

R-4-78

# スモッグチャンバーによる炭化水素— 窒素酸化物系光化学反応の研究

— 昭和52年度 中間報告 —

Smog chamber studies on photochemical reactions  
of hydrocarbon-nitrogen oxides system  
Progress report in 1977

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

国立公害研究所報告第4号

正 誤 表

頁	行	誤	正
3	下から7行	<u>測</u> 面	<u>側</u> 面
5	下から9行	大島 <u>恵</u> 一	大島 <u>耕</u> 一
5	下から9行	日本真空株式	日本真空 <u>技</u> 術株式
17	上から11行	スモ <u>ッ</u> ク	スモ <u>ク</u>
17	下から9行	6 0 6 5 <u>1</u>	6 0 6 5 <u>ℓ</u>
18	下から10行	反応生成物, <u>  </u>	反応生成物 <u>の</u>
22	上から8行	S O <sub>2</sub> (<10 ppb <u>C</u> )	S O <sub>2</sub> (<10 ppb )
57	上から9行	図 <u>3</u> (a)-(c)	図 <u>2</u> (a)-(c)
60	図5	横軸 0.50 スケール位置	図上 5 mm 左へずらす
60	図5の説明	図 <u>4</u> および図 <u>5</u>	図 <u>3</u> および図 <u>4</u>
61	図6縦軸	脱落	[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub> (ppm)
63	式(VII)	$\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [NO_2]$	$\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [NO_2]_0$
65	図9縦軸	脱落	[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub> (ppm)

## 序

光化学スモッグの発生は眼の痛み、呼吸困難や吐き気のような人体被害の他に、葉の壊死などの植物被害を与えることが認められている。これは大気中で窒素酸化物と炭化水素が太陽の光エネルギーによって、光化学反応を誘起することによって発生する二次的な大気汚染であるというのは、1950年代の初めに Haagen - Smit 等によって指摘されていた。そして、この光化学現象の基本的な理解なくしてはその発生を防止したり、有効な汚染の規制を行なうことは不可能である。

しかるにこの光化学反応は何百種類もの素反応の組み合わせによる複雑な反応であり、かつオゾン自身が反応し易い物質であるために濃度の時間的な変化を測定することも容易ではなかった。そのため、我が国はもとより諸外国においてもまだ十分な研究成果が得られてはいなかった。また現実の大気中における化学反応は、反応物質の濃度が一定ではなく、また気象条件にも大きく影響されるために、現象の再現性に乏しく、単なるフィールドの観測だけではこの現象の解明に到ることは困難である。

当研究所でスモッグチャンバーを建設したのは正にこのためである。当研究所のスモッグチャンバー並びに付属の測定装置などはその設計、建設に当り、予備実験や諸外国の同種の施設を参考にした上で、各種の改良を加えてあるが、幸いにしてこれらの設計上の新規の工夫、考察がすべて成功し、現在世界中で稼働中の装置の中で最高水準の機能を達成し、また貴重なデータを産出しつつある。その第一歩として、光化学反応性の高い低濃度のプロピレンを用いた実験を行い、光化学オキシダントの生成反応をスモッグチャンバー内で再現することに成功した。

現実の光化学スモッグの発生防止という当初の目標を達成する迄には、なお多くの実験と化学理論の完成を必要とするが、スモッグチャンバーが完成し、また生成されるオキシダント濃度に関する若干の新しい知見も得られたので、まとめてこの中間報告書を刊行する運びになった。本研究は昭和52年度より当研究所の特別研究の一つとして取りあげられ、現在も継続中である。この研究に関して今後、関係各位から行政面および研究面の両面にわたって、厳しい御批判や御援助を賜わるよう切に希望する次第である。

国立公害研究所副所長

近 藤 次 郎

1978年8月

# 目 次

序 (近藤 次郎)

I. 研究成果の概要と意義 (奥田典夫) .....	1
II. 新しいスモッグチャンバーとこれからの研究 (秋元 肇) .....	9
III. 報 文	
1. 真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性 .....	17
秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷺田申明・奥田典夫	
2. 赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および気相滴定法による オゾン測定器の絶対校正 .....	39
秋元 肇・井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・奥田典夫	
3. 真空型光化学スモッグチャンバーによるプロピレン-窒素酸化物系 光酸化反応におけるオゾン生成の研究 .....	53
秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫	
資 料	
表 I. プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の $[C_3H_6]_0$ , $[NO_x]_0$ に対する依存性実験データ .....	67
表 II. プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の光量依存性実験データ .....	89
表 III. 真空焼き出し型光化学スモッグチャンバーの バックグラウンド反応性実験データ .....	95

# CONTENTS

## Preface

J. KONDO

I. Outline and significance of the studies .....	1
M. OKUDA	

II. New smog chamber and New studies .....	9
H. AKIMOTO	

## III. Original papers

1. Design and Construction of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog Chamber .....	17
H. AKIMOTO, M. HOSHINO, G. INOUE, F. SAKAMAKI, N. WASHIDA and M. OKUDA	
2. Absolute Calibration of Ozone Analyzers by the Method of IR Photometry, UV Photometry, and Gas Phase Titration .....	39
H. AKIMOTO, G. INOUE, F. SAKAMAKI, M. HOSHINO and M. OKUDA	
3. Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System .....	53
H. AKIMOTO, F. SAKAMAKI, M. HOSHINO, G. INOUE, and M. OKUDA	

## Data

Table I. Experimental data of the dependence of $[O_3]_{max}$ on $[C_3H_6]_0$ and $[NO_x]_0$ in the Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System .....	67
Table II. Experimental data of the dependence of $[O_3]_{max}$ on light intensity .....	89
Table III. Experimental data of the background reactivity for the evacuatable and bakable photochemical smog chamber .....	95

# I

## 研究成果の概要と意義

奥田典夫（大気環境部）

### 1. はじめに

光化学スモッグの被害が、 $\text{NO}_x$  と炭化水素の光酸化反応によって生成したオキシダントによるものであることが明らかになって、オキシダントの環境基準は一時間値として0.06 ppmと決定された。<sup>1)</sup> この環境基準を達成するために、フィールド調査の結果、早朝の非メタン炭化水素を0.20～0.31 ppmCにする必要があることが指針として出された。<sup>2)</sup>

その後、光化学オキシダント規制対策の研究の進展につれて、フィールド調査結果だけに依存した方法の欠点が明らかになり、スモッグチャンバーによる光化学スモッグ生成反応のシミュレーション実験が重要視されるようになった。現在、この分野の研究が最も進んでいる米国では、スモッグチャンバーによるシミュレーション実験と化学反応モデルによる理論的シミュレーションを組み合わせ、新しい汚染予測方法を採用している。

従って、現時点ではスモッグチャンバーによる環境大気濃度の光化学オキシダント生成実験の結果は光化学大気汚染の規制対策のために不可欠なデータである。しかしながら、既存のチャンバーでは、このような低濃度域における実験について十分な精度を出しえない。本研究所のスモッグチャンバーはこのような要請にこたえるために、建設された。

本チャンバーの建設は研究所設立準備委員会の小委員会において理化学研究所 今村昌主任研究員によって発議されたものである。大気環境部発足と同時に、大気化学研究室において設計が始められ、昭和51年度末に、建設が完了し、性能試験が開始された。本チャンバーは環境大気中の低濃度の汚染質によって生ずる光化学反応を研究するために、後述するような、いくつかの新しい設計方針に基づいてつくられた。

本装置は自動化装置のおかげで予期以上の稼働率で運転することができたので、昭和52年度中に、性能試験などの基本的実験をすべて完了しただけでなく、光化学反応性の高い炭化水素であるプロピレンを用いて、環境大気中の光化学オキシダント生成反応を実験的にシミュレートする本実験を行うことができた。その一部は52年度環境白書中にも引用されている。

昭和52年度から、本スモッグチャンバーを用いた特別研究が開始され、 $\text{NO}_x$ —炭化水素—空気系の光化学反応の一般的な基礎研究とともに、光化学オキシダント規制に直接的に関係する諸問題、例えば、炭化水素の光化学反応性、オキシダントポテンシャルについても研究が行われた。昭和52

年度の研究結果から、本チャンバーが所期の性能を発揮し、光化学大気汚染対策のための基礎データを測定するために極めて有力な装置であることが明らかになったので、本報告書にその成果の一部を取りまとめた。

## 2. 光化学大気汚染とその研究の現況

光化学スモッグは眼の痛み、呼吸困難、吐き気のような人体被害や農作物の被害を起こす。人体被害のうち、吐き気などの重症被害は日米両国で認められているが、その原因は未だに不明である。そのためには光化学エアロゾルの研究などを一層進める必要がある。

光化学スモッグの発生は東京近辺だけでなく、南関東一帯、大阪湾地域など、非常に広域にわたる大気汚染であることが明らかになった。その被害は都市域だけでなく、汚染質が移流する過程で、さらに生成し、農村地帯にも被害を及ぼすことが認識されるようになった。

国外では、米国のみならず、オーストラリア、オランダ、ドイツ、英国などで発生するようになり、オキシダントの主成分であるオゾンのバックグラウンドが環境基準値に近いことが判明し、局地的な光化学大気汚染とグローバルなオゾン分布の関係が注目されるようになった。さらに、成層圏オゾンの地表への侵入、成層圏オゾンの破壊の問題などによって、オゾンの環境影響は広い視野で研究することが要求されるようになった。

国内では、昭和50年に関係省庁の局長によって構成される光化学スモッグ対策推進会議から総合的な防止対策ならびに推進すべき研究の方向が出された。昭和47年以降、環境庁によって、東京湾地域や大阪湾地域の広域にわたるフィールド調査が行われ、汚染予測手法の開発が行われている。国際的には、OECDの環境委員会に、光化学オキシダントの専門家グループがつくられ、防止戦略を検討している。<sup>3)</sup> また、日米政府間で、光化学大気汚染専門家会議が昭和48年以降、毎年開かれている。

光化学大気汚染の最も体系的な研究を行っているのは、米国環境庁の環境科学研究所（リサーチトライアングル・パーク）であり、現在の問題点を、次の8課題にまとめ、国際会議を開いて検討している。<sup>4)</sup>

- (1) 炭化水素の光化学反応性
- (2) 成層圏オゾンの侵入
- (3) 天然有機物によるオゾン発生
- (4) オキシダントの広域にわたる移流
- (5) 光化学大気汚染シミュレーションモデル
- (6) スモッグチャンバー実験の評価
- (7) オキシダントの測定法
- (8) オキシダント規制戦略

課題(2), (4)は気象学的問題であり, 課題(1), (3), (6)は大気化学的問題である。これらを総合することによって(5), (8)は達成される。これらの課題に対する環境科学研究所の評価を一口にいうならば, 総合的なシミュレーション(課題5)は実用の段階にいたっていないので, 当面は化学反応モデルに重点をおいた方法(課題1, 6)によって規制を行うということである。

### 3. オキシダント規制戦略の変遷

光化学オキシダントが $\text{NO}_x$ と炭化水素の光化学反応によって生成することは, 比較的以前からわかっていたが, これらの原因物質とオキシダントの定量的関係については現在なお, 明確でない。米国は,  $\text{NO}_x$ よりは, むしろ炭化水素の排出を規制して, オキシダント濃度の低下を計画し, フィールド調査の結果から, 早朝の非メタン炭化水素の濃度と日中のオキシダント最高濃度との関係を導き, これからオキシダント環境基準を満足させるための炭化水素の環境濃度を求めた。この方法は Appendix J 曲線の方法といわれる。この方法では $\text{NO}_x$ の環境濃度を考慮せず, また気象条件その他の地域的な要因を無視しているため, 大きな欠点が次第に明らかになった。

