO_x ）、硫黄酸化物（以下、 SO_x ）と反応して塩を生成してウェーハ表面に付着する事でヘイズ（曇り）を起こして歩留まりを悪くする。そのため、竣工時のアンモニア濃度を規定される場合が多く、竣工時までアンモニア濃度を低減しなければならない。

建設時における濃度低減化には、低アンモニア型の材料選定・ケミカルフィルターのアンモニア除去効果の確認、また施工中のアンモニア濃度監視が必要である。そのためアンモニア濃度を測定し、評価する必要性が高い。

アンモニア濃度規定値は、美術館、電子デバイス施設、いずれも $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下である。このような微量を対象とする場合は、液体捕集-イオンクロマトグラフィー法による計測手段（以下、精密法）しかなかった。精密法は結果が判定できるまでに時間を要し、また専門の化学分析技術が必要であるため、竣工測定・材料選定時の濃度管理・対策への対応が困難であった。最近では、電子デバイス施設を対象とした自動モニタリング装置も出回り始めているが、高額・固定式であるため、使われる範囲が限定され竣工検査に使用す

るには不適である。そのため、これら問題点を改善すべく美術館や電子デバイス施設の微量アンモニアを簡易に短時間で測定できる検知管を開発した。

開発した検知管が美術館や電子デバイス施設に適用できることを確認するために、精密法による計測値と検知管による計測値を比較し良好な結果が得られたので報告する。

II. 検知管の基本特性

1. 仕様

開発した検知管は、検知管内に対象空気を吸引し、空気中に存在するアンモニアを管内に充填した検知剤に反応・変色させ、その変色長さからアンモニア濃度結果を得るものである。検知管内に多量の空気を通気させることにより高感度化を可能とした。

測定は対象空気を流量 $400\text{ml}/\text{min}$ で1時間吸引し、吸引終了後、

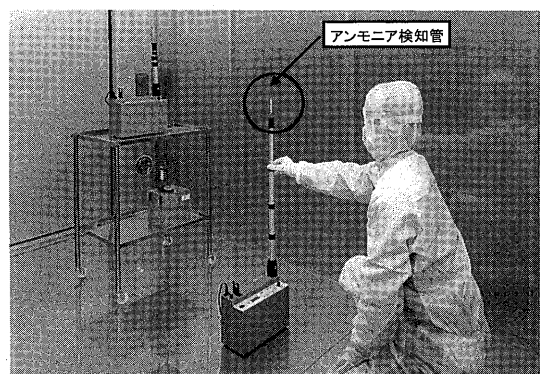


Photo 1 クリーンルームでの測定状況
(Measurement of ammonia for Detector tube
at clean room)

1) 建築設計エンジニアリング本部
2) 光明理化学工業株式会社

キーワード：検知管，クリーンルーム，美術館，
アンモニア，空気質

直ちに変色部を読み取ることでアンモニア室内濃度結果が得られる (Photo 1)。

検知管は美術館などの濃度レベルに対応する高感度型 (10 ~ 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と電子デバイス施設の濃度レベルに対応する超高感度型 (1 ~ 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の2種類を作製した。

検知管へのアンモニア濃度の目盛校正は、パーミエーションチューブ法で発生させたアンモニアガスを、6段階希釈して所定の低濃度標準ガスとして通気させ、その時の所定の濃度ガスによる検知管の変色長さをを用いて作製した²⁾。

2. 構造

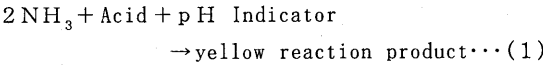
検知管の構造を Fig. 1 に示す。

検知管は内径 4.0 ϕ のガラス管に検知剤を充填し、白色保護剤を両端に付け飛散しないようにした。検知剤には酸性試薬と PH 指示薬を含浸させた。

3. 反応原理

反応原理を式 (1) に示す。

測定対象空気中に含まれるアンモニアが検知剤に接触することで酸性試薬と中和反応を起こし、検知剤に含浸している PH 指示薬が酸性時の淡紫色から淡黄色へと変化する呈色反応を利用したものである³⁾。