前節で述べたように, 最終目標である総合的なシミュレーションモデルが実用化されない現状では, 化学的モデルを重視する方策が取られた。すなわち,  $\text{NO}_x$ や炭化水素のような原因物質と汚染質であるオキシダントとの定量的関係を把握する方法として, スモッグチャンバー実験が選ばれた。そこで, スモッグチャンバー実験と合致する化学反応モデルがつくられ, それを基礎にして, 各地の気象条件をパラメーターに取り入れた大気化学反応モデルがつくられた。これによって, 年平均における $\text{NO}_x$ , 非メタン炭化水素, オキシダントの濃度関係を予測する方法はEKMA法<sup>5)</sup>と呼ばれ, 現在, 米国のオキシダント規制に用いられている。この方法を採用したことは $\text{NO}_x$ と炭化水素の両方からオキシダント規制を行うことを意味する。

### 4. 研究プロジェクトの編成

光化学大気汚染は環境大気中で, 化学反応と気象条件が組み合わさって発生する現象であるので, 従来の粉塵や $\text{SO}_2$ のような一次汚染質による大気汚染のように汚染状況の予測をすることが困難である。(図1)

- (1) 現象面—環境大気中の現象についてフィールド調査を行い, その化学的測定と気象学的測定を分離する。
- (2) シミュレーション実験—環境大気中の化学反応をスモッグチャンバーのように閉じた系の中で反応条件を正確に設定して, 実験的にシミュレートする。
- (3) 理論的シミュレーション
  - (i) スモッグチャンバー実験を化学反応モデルを設定して理論的にシミュレートする。
  - (ii) 上記の反応モデルと環境大気中の拡散モデルを組み合わせ, 実際の大気中の光化学大気汚



染を理論的にシミュレートする。このシミュレーションの結果とフィールド調査の結果が一致するようになって始めて、汚染予測を行うことができるようになる。

大型スモッグチャンバーを主とした本研究プロジェクトでは、上記の3側面のうち、気象学的側面を除き、従って総合的なシミュレーションの問題を除いて、化学的側面に関するすべての問題に触れる。研究テーマは次のような5つの分担課題に分けられている。

- (1) スモッグチャンバーを用いた環境濃度領域における炭化水素-窒素酸化物系光化学反応生成物の研究
- (2) スモッグチャンバーによる炭化水素類の光化学反応性に関する研究
- (3) 光化学反応モデルのための炭化水素酸化反応機構の確立
- (4) 計算機シミュレーションのための化学反応モデルの開発
- (5) 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究

実際のフィールドにおいて現象の観測を行う研究（分担課題5）は、53年度から開始される。

炭化水素の光化学反応性に関する問題（分担課題2）は、これまで小型スモッグチャンバーを用いて、芳香族炭化水素について研究を行ってきた。この問題については次の報告書で報告する。

光化学オキシダントを生成する化学反応は何百種類もの素反応の組み合わせによるものであり、生成反応に関与している素反応の速さなどを明らかにして、どの素反応の寄与率が大きいかを知ることが生成反応を理解するために極めて重要である。素反応の研究（分担課題3）は光イオン化質量分析などを用いて行っているが、今回の報告からは省いた。

これらの素反応からオキシダント生成反応を構成するモデルを作る研究（分担課題4）は53年度から開始される。

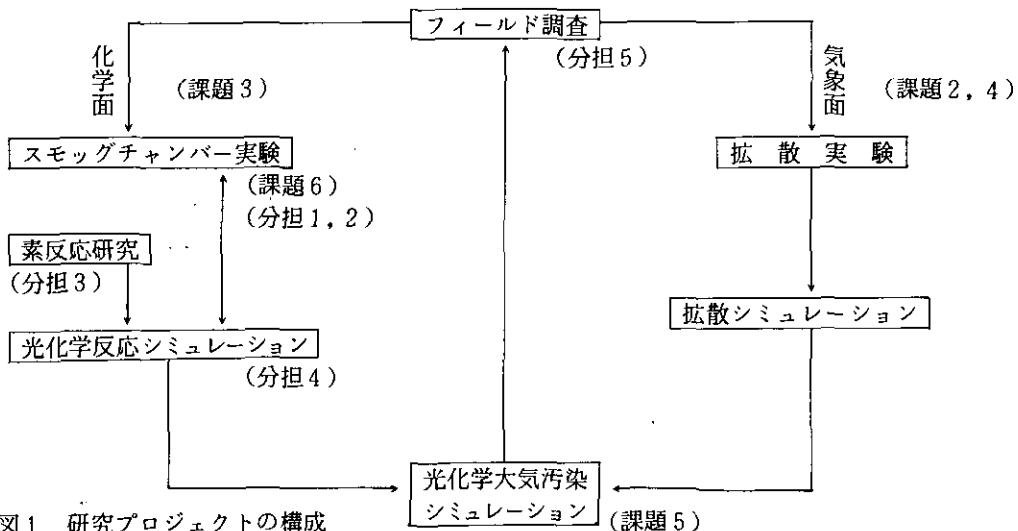


図1. 研究プロジェクトの構成

課題は EPA 環境科学研究所の課題  
 分担は本研究プロジェクトの分担課題

## 5. 研究成果

本研究プロジェクトの目的は大型スモッグチャンバーを用いて、光化学スモッグ発生に関連した光化学反応の機構を明らかにし、2次汚染質であるオゾン、NO<sub>2</sub>、PAN、アルデヒドなどの生成条件を定量的に表現して、光化学大気汚染の規制戦略の基礎資料を提供することである。

本報告書では、52年度に行われた研究のうち、分担課題1に関連した報文3報を取り上げ、最初の第1、2報で新しい設計思想に基づいて建設したスモッグチャンバーについて、その設計、校正方法、性能テストの詳細を述べた。第3報ではプロピレンを用いた一つのモデル系についての実験から一般則を導いた結果について報告した。

### (1) スモッグチャンバーの設計

本スモッグチャンバーは従来のチャンバーよりも低濃度域での実験をねらった、環境大気濃度において光化学大気汚染をシミュレートすることを目的としている。これは技術的に、一つのチャレンジであった。そこで、後に述べるように、従来のスモッグチャンバーの問題点を徹底的に検討し、新しい設計思想を立て、課題を一つ一つ技術的に解決していった。

(i) チャンバー内面の清浄化が低濃度実験の最大のポイントであるので、テフロンコーティングを行い、真空やき出し（200℃）で吸着物質を追い出す。

(ii) 光化学反応実験の精度を上げるため、キセノンアーク灯の平行光をソーラーシミュレーターに用いた。

(iii) 多種の生成物の連続分析を行うために、赤外分光系を内蔵した。特に、その精度を上げるために、光学系とチャンバーを機械的に分離する設計を行った。

(iv) テフロン内壁の不活性化のためのオゾン前処理操作の開発に成功した。

以上のような工夫によって、所定の性能をえることができた。現在、測定データの処理の自動化による能率の向上を試みている。

本チャンバーの設計審査に当っては、千葉大学 鈴木伸教授、北海道大学 大喜多敏一教授、東京大学 伊藤富造教授の御助言をえた。特に、ソーラーシミュレーターの設計については、東京大学 大島<sup>雅</sup>一教授の貴重な御援助を頂いた。また、日本真空株式会社 福留理一博士の本チャンバーシステムに対する技術的協力は極めて大きかった。

本チャンバーが極めて短時間に所定の性能を発揮できるようになったのは、これらの方々をはじめ、研究所内外の御援助の賜物である。

### (2) オゾン濃度の絶対校正

化学反応の速さを決定するためには、各反応物質の濃度を時間を追って測定しなければならない。したがって、濃度の正確な測定が化学反応の速度の実験値の精度を高めることになる。スモッグチャンバー実験の精度を決める重要な要因の一つは濃度測定である。本研究でも濃度測定は実験の基本であり、出来るだけの考慮をはかった。

光化学オキシダントの生成反応に関与する物質のなかでも、オゾンは反応しやすい物質であるために、安定な標準ガスをえることができない。そのため、オゾンの正確な濃度測定を行うことは極めて困難である。

一般に、分析方法として紫外線や赤外線を用いる分光学的方法は測定対象を攪乱させることがないので、化学反応を利用した方法に比して正確である。本研究でも、赤外線吸収と紫外線吸収を用いた。ただ、分光学的方法は ppb 程度では感度が不足するので、本チャンバーのような長光路を必要とする。

### (3) プロピレン-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成について

プロピレンはオレフィン系炭化水素で、環境大気中でも 0.01 ppm くらい存在し、光酸化を受けやすく、光化学反応性の高い炭化水素として、よく知られている。

この炭化水素を一つのモデル物質として、炭化水素-NO<sub>x</sub>系の光酸化反応を詳細に研究することを試みた。本報告は乾燥空気を用いている点で現実の環境大気と異なるが、オキシダント規制に用いられるオゾンの等濃度曲線を 0.05 ppm まで（環境基準は 0.06 ppm）実測することができた。既に、加湿空気についての実験は進行中である。

従来、スモッグチャンバー実験の一般化の試みは見られなかったが、オキシダント濃度に関する一般則として、最大オゾン濃度が照射光強度の平方根に比例すること、

$$[O_3]_{\max} \propto \sqrt{k_1}$$

および、NO<sub>x</sub>の初期濃度の平方根に比例すること、

$$[O_3]_{\max} \propto \sqrt{[NO_x]_0}$$

が見出された。すなわち、最大オゾン濃度は炭化水素濃度よりも NO<sub>x</sub>濃度の減少によって影響されやすい。このような一般式からその比例定数を光化学反応性の指標として用いる可能性がある。

## 参 考 文 献

- 1) 昭和48.5.8. 環告25.
- 2) 昭和51.8.13. 中公密.
- 3) O.E.C.D. "Photochemical Oxidant Air Pollution" Paris, 1975.
- 4) Dimitriadis, B., Altschuller, A.P., J. Air Poll. Contr. Assoc., 27, 299 (1977), *ibid.* 28, 207 (1978).  
詳細は, EPA-600/3-77-113, 114, 117, 118, 119, 120 (1977).
- 5) Dodge, M.C., EPA-600/3-77/048 (1977).

## 研究発表\*

(講演)

- (1) 秋元 肇・奥田典夫・鷺田伸明・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎：真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性，大気汚染全国協議会第18大会，福岡，(52. 11)
- (2) 井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・秋元 肇・奥田典夫：真空型スモッグチャンバーを用いたIR・UV吸収法によるオゾンの絶対校正，大気汚染全国協議会第18回大会，福岡，(52. 11)
- (3) 星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫：真空型スモッグチャンバーによる炭化水素，窒素酸化物系光化学反応の研究(1)，長光路フーリエ変換赤外分光光度計等による $C_3H_6$ — $NO_x$ 系反応生成物の分析，大気汚染全国協議会第18回大会，福岡，(52. 11)
- (4) 酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・秋元 肇・奥田典夫：真空型スモッグチャンバーによる炭化水素，窒素酸化物系光化学反応の研究(2)，環境濃度領域におけるプロピレン— $NO_x$ 初期濃度とオゾン生成量の関係，大気汚染全国協議会第18回大会，福岡，(52. 11)
- (5) 鷺田伸明・秋元 肇・井上 元・奥田典夫：光イオン化質量分析計による酸素原子とシクロヘキシルラジカルの反応，日本化学会第36春季大会，東大阪，(52. 4)
- (6) 鷺田伸明・井上 元・秋元 肇・奥田典夫：光イオン化質量分析法による酸素原子とシクロペンチルラジカルの反応，日本化学会第36春季年会，東大阪，(52. 4)
- (7) N. Washida, H. Akimoto, and M. Okuda,  
The Formation and Oxidation of  $CH_3CHOH$  Radicals, IUPAC 26th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, September 1977.
- (8) 井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・秋元 肇・奥田典夫：真空型スモッグチャンバーによるエチレン及びプロピレンの光酸化反応の研究，光化学討論会，仙台，(52. 11)
- (9) 秋元 肇：光化学スモッグチャンバーにおける大気中の化学反応の研究，環境保全，公害防止研究発表会特別講演，東京，(52. 12)
- (10) 星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫：気相における $NO_3$ ラジカルとプロピレンの反応生成物，日本化学会第37春季年会，横浜，(53. 4)
- (11) 酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・秋元 肇・奥田典夫：真空排気型スモッグチャンバーによる $C_3H_6$ — $NO_2$ 系光化学反応の解析，日本化学会第37春季年会，横浜，(53. 4)
- (12) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫・斎藤修二：エタノールラジカルと酸素原子，分子との反応，日本化学会第37春季年会，横浜，(53. 4)
- (13) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫：真空型スモッグチャンバーによるプロピレン—窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成の研究：国立公害研究所研究発表会，筑波，(53. 4)
- (14) 鷺田伸明・井上 元・秋元 肇・奥田典夫：炭化水素— $NO$ —Air系での光化学反応における