4. 温度・湿度の影響

検知管は、化学反応・呈色反応を用いているため、高感度・超高感度型検知管指示値に対する温度・湿度の影響をアンモニア標準ガスを用いて確認した。標準ガス濃度は 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲とした。温度影響の確認は、湿度を 50%RH として温度 10 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で行った。湿度影響の確認は、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ として湿度 10 ~ 90%RH の範囲で試験を行った。

検知管指示値への温度の影響を Fig. 2 に、湿度の影響を Fig. 3 に示す。高感度型検知管に対する温度・湿度の影響は少なかった。超高感度型検知管は、温度の影響を若干受ける傾向は見られたが、電子デバイス施設での使用を想定して開発したため、一般的なクリーンルームにおける、23 $^{\circ}\text{C}$ 、45%RH の定常的な環境にて使用することを考慮すると十分に活用可能と考える。

Ⅲ. 検知管の適用検討

1. 計測対象建物

計測対象となった建物の概要を Table 1 に示す。

美術館としては、アルカリ対策を施した美術館にて、内装工事中、竣工時、竣工後の約 10 ヶ月間に渡り、低濃度から高濃度範囲までの計測を行った。

また電子デバイス施設としては、稼動中、竣工時のクリーンルーム、及び化学物質を極限まで低減した弊社研究所内の空気質評価室 (空気質ラボ)⁴⁾ の 3 ヶ所のクリーンルームで、超低濃度から通常濃度範囲までの環境にて計測を行った。

2. 実験方法

(1) 精密法との比較

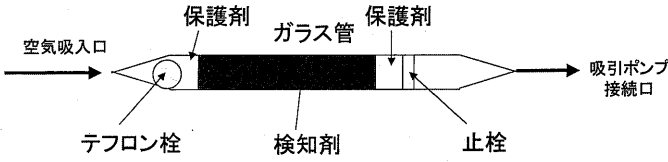


Fig. 1 アンモニア検知管の構造
(Structure of detector tube for ammonia)

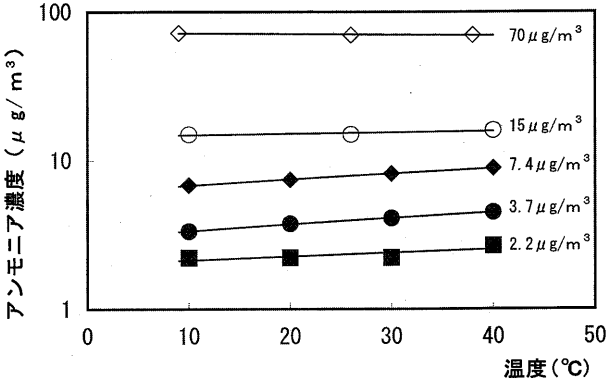


Fig. 2 検知管指示値への温度の影響
(Relationship between temperature and Detector tube : at humidity 50%RH)

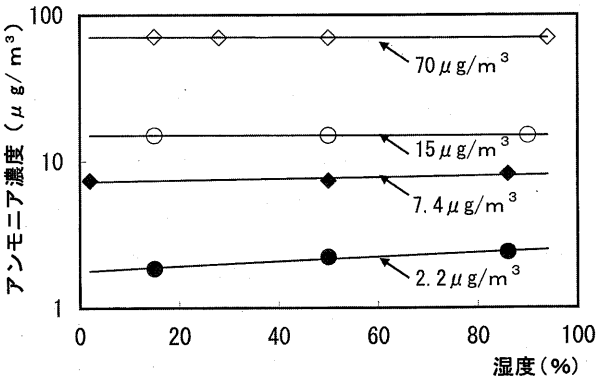


Fig. 3 検知管指示値への湿度の影響
(Relationship between humidity and Detector tube : at temperature 25 $^{\circ}\text{C}$)