\* 関連論文を含む。

各種炭化水素のNO酸化能力, 日本化学会第36春季年会, 東大阪. (52. 4)

- (15) 鷺田伸明・高木博夫・秋元 肇・奥田典夫: 光イオン化 GC/MS の試作と有機化合物の測定, 有機化合物のマスマスペクトロメトリー討論会, 東京. (52. 11)
- (16) 高木博夫・鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: オルト, メタ, パラーキシレンのNO/H<sub>2</sub>O/空気系での光酸化, 大気汚染全国協議会第18回大会, 福岡. (52. 11)
- (17) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: H + NOの反応におけるHNO分子の検出とHNO+Hの反応速度, 光化学討論会, 仙台. (52. 11)
- (18) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: 水素原子と酸素分子の反応による一重項励起酸素分子の生成, 光化学討論会, 仙台. (52. 11)

(印刷)

- (1) N. Washida, H. Akimoto, and M. Okuda, "Formation of Singlet State Molecular Oxygen in the Reaction of H+O<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem.*, **82**, 18 (1978).
- (2) M. Hoshino, H. Akimoto, and M. Okuda, "Photochemical Oxidation of Benzene, Toluene, and Ethylbenzene Initiated by OH Radicals in the Gas Phase," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 718 (1978).
- (3) N. Washida, H. Akimoto, H. Takagi, and M. Okuda, "Gas Chromatography/Photoionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, **50**, 910 (1978).
- (4) N. Washida, G. Inoue, H. Akimoto, and M. Okuda, "Potential of Hydrocarbons for Photochemical Conversion of NO to NO<sub>2</sub>," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (in press).
- (5) M. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda, and N. Washida, "Reaction Mechanism of the Photooxidation of the Toluene-NO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> System in the Gas Phase," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (in press).
- (6) N. Washida, H. Akimoto, and M. Okuda, "HNO Formed in the H + NO + M Reaction System," *J. Phys. Chem.* (in press).
- (7) H. Akimoto, F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue and M. Okuda, "Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System," *Environ. Sci. Technol.* (in press).
- (8) 秋元 肇・井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・奥田典夫: 赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正, 大気汚染研究 (印刷中)
- (9) H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida, and M. Okuda, "Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber," submitted to *Environ. Sci. Technol.*

## II

### 新しいスモッグチャンバーとこれからの研究

秋元 肇 (大気環境部)

#### 1. スモッグチャンバー研究の問題点

光化学大気汚染は非常に非線型性の強い現象である。ここでいう“線型”“非線型”とは反応生成物(二次汚染物質), C, と反応物質(一次汚染物質) A, B, との間にたとえば,

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (1)$$

という様な明確な比例関係が成立するかどうかを目安としているが, 光化学大気汚染では, その化学反応プロセスだけを取り出しても一次汚染物質である炭化水素, 窒素酸化物濃度と二次汚染物質であるオキシダント濃度との間には単純な比例関係が成立しないことはよく知られている。更に環境大気中では化学反応と移流拡散とが同じ時間スケールで進行するため, 実際の大気中での一次汚染物質排出量と二次汚染物質濃度との関係は極めて非線型の強いものとなるのが容易に予想される。これは従来の  $\text{SO}_2$  による大気汚染の場合とは異なる光化学大気汚染現象の大きな特徴であり, 現象全体を複雑にしている大きな理由であると考えられる。

この様な化学反応要素と気象要素とが密接に結びついた現象の解明方法としては, まずそれら二つの要素を分離し, それぞれの側において充分な解明がなされた後に, それらを総合的に解析することが, 結局は現象全体の本質的解明に到達する早道である。化学反応は大気中であっても実験室内であってもその本質に変わりはない。この意味で光化学スモッグチャンバーは反応系を正しく選びさえすれば大気中の光化学反応を再現し得るはずであり, スモッグチャンバー内で起こらない様な化学反応は大気中でも起こらないはずである。

しかしスモッグチャンバーを用いた従来の研究には多くの問題点があり, 種々の混乱があったことも事実である。例えば,

(1)炭化水素, 窒素酸化物の初期濃度と生成最大オゾン濃度を同時に表示したいわゆるオゾンの等濃度曲線の形状が研究者毎に異っており, 特に炭化水素又は窒素酸化物初期濃度を減らした場合生成するオゾン濃度が減少するのか増加するのかといった極めて基本的なところでの定性的一致すら得られなかった。

(2)同一の初期濃度, 例えばプロピレン 3 ppm,  $\text{NO}_x$  1.5 ppm に光照射した時の  $\text{NO}$  の酸化速度および

最大  $O_3$  濃度は研究者によってそれぞれ2倍および3倍も相違した値が報告された。<sup>1)</sup>

(3)種々の炭化水素に対するいわゆる光化学反応性はNO酸化速度、炭化水素減少速度をものさしとした場合には研究者間にかなり良い一致がみられたが、 $O_3$ 生成濃度をものさしとした場合には研究者間の不一致は非常に大きかった。<sup>2)</sup>

これらの事実が明らかになったのは1960年代の終り頃、多くの研究室からの初期スモッグチャンバーデータが出揃った時点であったが、それらの問題点は「なぜ種々の異ったスモッグチャンバー実験のデータは一致しないのか」という点に要約され、<sup>1)</sup>「スモッグチャンバー実験結果に影響を与える因子<sup>3)</sup>」自体が研究対象となっている。その研究結果は、1976年のSmog Chamber Conference<sup>1)</sup>でも大きく取りあげられているが、そこではチャンバー材質の問題、照射光の波長分布の問題が主にとり上げられている。又この他にも特に低濃度領域の実験ではチャンバーの汚れによる影響<sup>4)</sup>(dirty chamber effect)、分析用サンプルガスの取り出しに伴う稀釈空気中の不純物の影響<sup>5)</sup>などが大きな誤差の原因となることが指摘されている。

ここで上に挙げた3つの不一致点(1)~(3)をみてすぐわかることは、スモッグチャンバー実験ではオゾン(オキシダント)の生成に関する研究者間の実験結果の不一致が特に大きいということである。このことは最初に述べたオゾン生成反応に非線型性が強いことと一致しており、これに比べてNOの相対酸化速度や炭化水素の相対減少速度はより線型性が強いいため同程度の精度の実験でも研究者間のデータのばらつきが小さいものと考えられる。即ちNOの光酸化速度は光量および共存する炭化水素濃度に比例することが知られており、又炭化水素の相対減少速度はより本質的に系内のOHラジカル濃度、およびOHとの反応速度定数に比例することが知られている。

これに対しオゾン(オキシダント)の生成濃度は光量にも、炭化水素、窒素酸化物濃度にも一次には比例しない。この様に非線型性の強い場合には、実験結果からひとつの法則性を導くためには、線型現象に対する場合よりも一段と高い実験精度が必要である。そのためにはまず反応に影響を与えと思われる実験パラメーターを出来るだけ完全におさえ込み、実験の再現性を一段と向上させることが必要である。国立公害研究所における新しいスモッグチャンバーはこの様な観点から、次節に述べるような考え方に基いて設計、建設された。

## 2. 新しいスモッグチャンバーの建設

一般にスモッグチャンバー実験では、定常光の下での生成物分析という実験方法をとるが、これは光化学の研究手法としては最も古くから行われている方法であり、この点からみればスモッグチャンバーは、光化学反応装置としては特に本質的に新しいものではない。原理的には従来の基礎研究用の光化学反応セルをそのままスケールアップすれば良いわけである。むしろ問題は従来のスモッグチャンバーの多くが、その様な基礎研究で常用されている光化学反応装置という概念を十分取り込まなかった点にあると思われる。

一般の気相の光化学反応に影響を及ぼす反応パラメーターとしては(1)温度、(2)圧力、(3)反応物及び生成物濃度、(4)光強度、(5)照射光波長などであるが、この他特にスモッグチャンバーの場合に重要となる因子としてチャンバー壁面材質の問題と、壁面でのガスの吸脱着の問題が挙げられる。そこで国立公害研における光化学スモッグチャンバーの建設にあたっては、これらの反応パラメーターをおさえむことを目標として、次の様な基本仕様で設計を行った<sup>6)</sup>。(報文1参照)

1. チャンバー本体は高真空排気及び加熱焼き出しが可能なものとする。これによりチャンバー壁面における吸着ガスの脱着によるいわゆるチャンバーの汚れの影響を除くことができる。又チャンバー内を減圧にできるのでサンプル取り出しに伴う稀釈空気が必要でなくなり、低濃度実験の精度をあげることができると考えられる。又反応温度の制御は加熱焼き出し用と兼ねた熱媒体をチャンバー本体のまわりに循環させることにより0~40℃の間で±1℃の範囲で行う。

2. チャンバー内壁はPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオアルキルビニルエーテル共重合体)被覆のステンレス製とする。これは最近のチャンバー材質の研究により、金属、ガラス、テフロン順に反応に対する壁面の活性度が低くなることが報告されているので、表面反応の影響を最小にするためテフロン系物質の被覆を行った。既成のスモッグチャンバーの中にはアルミニウムの金属表面が露出しているものが多いが、これは上記の研究結果からみて表面反応の影響を受ける可能性が大きく、実験誤差の大きな原因となるものと思われる。又本スモッグチャンバー内には当初長光路赤外吸収用多重反射鏡取付台、真空排気用パイプ、攪拌用ファン等PFA被覆を行わなかった金属面が存在したが、これらの露出面はNO<sub>2</sub>のNOへの還元をもたらすことがわかった。この還元は表面でのゼロ次反応であり、NO<sub>2</sub>濃度が低い程顕著に現われる。このため性能テストの過程で、上記の金属部分の内、反射鏡取付台を除いてPFA被覆を行い金属の露出面積ができるだけ小さくなるようにした。この点からも従来のスモッグチャンバーの金属露出面は好ましくないものと思われる。

被覆材料の選択にあたっては、いくつかの可能性のあるものについてオゾンの減衰試験を行った。試験結果はガラスライニング、FEP(フロロエチレンプロピレン共重合体)、PFAの順にオゾン減衰が小さく、他の被覆用テフロンはこれらより活性が大きかった。ガラスライニングは大型チャンバーに対して技術的に困難ということで、上のオゾン減衰試験結果、200℃までの耐熱性及び薄く被覆できること等を考慮して本チャンバーではPFAを用いた。しかし最近ガラスライニングされた4 m<sup>3</sup>のスモッグチャンバーがアメリカで建設されており、<sup>7)</sup> 少なくともオゾン減衰の点からはやはりPFAより優れているようである。

3. 光源として、従来のスモッグチャンバーは波長分布の異なる何種類かの蛍光灯を組み合わせ、太陽光に近い波長分布をつくりあげた。蛍光灯を用いる場合、その光強度の関係からチャンバー壁面の大部分が光照射を受けることになり、そのため、壁面上での光化学反応が避けられない。一般に、反応容器壁面上の反応は気相の反応と生成物が異なることが多く、純粋に気相の反応を研



究するためには、出来るだけ壁面上の反応を防ぐ工夫が必要である。

通常の光化学反応実験では円筒型の反応セルを用い、表面積の少ない、一端の円を円形の平行光で照射する。従来のチャンバーは表面積の多い円筒の側面を蛍光灯で照射したのに対して、本チャンバーでは通常の光化学反応実験に従って、表面積の少ない一端から照射する様に設計した。この様なタイプの大型スモッグチャンバーは我が国では最初である。

光源としては近紫外部の波長分布特性が太陽光に近い高圧キセノンアークランプを使用した。光源の光学構成は光強度の均一性を見地から当初一灯式カセグレン方式を検討したが、ランプの安定供給、保守維持の容易さから多灯式（1kW、19灯）同軸水平投射型を採用することとした。

4. チャンバー本体に長光路フーリエ干渉赤外分光器を組み込み、通常の大気汚染モニター機器で測定しにくい生成物の検出、定量を行う。本スモッグチャンバーの建設にあたって技術的に最も困難だったのは、この様な大型の反応容器にどのような方式で多重反射鏡を組み込み、容器を200℃に加熱した時の熱膨張による熱ひずみを避けるかという点であった。この点に関しては、従来の長光路分光器でしばしば用いられた様に、光学系を容器とは独立させる方式を用いた。多重反射鏡と赤外分光器を重さ数トンのコンクリート製光学ベンチの上に固定し、チャンバー本体はベローズで光学ベンチと接続しているので、両者の機械的動きは全て独立である。

### 3. これからのスモッグチャンバー研究

国立公害研究所に設置されたスモッグチャンバーを用いてとり組まなければならない問題の第1点は前に述べた非線型性の強いオゾンの生成反応をどのようにして一般化パラメーターの関数として線型近似するかという点である。本報告書に報告する報文3はその第1歩であるが、最大オゾン濃度が炭化水素過剰領域では近似的に光量及びNO<sub>2</sub>初期濃度の平方根にそれぞれ比例することを示すことができた。スモッグチャンバーデータが光化学スモッグ抑止戦略に組み込まれるためには、その実験結果が単なるケーススタディ（パラメーターが完全におさえられていない特殊条件下の事例）ではなく、何らかの法則性、即ち一般化されたパラメーターに対する関数関係が導かれていなければならない。パラメーターを完全におさえることの困難な野外測定と異って、スモッグチャンバーの様な実験室的研究では実験条件によらない何らかの一般化された関係、又は一般化された定数が得られなければその研究の学問的・実用的価値は余り大きくないであろう。

問題の第2点はオゾン以外の光化学二次生成物、現在既に知られているアルデヒド、PAN以外にも多数生成されると思われる潜在的毒性物質を明らかにすることである。オゾン以外の二次的に生成する有機化合物の種類と濃度は当然個々の炭化水素の種類によって異なる。大気中には数10種以上の炭化水素及び関連有機化合物が存在するので、環境大気中の非オゾンオキシダントの評価にはそれらから生成する多くの二次生成物についての情報が必要である。

問題の第3点はこれらオゾン及びその他の反応生成物の生成に関するスモッグチャンバーの実験

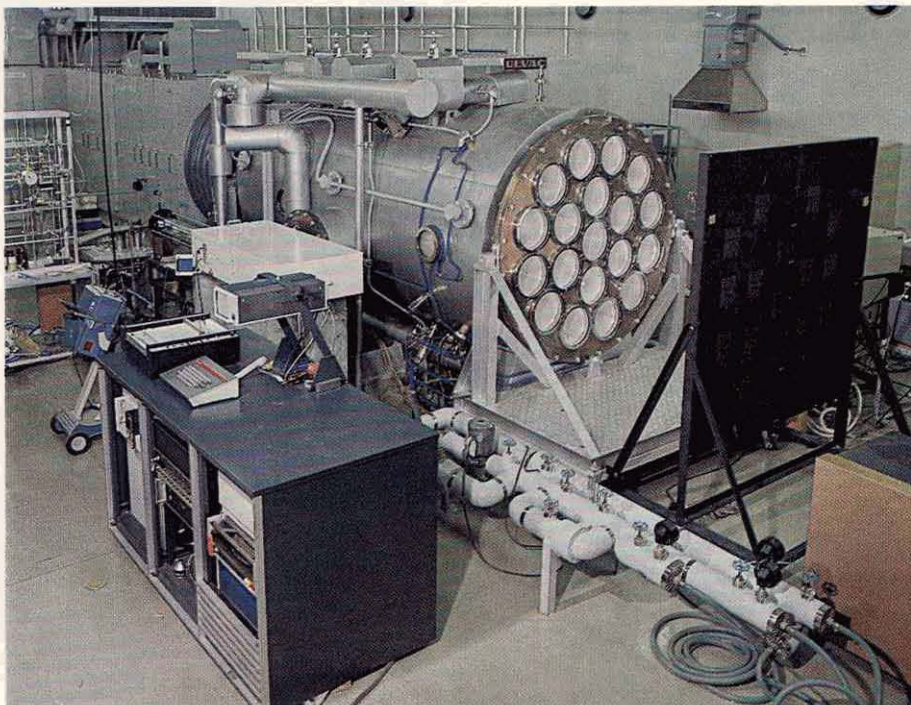
データが、どこまで素反応論的研究によって裏打ちできるかという点である。素反応とはスモッグ反応のような複雑な反応系を構成している個々の反応、例えば酸素原子とプロピレンの反応、OHラジカルとプロピレンの反応、NO<sub>2</sub>の光分解反応等を指している。素反応が本質的に重要な理由は、素反応では直接に反応しあっている化学種の組合わせに着目しているので、式(1)のような型(二次反応の場合)の比例関係が常に成立し、一般化定数としての速度定数kが明確に定義されるからである。大気中の化学反応もその本質的なところは常に素反応研究を通じて解明されてきたと言っても過言ではない。最近の例では炭化水素類のいわゆる光化学反応性がOHラジカルとの反応速度定数に関連づけられたこと、又大気中の有機化合物の滞在寿命が大気中のOHラジカルとの反応で決定されていることが明らかにされたことなどがある。

素反応研究はそれ自身直ちに環境大気の問題の解決をもたらすものではないが、オゾン生成反応、その他の各種生成物の生成反応も素反応的に解明されてはじめて、本質的理解がなされ、次の研究段階への道が開けるものと考えられる。この点からスモッグチャンバー研究は素反応研究と密着に提携してはじめて価値ある研究がなされ得るものといえよう。

最後の問題点はこのように得られたスモッグチャンバーデータをもとにどのようにして環境大気中の現実の光化学スモッグ問題の解決に切り込むかという点である。方法としてはスモッグチャンバーデータに基いた反応の計算機シミュレーション、更に気象要素、移流、拡散現象を統合した計算機シミュレーション、又野外大気中の光化学大気汚染の測定データの解析などが考えられるが、そのような環境大気の問題の解決の基礎として十分耐え得るようなスモッグチャンバーデータを整えることがまず重要であると考えられる。本特別研究においてはその様な基礎固めに重点を置く予定である。

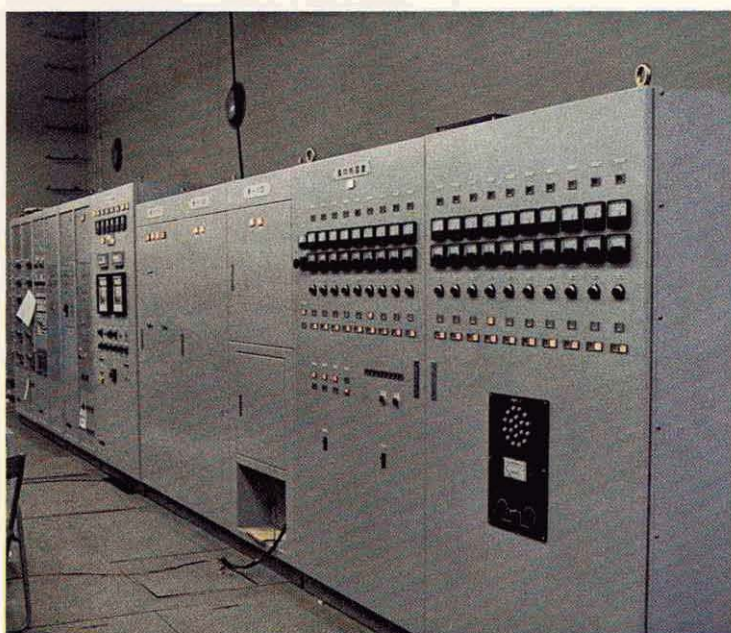
## 引用文献

- 1) Dimitriadis B., "Smog Chamber Conference Proceedings," EPA-600/3-76-029, April 1976.
- 2) 秋元 肇, 公害と対策, 12, 1361 (1976)
- 3) Jaffe, R.J., "Study of Factors Affecting Reactions in Environmental Chambers," Final Report on Phase III, Lockheed Missiles Space Company Inc., LMSC-D406484, June 1975.
- 4) (a) Bufalini J.J., Kopczynski S.L., Dodge M.C., Environ. Letters, 3, 109 (1972).  
(b) Bufalini J.J., Walter T.A., Bufalini M.M., Environ. Sci. Technol., 11, 1181 (1977).
- 5) 柳原 茂, 「チャンバー研究の進歩と問題点」, 大気汚染全国協議会第15回大会, 総会シンポジウム, 千葉, 1974年11月.
- 6) 秋元 肇・奥田典夫・鷺田伸明・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎, 「真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性」大気汚染研究全国協議会第18回大会, 福岡, 1977年11月.
- 7) (a) Shikiya, J.M., Daymon, D., Faigin, H., "The Hi-Vacuum Irradiation Chamber," California Air Resources Laboratory, DTS 76-19, January 1976.  
(b) Zafonte, L., Bonamassa, F., Environ. Sci. Technol., 11, 1015 (1977).