Table 1 計測対象建物概要
(Measurement of ammonia for Detector tube)

No.	対象建物	ケミカル対策状況	測定場所
1	美術館	アルカリ対策	J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U
2	クリーンルーム①	—	A, B, C, D
3	クリーンルーム②	有機物対策	E, H, I
4	弊社「空気質ラボ」	空気質評価室 (超低濃度)	F, G

インピンジャーによる液体捕集でサンプリングし、捕集液中のアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィーで定量し、アンモニア濃度に換算後、検知管計測値と比較した。検知管計測値への干渉ガスの影響を検討するため、捕集液中の NO_x 、 SO_x 、有機酸、アミン類の定量・調査も実施した。検知管は高感度型と超高感度型の2種類を濃度状況に合わせ適宜用いた。

美術館における精密法のサンプリング時間は1～2時間とし、高感度検知管の測定は精密法と同時に実施した。

クリーンルームでは精密法のサンプリングは24時間行い、超高感度検知管の計測は精密法24時間中に2～3回実施した。

(2) 検知管計測値の比較

電子デバイス施設であっても、状況により超高感度型検知管の濃度レベルを超える環境もあり得る。このような場合は、超高感度型検知管の吸引時間を短縮・使用することで対応する。そこで、電子デバイス施設において、高感度型検知管と超高感度型検知管の計測値の差異を確認するため、高感度型検知管は規定の1時間吸引、超高感度型検知管はスケールオーバーとなり得る場合、時間を適宜短縮して同時に行い、計測値を比較した。超高感度型検知管の測定値は規定の時間当たりの濃度に換算して結果とした。

IV. 結果及び考察

1. 精密法との比較

(1) 美術館での実測結果

美術館で実施した精密法と高感度型検知管による計測値の関係をFig. 4に示す。

$12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ までの範囲で検知管の計測値は精密法に比べ若干高めを示すものの、精密法と検知管の計測値には強い相関が見られた(相関係数=0.96)。

(2) 電子デバイス施設での実測結果

3ヶ所のクリーンルームで実施した精密法と検知管による計測値の関係をFig. 5に示す。

電子デバイス施設の場合は、超清浄濃度から通常のクリーンルーム濃度範囲にて、高感度検知管同様高い相関が得られた(相関係数=0.95)。

図中、Dの1点のみが外れた。その原因として、計測場所には装置が多数設置された狭い空間であったため、計測者の存在が影響したと思われる。検知管のサンプリング時間が1時間であるのに対し、精密法のサンプリングは24時間を要するため、精密法の場合、24時間の平均化された計測値となる。そのため両者の計測値が異なったと思われる。

このことから検知管は、短時間内における濃度変動にも応答性が高いと言える。

2. 高感度型及び超高感度型検知管の整合性

高感度型検知管と超高感度型検知管を用いて、同時に計測した結果をFig. 6に示す。

$3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で実施し、2種類の検知管の計測値には大きな差がなかった事を確認した。これは、2種類の検知管の各々の使用濃度範囲を超える場合でも、吸引時間を適宜調整する事で精度良い結果が得られると言え、測定対象の空間濃度が未知の場合でも、2種類の検知管を用意する事で十分に対応できると

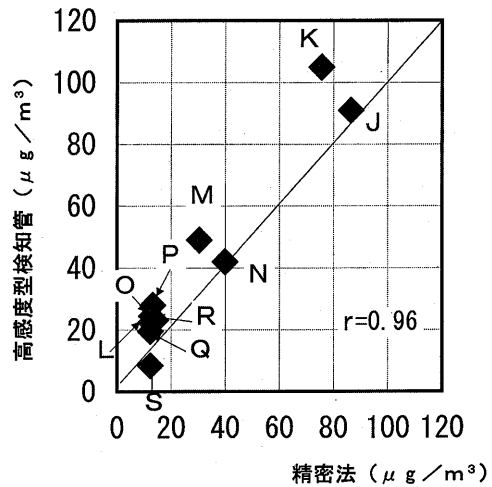


Fig. 4 高感度型検知管と精密法の比較
(Data comparison of concentration between chemical analysis and Sensibility detector tube in Museum)