光化学スモッグチャンバー

Photochemical Smog Chamber

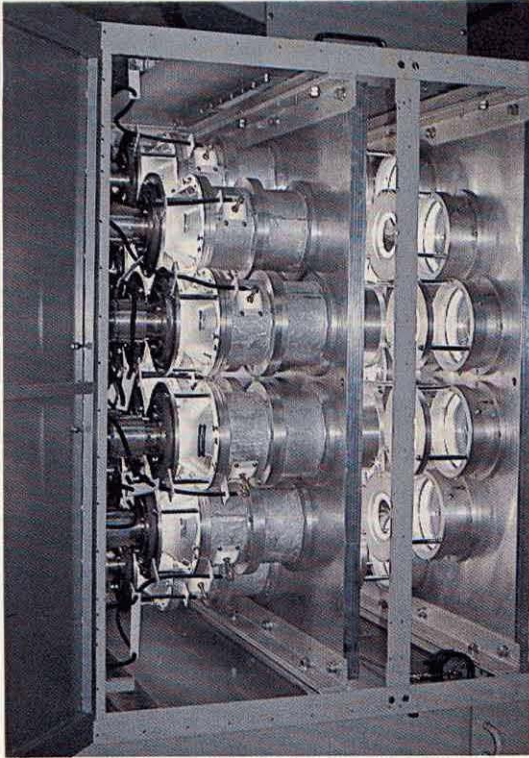


スモッグチャンバー制御盤

左, チャンバー排気加熱冷却系: 右, ソーラーシミュレーター系

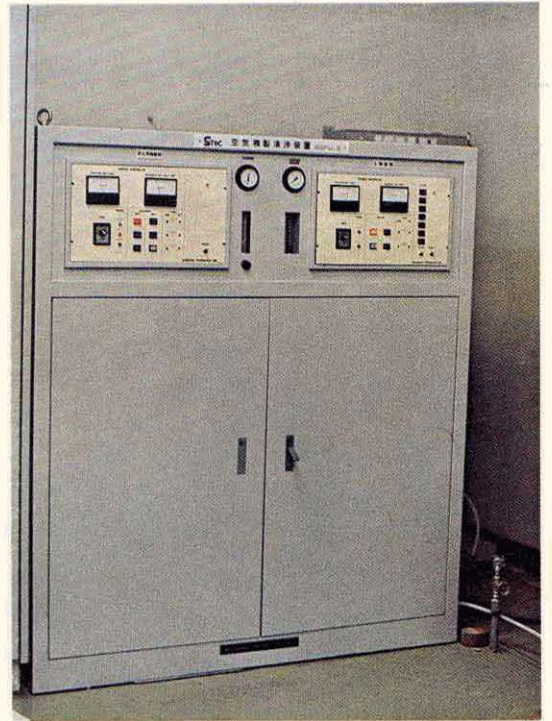
Control Panels of the Smog Chamber

Left, Vacuum and Heating System: Right, Solar Simulator System



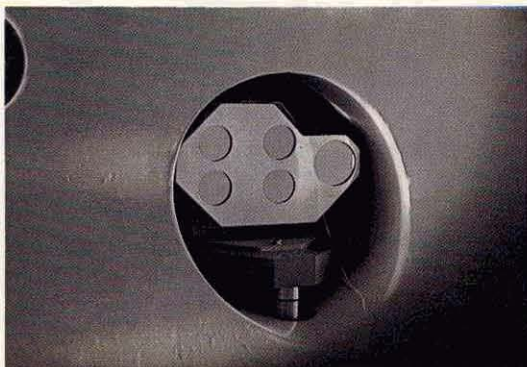
ソーラーシミュレーター内部

Inside of the Solar Simulator



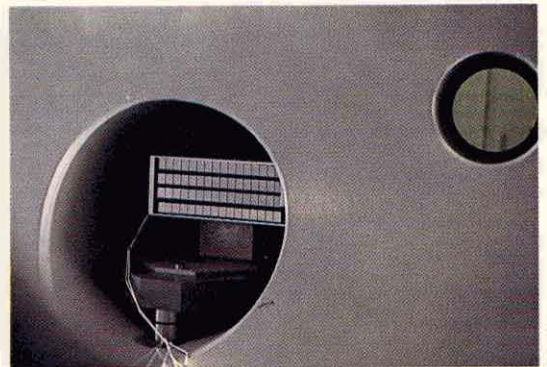
空気精製清浄装置

Air Purifier



長光路赤外分光用多重反射鏡（四分鏡）

Quadrant Mirrors for Long-Path Infrared Spectrometry



長光路赤外分光用多重反射鏡（矩形鏡）

Rectangular Mirrors for Long-Path Infrared Spectrometry

III-1

真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性  
Design and Characterization of the Evacuatable and  
Bakable Photochemical Smog Chamber

秋元 肇<sup>1</sup>・星野幹雄<sup>1</sup>・井上 元<sup>1</sup>  
酒巻史郎<sup>1</sup>・鷺田伸明<sup>1</sup>・奥田典夫<sup>1</sup>

Hajime AKIMOTO<sup>1</sup>, Mikio HOSHINO<sup>1</sup>, Gen INOUE<sup>1</sup>,  
Fumio SAKAMAKI<sup>1</sup>, Nobuaki WASHIDA<sup>1</sup> and Michio OKUDA<sup>1</sup>

要 旨

国立公害研においては、低濃度領域における大気光化学反応研究の要請に応ずる目的で、真空焼き出し可能型の光化学スモッグチャンバーを設計、建設した。チャンパー本体（反応容器）は内容積約6 m<sup>3</sup>のステンレス製円筒で、内面をPFA M-コート（テトラフルオロエチレン-パーフルオアルキルビニルエーテル共重合体）で被覆されており、真空焼き出しを行うことができる。ソーラーシミュレーター（人工光源）はチャンパー本体に対して外部照射型であり19灯の1 kw高圧キセノンアークランプで構成されている。チャンパー本体には反応生成物の同定、定量のため、長光路フーリエ変換赤外分光器が組み込まれている。

本報では本スモッグチャンパーシステム仕様、および特性試験の結果について報告する。特にスモッグチャンパー壁面の真空焼き出しは、壁面を常に初期の新鮮な状態にリセットするための非常に有効な方法であることが実証された。

Abstract

An evacuable and bakable photochemical smog chamber system was designed and constructed at the National Institute for Environmental Studies (NIES) to meet the requirement of studies at low reactant concentrations. The reaction chamber is a 6065 1 stainless steel cylinder, internally lined with PFA M-Coat (Tetrafluoroethylene-Perfluoroalkylvinylether copolymer). A solar simulator is external to the chamber and consists of nineteen 1 kw high pressure xenon arc lamps. The reaction chamber is equipped with a long-path Fourier transform infrared spectrometer.

The details of the system, specifications and the experimental data of the chamber characterization studies are presented and discussed. Baking of the reaction chamber wall under vacuum was found to be an effective way to "reset" the chamber surface to an original, fresh condition.

\* English text is available on request.

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒300-21 茨城県筑波郡谷田部町

The National Institute for Environmental Studies, Division of Atmospheric Environment,  
P.O. Yatabe, Ibaraki, 300-21

## 緒 言

1960年代の初めより、スモッグチャンバー又は環境チャンバーと呼ばれる実験装置が、光化学大気汚染の研究に広く用いられてきた<sup>1-11)</sup>が、初期のスモッグチャンバーのデータが集積されるにつれ、データ間の不一致が次第に明らかとなってきた<sup>12)</sup>。チャンバー実験における誤差の主要因として、Bufaliniら<sup>13)</sup>によりチャンバーの汚れの効果が指摘されている。更にその後、スモッグチャンバー反応に影響を与える因子について系統的研究が行われ、チャンバー壁面の材質および光源の波長分布も実験データに大きく影響することが明らかにされてきた<sup>14)</sup>。

最近、初期の研究で用いられたよりもはるかに低濃度の、現実の環境汚染濃度領域における光化学反応実験が重視されるようになり、新しい型のスモッグチャンバーの開発が求められてきた。すなわち低濃度実験ではチャンバー壁面からの脱着物質による汚れが著しく影響し、従来の型のスモッグチャンバーは新しい研究目的に不相当である。そのような汚れの影響を除去する方法のひとつは反応容器を真空排気型にすることであると考えられる。最初の大型(5.5 m<sup>3</sup>)の真空型スモッグチャンバーはカリフォルニア大学に建設された<sup>9,15)</sup>。もうひとつの真空型チャンバーの建設も最近、報告されている<sup>14,16)</sup>。

本報では国立公害研究所に建設された真空焼き出し可能型のスモッグチャンバーシステムの設計、仕様および特性について報告する。本チャンバーを用いた光化学反応の研究については他に発表する<sup>17)</sup>。

## 設計および仕様

システム設計 新しいスモッグチャンバーシステムに対する基本的要請としては：(1)現実の環境汚染濃度(代表値としてNO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 0.1 ppm以下、炭化水素1 ppm以下)における光化学反応の実験を高精度で行うことができること、(2)光源のスペクトル分布が対流圏における有効照度分布に近いこと、(3)圧力、温度、湿度、スペクトル分布、光強度等の反応パラメーターが十分制御され、明確に定義されること、(4)反応生成物、全分析ができるだけ完全に行えること、の4つが挙げられる。国立公害研究所におけるスモッグチャンバーシステムの設計にあたっては、これらの基準を満たすことを目標とした。システムの構成は、(1)真空排気用ポンプおよび壁面焼き出し用と、温調用を兼ねた熱媒体を装えた反応チャンバー、(2)ソーラーシミュレーター、(3)試料ガス調整装置、(4)組み込みの長光路フーリエ変換赤外分光器、(5)各種ガス分析装置、である。図1に本システムの概観図を示す。

反応チャンバー 反応チャンバーはステンレススチール(SUS 304)製円筒型で、内径1450 mm、長さ3500 mm、容積6065 ℓで反応チャンバーの重量は約11 tonである。後に述べる多重反射鏡を収めるため、チャンバー円筒には長軸に垂直に、約400 mm突き出した直径約500 mmの2つの側室が設けられている(図1参照)。主チャンバーおよび側室の壁面の厚さはそれぞれ16 mmおよび6 mmで

ある。チャンバーの内壁は厚さ17 $\mu$ mのPFA M-コート（テトラフロロエチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、日建塗装工業）で被覆された。被覆の厚さは層内のガス保持容量を小さくするためにできるだけ薄いものにした。チャンバー建設に先立って、いくつかの可能性のある被覆材料について、オゾンの減衰試験を行った。試験結果はガラスライニング、FEP（フロロエチレンプロピレン共重合体）、PFAが最もオゾン減衰が少なく、他の被覆用テフロンはこれらより活性が大きかった。ガラスライニングは大型チャンバーに対して技術的に困難であったので、今回は見送らざるをえなかった。上のオゾン減衰試験の結果、200 $^{\circ}$ Cまでの耐熱性および薄く被覆できること等を考慮して、本チャンバーではPFAを採用した。

ソーラーシミュレーター側のチャンバー端は、各々の直径270mm（光透過の有効径250mm、厚さ20mm）の石英窓19枚でシールされ、他端は同じ大きさのバイレックス窓18枚および石英窓1枚（中心）でシールされている。用いられた石英板の透過率は280-2000nm域で95%であり、ほぼ一定であった。チャンバー内壁のPFA被覆面の面積は約20 $m^2$ 、石英およびガラス面の面積は約2 $m^2$ で、面積対容積の比は3.7 $m^{-1}$ である。チャンバーには向い合った2個の攪拌用ファン、2個のサンプル取り出し用ポート（それぞれのポートには4本のサンプリング管が取り付け可能）およびいくつかのぞき窓、予備ポートが設けられている。

排気口はチャンバー下部に二か所設けられ、それぞれの内径は500mmである。排気系は液体窒素フォアライントラップ付油回転ポンプ（950 $l/min$ ）3台、液体窒素トラップ付ターボ分子ポンプ（650 $l/sec$ ）1台、液体窒素シュラウド付チタンゲッターポンプ（10,000 $l/sec$ ）2台、スパッターイオンポンプ（800 $l/sec$ ）2台から成り、実質的にオイルフリーである。排気ポンプ類は全て、地下ピットに収められている。

反応容器の外側壁には熱媒体ジャケットが取り付けられており、最高温度200 $^{\circ}$ Cでの焼き出し、および0 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ Cでの $\pm 1^{\circ}$ Cの温調が可能である。石英窓およびバイレックス窓を取りつけた両端のフランジの温調は行っていない。

チャンバー排気系統は制御パネルから手動又は自動で運転できる。自動運転の場合には排気系および温調系が連動する。即ち、油回転ポンプによりチャンバー圧が0.1 torrに到達すると、ターボ分子ポンプが始動し、チャンバーの焼き出しが開始される。一定時間の焼き出しの後、チャンバーが冷却し、チャンバー内圧力が $2 \times 10^{-4}$  torr以下になると、ゲッターポンプおよびイオンポンプが始動する。液体窒素は必要に応じて自動的に補給される。これらの反応チャンバー系システムは全て、日本真空技術㈱によって建設された。

ソーラーシミュレーター 照射光源は反応チャンバーの外にあり、ソーラーシミュレーターと呼ばれる。光源は19個の等しい光学ユニットより構成され、それぞれのユニットは高圧キセノンアークランプ（ワコム、定格1000W）、楕円鏡（ソーダガラス、金属製保護付、開口径212mm、深度102mm、 $f_1 = 35$ mm、 $f_2 = 560$ mm）、インテグレーションレンズ（石英、60mm $\phi$ 、 $f = 110$ mm、 $d =$

9.5 mm), およびコリメーションレンズ (石英, 210mm φ, f = 230mm, d=43mm) から成っている。コリメーションレンズに用いられた厚さ44mmの石英板の透過率は, 280nmより長波長で94%, 270nmで90%である。ソーラーシミュレーターのスペクトル分布を実際の太陽光の実効分布<sup>18)</sup>に合致させるために, オゾンフリーでないランプ (KXL-1000) に対しては厚さ4mm, オゾンフリーランプ (KXL-1000F) に対しては厚さ2mmのバイレックス7740 フィルター (50mm φ) を, 各々のインテグレーションレンズの直後に装備した。光学ユニットの構成図を図2に示した。図2に示す様に, 全ての光学部品は水平に配置されている。

19個の光学ユニットはそれぞれの光軸が19個の反応チャンバー入射窓のそれぞれの中心に合致する様にまとめられ, 1つのソーラーシミュレーター外箱の中に収納されている。光ビームの直径は反応チャンバーの入射窓前面で250mm φ, 出射窓位置で約450mm φ, 広がり角約1.6°である。ソーラーシミュレーターと反応チャンバーの間は, レンズおよび入射窓の保護と実験者の安全のため, プラスチックベローで連結されている。

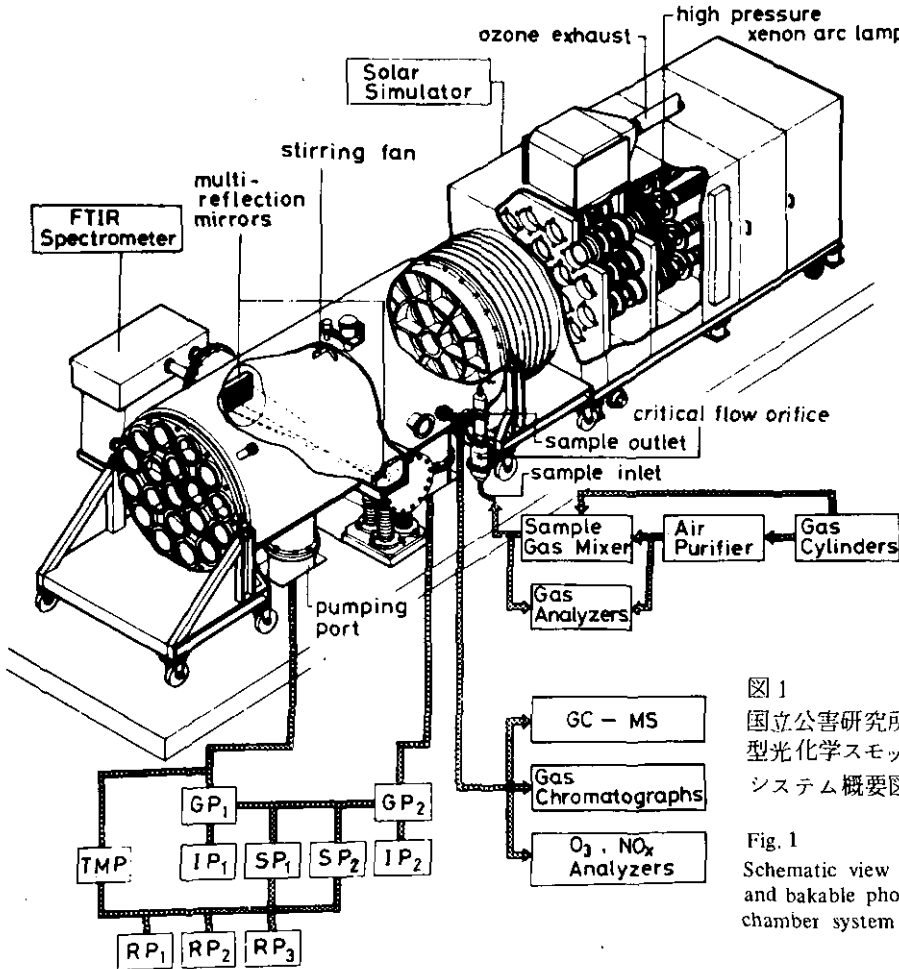


図1  
国立公害研究所の真空焼き出し型光化学スモッグチャンバーシステム概要図

Fig. 1  
Schematic view of the evacuable and bakable photochemical smog chamber system at NIES.



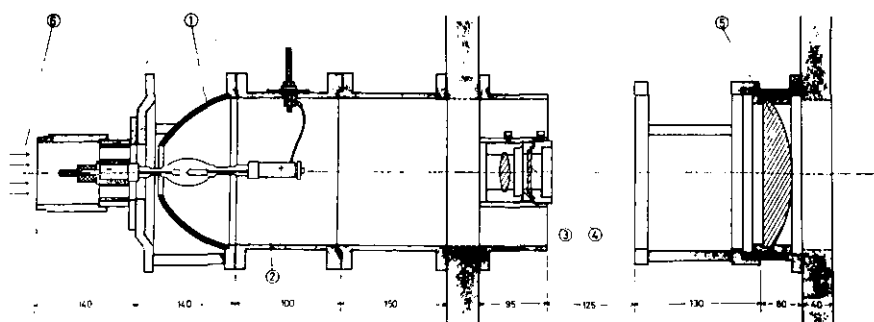


図2 ソーラーシミュレーターの光学単位

概要図。単位はmm

- 1.楕円鏡, 2.キセノンアークランプ
- 3.インテグレーションレンズ
- 4.パイレックスガラスフィルター
- 5.コリメーションレンズ, 6.冷却用空気

Fig. 2 Schematic diagram of the optical system unit of the solar simulator. Sizes are in mm.

- 1 Elliptical mirror 2 Xenon arc lamp
- 3 Integration lens 4 Pyrex glass filter
- 5 Collimation lens 6 Cooling air

ソーラーシミュレーターは制御盤から操作される。光強度は各々のランプの放電電流を変えてることによって変化させられる。用いられたキセノンランプの定格電流および電圧はそれぞれ45Aおよび $20 \pm 1$  Vであるが、電流は25A~50Aの範囲で変化可能である。コリメーションレンズの前面にはシャッターが設けられ、ランプが十分ウォームアップされた後に、光照射を開始できるようになっている。ソーラーシミュレーター系システムは山田光学機によって建設された。

試料気体調整装置 試料気体調整装置は空気清浄装置と試料気体混合系から成っている。空気清浄装置は炭化水素酸化用の約 $500^{\circ}\text{C}$ に加熱された白金触媒と、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等を除去するためのモレキュラーシーブ吸着剤とから構成されている。吸着剤は一定の時間間隔毎に、副精製器からの精製空気をを用いて約 $250^{\circ}\text{C}$ で活性化される。副精製器は室内空気を原料として、主精製器と同じ原理で浄化しており、両精製器は1つの外箱の中に収められている。

実験に用いられる純空気は、ポンペ詰め粗空気を空気清浄装置に通すことによって得られる。それは必要に応じて加湿器によって加湿された後、臨界流量オリフィスを通してチャンバー内に導入される。得られる最大流量は $240 \text{ ml/min}$ であるので、チャンバーを1気圧に満たすのに約30分を要する。反応気体はあらかじめ容積の測定されたガスビュレットに一定圧力を採取し、これを精製空気をキャリアガスとしてチャンバー内に導入する。圧力の測定には、M. K. S. パラトロン容量圧

力計を用い、チャンパー内濃度の計算には理想気体法則を適用した。加湿器は加熱水蒸気をキャピラリーを通して空気流に添加する方式のもので、最大  $4 \text{ g/min}$ 、 $30^\circ\text{C}$ における相対湿度65%まで加湿することができる。

精製空気の純度は  $\text{NO}_x$  分析計 (モニターラボ社, 化学発光法, モデル8440 L), 全炭化水素計 (島津製作所, FID法, モデルHCM-1B),  $\text{CO}_2$  分析計 (堀場製作所, NDIR法, モデルAPMA),  $\text{SO}_2$  分析計 (堀場製作所, FPD法, モデルAPSA) および微量水分計 (ベックマン社,  $\text{P}_2\text{O}_5$  電解法, モデル340) によってチェックされた。検出された不純物は  $\text{NO}_x$  ( $\sim 2 \text{ ppb}$ ), 炭化水素 ( $< 100 \text{ ppbC}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $< 1 \text{ ppm}$ ),  $\text{SO}_2$  ( $< 10 \text{ ppbC}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $< 1 \text{ ppm}$ ) であった。空気清浄装置および加湿器はスタンダードテクノロジー社によって製造されたものである。

化学分析機器 反応物および生成物の分析のため、反応チャンパーには長光路フーリエ変換赤外分光器 (LP-FTIR) が組み込まれている。多重反射セルは基本的には Hanst<sup>19)</sup> によって報告されている8枚鏡システムであり、反射鏡間の基準光路  $1700 \text{ mm}$ 、最大反射回数130回、最大光路長  $221.5 \text{ m}$  である。多重反射鏡の支持台は図1に示す様な、コンクリート製の光学ベンチから立ち上がったインバールの脚によって支持されており、分光器自体も同一の光学ベンチの上に取り付けられている。分光器にはフーリエ変換の計算およびデータ間の演算のためのミニコンピュータ (NOVA II-10) が付属し、分光器の分解能は  $0.125 \sim 8.0 \text{ cm}^{-1}$  の間で可変である。分光器および多重反射鏡はブロックエンジニアリング社によって設計製作され、反応チャンパーへの取り付けは日本真空技術㈱によって行われた。LP-FTIR システムについては別に更にくわしく報告の予定である<sup>20)</sup>。

$\text{NO}_x$  および  $\text{O}_3$  の連続分析には、通常の化学発光  $\text{NO}_x$  分析計 (モニターラボ社, モデル8440 L) 化学発光  $\text{O}_3$  分析計 (モニターラボ社, モデル8410) を使用し、反応チャンパーからのガスの取り出しは、チャンパー内に約  $60 \text{ cm}$  つき出した外径  $\frac{1}{8}$  インチのガラス被覆ステンレス管又はテフロン管を通して行われた。化学発光法分析計の校正は、後に述べる赤外吸光光度法により校正されたUV吸収  $\text{O}_3$  分析計 (ダシビ, モデル1003 AH) によって行われた。又 FID, ECD 付ガスクロマトグラフおよびガスクロ質量分析計 (NEVA, モデルTE-600) がスモッグチャンパーシステムの一部として含まれ、必要に応じて用いられる。

## 特性試験

反応チャンパーの真空特性 反応チャンパーの真空排気特性を図3に示す。大気圧から排気を開始した場合、まず油回転ポンプにより大気圧から  $0.1 \text{ torr}$  まで約45分、ここでターボ分子ポンプに切り換えて  $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$  まで約30分、更にチタンゲッターポンプ、スパッターイオンポンプに切り換えて  $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$  まで約30分を要する。全体で排気開始後、約2時間で到達する。ヘリウムリークテストによるリークは  $1 \times 10^{-8} \text{ torr } \ell \cdot \text{sec}^{-1}$  以下であった。また、チャンパーを  $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$

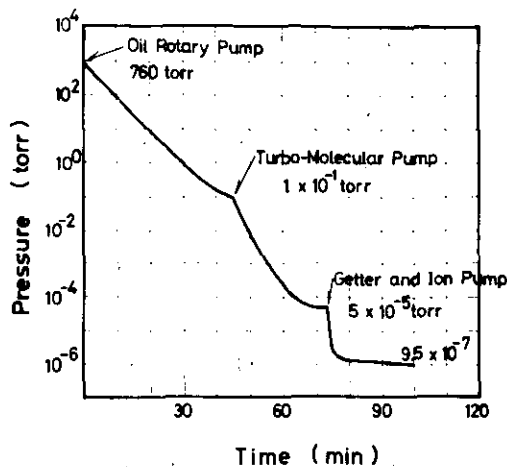


図3 反応チャンバーの真空排気特性曲線

Fig. 3 Characteristic evacuation curve of the reaction chamber.