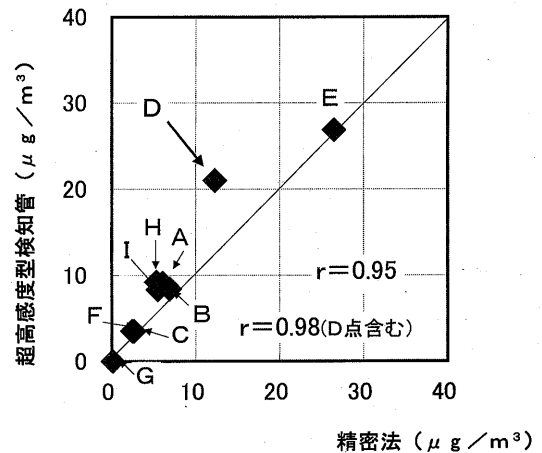


Fig. 5 超高感度型検知管と精密法との比較
(Data comparison of concentration between chemical analysis and Super-sensibility detector tube in Clean room)

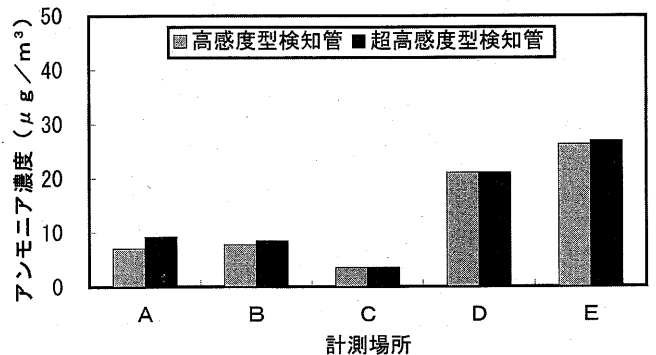


Fig. 6 高感度型検知管と超高感度型検知管の整合性
(Comparison of detector tube data between Sensibility and Super-sensibility)

判断できる。

3. 干渉ガスの影響

精密法で測定した酸性物質濃度をFig. 7に示す。

最大 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の酢酸、最大 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の SO_x が検出されている。これらの濃度下で測定した検知管の測定結果はFig. 4, Fig. 5に示すとおり精密法と良い対応を示している。これらの濃度範囲であれば干渉ガスの影響を受けないものと判断される。なお、これらの濃度は筆者らの保有する施工中のデータ⁵⁾ と比べると、竣工直前の比較的高い濃度と同等であったと言える。竣工後は低下して行くと推測されるため、通常的美術館等における計測には大きな問題がないと思われる。

V. 美術館既存方法（環境モニター）と検知管の活用

1. 調査実験方法

美術館の空気環境評価には既存方法として、空気質の酸性・アルカリ性を変色状況から5段階で目視判定する「環境モニター」⁶⁾ が使われる場合が多い。発色試薬を試験紙先端に付着させ対象空气中に24時間暴露・変色させる方法である。環境モニターは、アンモニアを含むアルカリ性物質と、 NO_x 、 SO_x 等の酸性物質の総合的な評価である。そこで、環境モニター判定結果と検知管によるアンモニア濃度計測値との比較を標準ガス ($3 \sim 70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) にて行った。環境モニターは24時間標準ガス内に放置して反応・変色を目視で判定した。検知管は24時間中4回計測を実施した。

2. 結果

環境モニター判定結果と検知管計測値の関係をFig. 8に示す。

両者には高い相関が見られた。美術館の空気環境評価には、酸性、アルカリ性を総合的に判定する環境モニターとともに、アルカリ問題の代表物質であるアンモニアを定量することができる検知管を併用する事で、更に詳細な評価が可能であることを確認した。