まで排気後、全てのバルブを閉じた時のチャンバー内の圧力上昇は、約5時間後で  $1 \times 10^{-3}$  torr であり、これからガス放出量は約  $3 \times 10^{-4}$  torr  $\ell$  sec $^{-1}$  と計算された。

O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO の表面減衰 キャンバー内壁の反応に及ぼす影響を調べるために、光を照射しない場合の O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO のチャンバー壁面による減衰速度を測定した。それぞれの気体を精製空気と共にチャンバー内に満たし、化学発光法ガス分析計で濃度を連続モニターして、時間に対する濃度の対数プロットから一次減衰速度を求めた。種々の条件下における減衰速度を表1にまとめた。チャンバー壁を200℃で約3時間、真空ベーキングした場合、壁面は O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO の減衰に対して非常に活性化されることが観測された。即ち、表1にみるように、真空ベーキング後の低濃度 (0.02~0.05 ppm) の O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO に対する減衰速度は、それぞれ  $1.3 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 32分),  $0.33 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 2.1時間),  $0.025 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 27時間) と非常に大きい。このような壁面を不活性化するために、チャンバー内を数ppmの O<sub>3</sub> を含む精製空気中で2晩曝露したところ、O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> および NO (約 0.04 ppm) に対する減衰速度はそれぞれ  $0.07 \pm 0.01 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 10時間),  $0.025 \pm 0.05 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 28時間), および  $0.007 \text{ hr}^{-1}$  (半減期 100時間) と、曝露前に比べて非常に小さくなった。また O<sub>3</sub> 曝露後の約 2 ppm O<sub>3</sub> の減衰速度は約  $0.04 \text{ hr}^{-1}$  であった。これらの減衰速度はチャンバーを再びベーキングしない限り、チャンバー内をターボ分子ポンプで一晩、排気しても、ほとんど変化しなかった。

空気を加湿した場合、O<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の減衰速度は大きくなることを見出された。即ち、表1にみるように、O<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub> の減衰速度は30℃で相対湿度40~45%に加湿した場合、乾燥空気に対する場合に比べ、ほぼ2倍に増大していることがわかる。

波長分布および光強度 ソーラーシミュレーターの波長分布の測定は、メーカーによって NBS

表1 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> およびNOの壁面減衰速度 (30°C)

Table 1 Wall Decay Rates of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO at 30°C

Contaminants	Initial Concentration (ppm)	Relative Humidity (%)	Decay Rate Constant (hr <sup>-1</sup> )	Wall Condition (a)
O <sub>3</sub>	0.0198	dry (b)	1.46	after baking
	0.0507	dry	1.20	after baking
	0.0454	dry	0.0824	O <sub>3</sub> treatment
	0.0432	dry	0.0639	O <sub>3</sub> treatment
	1.92	dry	0.095 (c)	after baking
	2.06	dry	0.0400	O <sub>3</sub> treatment
	1.83	dry	0.0408	O <sub>3</sub> treatment
	4.83	45	0.0793	O <sub>3</sub> treatment
	3.65	45	0.0707	O <sub>3</sub> treatment (wet)
	0.171	40	0.159	O <sub>3</sub> treatment (wet)
	0.0494	45	0.224	O <sub>3</sub> treatment (wet)
NO <sub>2</sub>	0.0355	dry	0.329	after baking
	0.0262	dry	0.0217	O <sub>3</sub> treatment
	0.0375	dry	0.0298	O <sub>3</sub> treatment
	0.0439	45	0.0742	O <sub>3</sub> treatment
	0.0345	40	0.0501	O <sub>3</sub> treatment
NO	0.0449	dry	0.0255	after baking
	0.0357	dry	0.0070	O <sub>3</sub> treatment

(a) "after baking": after the chamber wall was baked at 200°C for 3 hrs. under vacuum.

"O<sub>3</sub> treatment": after the chamber wall was exposed to a few ppm of O<sub>3</sub> for two overnights.

(b) "dry" air contains less than 1 ppm of H<sub>2</sub>O.

(c) non-exponential decay

基準の標準ランプに対し感度校正のなされた分光照度計 (オプトロニックラボ社, モデル740 A) を用いて行われた。チャンバー入射窓の位置で測定を行うと, コリメーションレンズによる色収差の影響を受けるので, テフロン拡散板をインテグレーションレンズの直後に, 光軸に45°の位置に置き, その反射光を上記の分光照度計により測定した。表2および図4に, 290~430 nmにおいて測定されたソーラーシミュレーターの相対波長分布 (バンド幅5 nm) を示す。分布は恣意的に350 nmで規格化し, 比較のため Leighton によって与えられた天頂角20°での自然太陽光の有効照度 (actinic irradiance; バンド幅10 nm) を示した。ソーラーシミュレーターとして, オゾンフリーでないランプ (KXL-1000) に対しては厚さ4 mmのバイレックスフィルター, オゾンフリーのランプ (KXL-1000 F) に対しては2 mmのバイレックスフィルターを装填した場合に自然太陽光と波長分布が最も良く一致することがわかった。表2および図4には, これらの組み合わせに

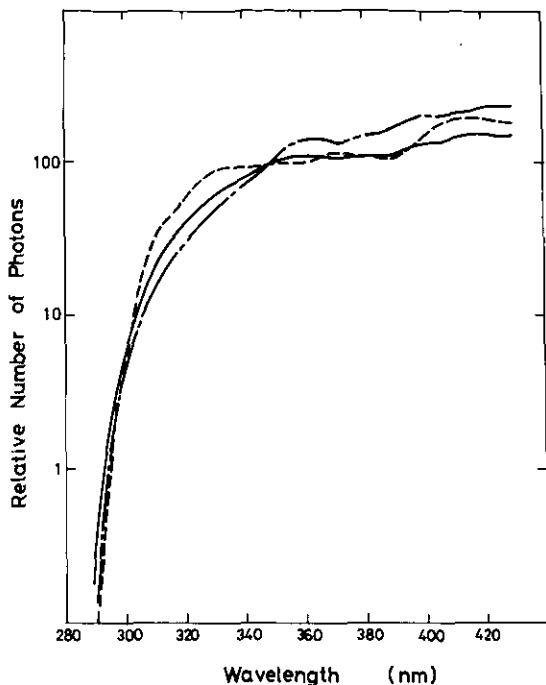


図4 350 nm で規格化されたソーラーシミュレーター光の波長分布(バンド幅 5 nm)と下層大気中の有効照度の波長分布<sup>18)</sup>(バンド幅 10 nm, 天頂角 20°)(----)の比較。Xe ランプ (KXL-1000) 4 mm パイレックスフィルター付(——), Xe ランプ (KXL-1000 F) 2 mm, パイレックスフィルター付(— —)。分布は全て 350 nm で 100 に規格化。

Fig. 4 Comparison of the spectral distributions of the output of the solar simulator (bandwidth 5 nm) and the estimated actinic irradiance (bandwidth 10 nm). All distributions are arbitrarily normalized at 350 nm. —— Xe lamp (KXL-1000) with 4 mm Pyrex filter, — — — Xe lamp (KXL-1000F) with 2 mm Pyrex filter, — — — actinic irradiance of the sun estimated by Leighton (18) for the solar zenith angle  $Z = 20^\circ$ .

対する波長分布を示した。光化学反応研究には、全てこれらいずれかの組み合わせを用いている<sup>17)</sup>。ソーラーシミュレーターのコリメーションレンズおよび反応チャンバーの入射窓に用いられた石英は、上の波長領域では一定の透過率をもっているため、チャンバー内に照射される光の波長分布は平均的にみて表 2 に示したものと等しいと考えられる。

次に、光強度の測定法であるが、 $\text{NO}_x$ -炭化水素系の光化学反応は  $\text{NO}_2$  の光分解によって開

表2 ソーラーシミュレーターの波長分布

Table 2 Spectral Distributions of the Solar Simulator

Wave-length (nm)	Relative Number of Photons (a)			Wave-length (nm)	Relative Number of Photons (a)		
	Solar Simulator (b)		Estimated Actinic Irradiance (c)		Solar Simulator (b)		Estimated Actinic Irradiance (c)
	KXL-1000 Pyrex 4mm	KXL-1000F Pyrex 2mm			KXL-1000 Pyrex 4mm	KXL-1000F Pyrex 2mm	
290	0.0017	0.0007	0.0005	360	1.13	1.34	1.02
295	0.0226	0.0215		365	1.13	1.52	
300	0.0543	0.0425	0.051	370	1.10	1.36	1.21
305	0.114	0.0757		375	1.09	1.43	
310	0.216	0.128	0.303	380	1.11	1.53	1.15
315	0.294	0.201		385	1.13	1.58	
320	0.387	0.272	0.556	390	1.27	1.70	1.08
325	0.490	0.359		395	1.36	1.90	
330	0.583	0.472	0.884	400	1.40	2.10	1.52
335	0.690	0.590		405	1.37	2.03	
340	0.770	0.716	0.919	410	1.45	2.14	1.97
345	0.887	0.846		415	1.48	2.32	
350	1.00	1.00	1.00	420	1.54	2.40	1.99
355	1.10	1.34		425	1.51	2.43	
				430	1.52	2.44	1.90

(a) Normalized at 350 nm.

(b) Spectral width 5 nm.

(c) Ref. (18), solar zenith angle 20°, spectral width 10 nm.

始されるので、この光化学反応に有効な光の強度は通常、NO<sub>2</sub>の一次光分解速度定数  $k_1$  で表わされる。

$k_1$  値は(1)照射用ランプの波長別光強度から計算によって求める方法と、(2)反応装置の中のNO<sub>2</sub>の光分解反応を実測する方法がある。第1の方法は次の順序に行われた。

分光照度計をチャンバー入射窓のひとつの前に置き、入射紫外光の絶対光量および空間分布の測定を行った。まず、分光照度計の入射スリットの位置はチャンバー入射窓の手前40cmとし、入射スリットの高さは光束の中心に合わせた。次に、スリットの位置を水平方向に10mmずつの間隔で動かすことにより、光量の空間分布を測定した。測定は分光器スリットのバンド幅5nm、波長350nm、ランプ放電電流30Aにおいて行われた。得られた光強度の空間分布を図5に示す。この空間分布を用い、近似的に分布を軸対称と仮定すると、ひとつの光束の全光量は350nmにおいて  $31.9 \text{ mW nm}^{-1}$  と計算される。そこで更に、19灯のそれぞれの光束の平均光量をこの値に等しいと仮定すると、350nmにおけるチャンバー内の平均照度として  $33.2 \mu \text{ W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 、即ち  $5.84 \times 10^{13} \text{ photon sec}^{-1}$

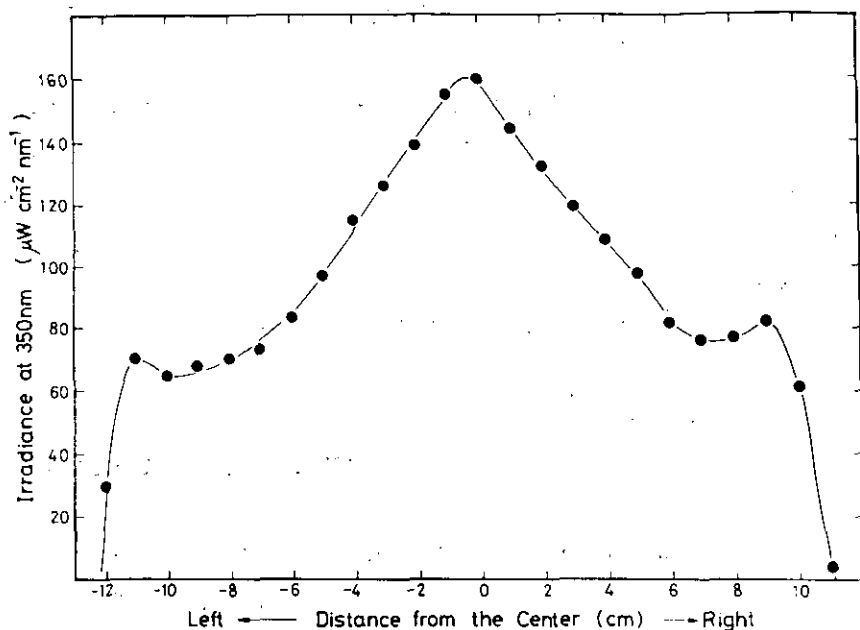


図5 反応チャンパー前40cmの位置における、ソーラーシミュレーターの一灯の空間照度分布

Fig. 5 Spatial distribution of the irradiance of one unit of the solar simulator at 40 cm in front of an entrance window of the reaction chamber.