VI. まとめ

美術館や電子デバイス施設における低減対象物質の1つであるアンモニアの簡易計測手法として検知管の開発を行い、実際の建物に適用し、精密法と比較し実用性を検討した。

- 精密法と検知管の相関は、美術館、電子デバイス施設ともに、高い相関が得られた。
- 高感度型検知管と超高感度型検知管双方の差異がないことを実際の環境下で確認した。
- 検知管は、温度・湿度の影響は受けないことを確認した。
- 建物内部における共存ガスの影響は、検知管に対して影響が少ないことを確認した。
- 美術館のアルカリ問題を判定する環境モニターと検知管を比較した結果、両者には高い相関が得られた。

以上より、高感度型検知管と超高感度型検知管は簡易計測ツールとして使用できることが確認された。

参考文献

- 見城敏子；収蔵物の保存法，空気調和・衛生工学，第57巻，第8号，(1983)，pp. 37-41.
- 本間弘明ほか；超高感度型アンモニア検知管の開発（その1），

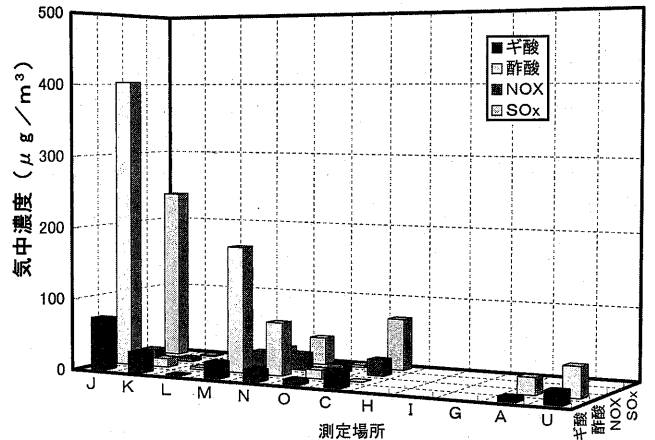


Fig. 7 酸性共存ガスの影響
(Influence of acid gas to Detector tube)

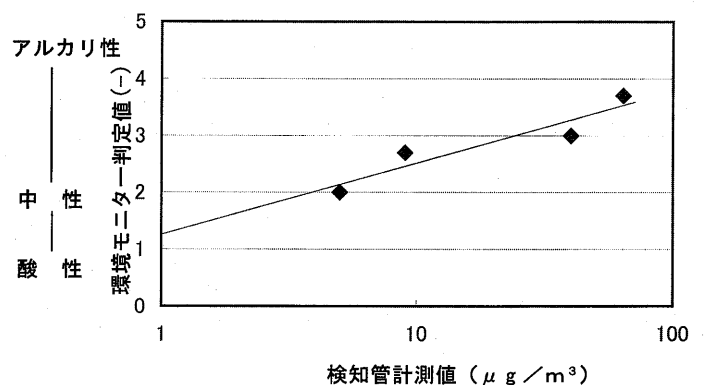


Fig. 8 環境モニターとの比較
(Data comparison of result between Monitor for environment and concentration by Detector tube)

日本建築学会大会梗概集，(2002)。

- 光明理化学工業株式会社；有害ガスハンドブック。
- 涌井健ほか；超清浄実験施設『空気質ラボ』の開発，鹿島技術研究所年報，第49号，(2001)。
- 武廣絵里子ほか；美術館における空気質環境（その1），日本建築学会大会梗概集，(1996)。
- 田邊三郎助；美術工芸品の保存と保管，フジテクノシステム。
- 武廣絵里子ほか；超高感度型アンモニア検知管の開発（その2），日本建築学会大会梗概集，(2002)。
- 武廣絵里子ほか；超高感度型アンモニア検知管の開発とクリーンルーム・美術館への適用，空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，(2003)。
- 寒江昭夫ほか；ミュージアムの環境エンジニアリングに関する検討（その4），日本建築学会大会梗概集，(2002)。