$\text{nm}^{-1}$  が得られる。この見積りはチャンパー円筒部断面積、 $1.65 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 、有効体積比（死空間を含めたチャンパー全容積に対する円筒部の容積比）0.953、および入射窓透過率 0.95 を用いて計算したものである。これから  $\text{NO}_2$  の一次光分解速度  $k_1$  値は、

$$k_1 = \frac{J_{350} \sum_{\lambda} I_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \phi_{\lambda}}{N} \quad (1)$$

で計算される。ここで、

$J_{350}$  : 350 nm におけるチャンパー内平均照度 ( $\text{photon sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ )

$I_{\lambda}$  : 350 nm で規格化された波長  $\lambda$  での相対光子数

$\epsilon_{\lambda}$  :  $\text{NO}_2$  の吸光係数 ( $\text{atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 底は e, 273°K)

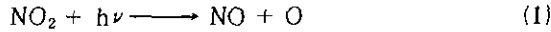
$\phi_{\lambda}$  :  $\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$  の光分解量子収率

$N$  : STP における単位体積当りの分子数 ( $\text{molecule cm}^{-3}$ )

表 2 に与えられたオゾンフリー Xe ランプに対する  $I_{\lambda}$ , Bassら<sup>21)</sup> によって報告されている  $\epsilon_{\lambda}$ , および Jones と Bayes<sup>22)</sup> によって報告されている  $\phi_{\lambda}$  の値を用いると、「光分解係数 (actinic fac-

tor)  $\sum I_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \phi_{\lambda}$  は  $1.41 \times 10^3 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  となるので、既に得られた  $J_{350}$  の値を用いて  $k_1$  値は  $0.184 \text{ min}^{-1}$  と計算された。

第2の方法では、チャンパー内の有効紫外線強度の測定のため、精製空気中での約  $0.1 \text{ ppm}$  の  $\text{NO}_2$  の光分解反応を行った。ランプ点灯後、約30分間安定させた後に、ソーラーシミュレーター内のシャッターを開き、光照射を開始すると、図6のように、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  は約2分以内に光定常状態に到達する。これから  $k_1$  値、即ち



の一次分解速度定数は Wu と Niki<sup>23)</sup> によって与えられた次式から計算された。

$$k_1 = k_2 \frac{[\text{NO}]_{\text{PS}} [\text{O}_3]_{\text{PS}}}{[\text{NO}_2]_{\text{PS}}} + k_3 [\text{O}_3]_{\text{PS}} \quad (II)$$

ここで  $[\text{NO}]_{\text{PS}}$ 、 $[\text{NO}_2]_{\text{PS}}$ 、および  $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$  はそれぞれの光定常濃度、 $k_2$  と  $k_3$  はそれぞれ次の反応の速度定数<sup>23)</sup>である。

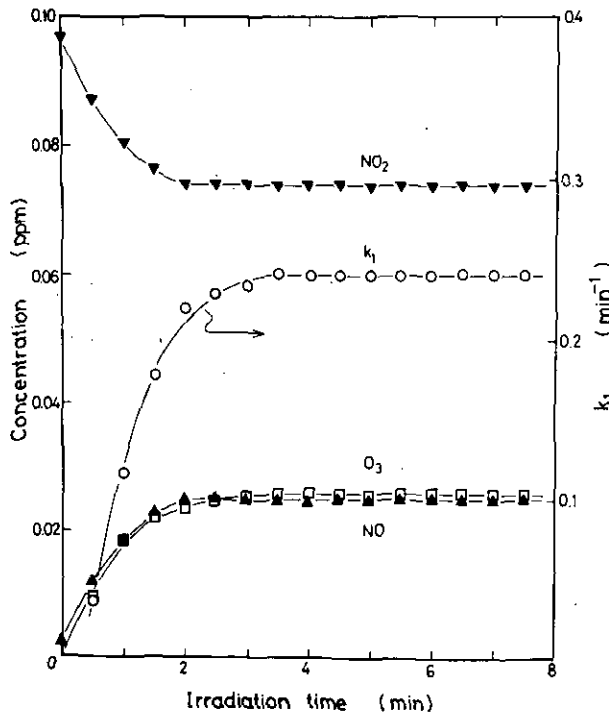
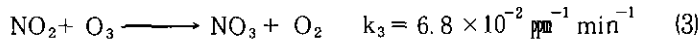
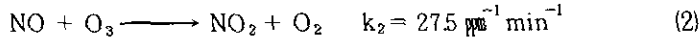


図6  $\text{NO}_2$  ( $0.1 \text{ ppm}$ ) - 空気系光分解法による  $k_1$  値の決定

Fig. 6 Determination of  $k_1$  value by the method of photolysis of  $\text{NO}_2$  ( $0.1 \text{ ppm}$ ) in air.



ランプ放電電流30Aの場合に、 $k_1$  値は  $0.20 \text{ min}^{-1}$  (図7参照)であった。この値は第1の方法から求めた値  $0.184 \text{ min}^{-1}$  とよく一致する。第2の方法で光定常濃度から計算される  $k_1$  値は定義が明確であり、又実験的に±5%の良い再現性をもつことがわかったので、我々のスモッグチャンバー研究では、 $k_1$  値を得るのにこの方法を採用することとした。この方法で求められた  $k_1$  値は、図7に示すように、ランプの放電電流と良い直線性を示すことがわかった。

$k_1$  値を求める別法として、 $\text{N}_2$  中の  $\text{NO}_2$  の光分解を試みたところ、得られた値は一般に、空気中における  $\text{NO}_2$  の光分解から得られた値と一致したが、再現性は後者に比べて悪く、時として誤差の大きな値が得られた。これは配管内の溜りに残留した  $\text{O}_2$  が、 $\text{N}_2$  中に混入したためではないかと思われる。

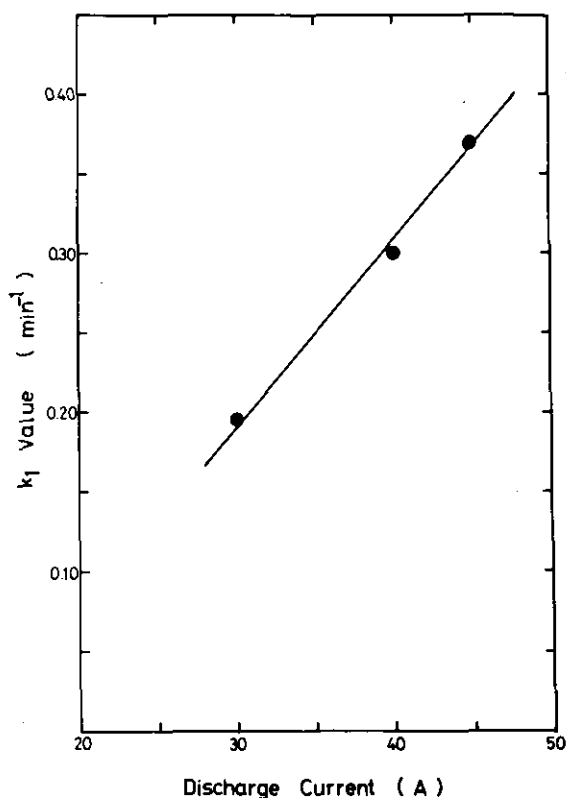


図7 Xeランプ (KXL-1000F) の放電電流に対する  $k_1$  値の変化

Fig. 7 Variation of  $k_1$  value vs. discharge current of the Xe lamps (KXL-1000F).

$\text{O}_3$  分析計の校正 化学発光法  $\text{O}_3$  分析計およびUV吸収  $\text{O}_3$  分析計の校正は、反応チャンバーを吸収セルとして利用し、IR吸光光度法<sup>24)</sup>とUV吸光光度法<sup>25)</sup>によって行われた。校正のための実験概要図を図8に示す。図に示すように、チャンバー内の  $\text{O}_3$  濃度は、IR分光器、UV吸光光度計、化学発光  $\text{O}_3$  分析計およびUV吸収  $\text{O}_3$  分析計によって同時に測定された。

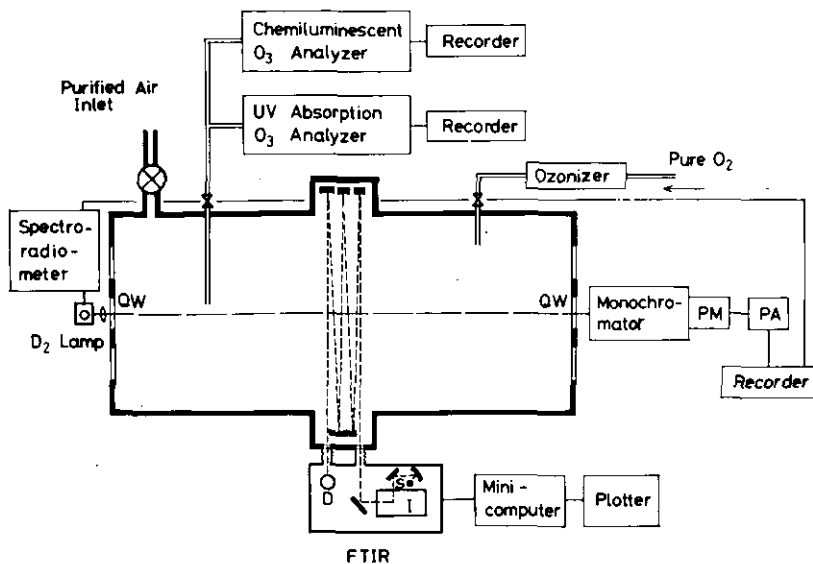


図8 IR 吸光光度法, UV 吸光光度法および連続 O<sub>3</sub> 測定器による O<sub>3</sub> 濃度同時測定の実験装置概要図

Fig. 8 Schematic diagram of the experimental setup for the simultaneous measurement of O<sub>3</sub> by IR photometry, UV photometry and continuous O<sub>3</sub> analyzers.

O<sub>3</sub> の赤外吸収スペクトルはチャンバー組み込みの長光路フーリエ変換赤外分光器<sup>20)</sup>によって得られた。スペクトルは全て分解能 2 cm<sup>-1</sup>, 光路長 221.5 m で得られた。ほぼ同一濃度の O<sub>3</sub> に対し, 2~3 回のスペクトルを得, バックグラウンドに対する比スペクトルをプロッター上に出力した。IR 吸光光度法による O<sub>3</sub> 濃度は次式により計算した。

$$[\text{O}_3]_{\text{IR}} (\text{ppm}) = \frac{1}{\alpha L} \frac{T}{298} \frac{760}{P} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{III})$$

ここで

$T$  : 校正の行われたチャンバー内温度, °K (303 °K)

$P$  : O<sub>3</sub> 吸収が測定された時の全圧, torr

$L$  : 光路長, m (221.5 m)

$\alpha$  : 1054 cm<sup>-1</sup> における O<sub>3</sub> の吸光度 (ppm<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, 298 °K, 760 torr)

$I_0$  : ベースライン光強度 (任意単位)

$I$  : 1054 cm<sup>-1</sup> のピーク位置における光強度 (任意単位)

吸光度  $\alpha$  は分解能の関数として McAfee<sup>26)</sup> によって与えられている。ここでは、本実験で使用された分解能に対する  $R_{V/P}$  の値 0.105 およびそれに対応する吸光度  $4.11 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  を採用した。ここで、 $R_{V/P}$  は 9.6  $\mu$  の  $\text{O}_3$  吸収帯の R-ブランチのピークと P-, R-ブランチ間の谷の吸光度の比である。

UV 吸光光度法のための実験装置は、図 8 に示された様に、重水素ランプ（浜松テレビ，L-656），モノクロメーター（ニコン，P-250），光電子増倍管（浜松テレビ，1P28），およびピコアンメーター（タケダ理研，TR-864I）から構成されている。モノクロメーターの波長は波長校正用の低圧水銀灯を用いて，253.7 nm に合わせた。光源強度の変動を補正するために，前に述べた分光光度計を利用した。その出力はピコアンメーターの出力と共に，2 ペンレコーダーに同時に記録された。UV 吸光光度法による  $\text{O}_3$  濃度は

$$[\text{O}_3]_{\text{UV}} (\text{ppm}) = \frac{10^6}{k\ell} \frac{I}{273} \frac{760}{P} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{IV})$$

で計算された。ここで

$\ell$  : 光路長, cm (358 cm)

$k$  : 253.7 nm における  $\text{O}_3$  の吸光係数 ( $\text{atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 273°K, 底は10)

$I_0$  : 精製空気のみでの時の光強度 (任意単位)

$I$  :  $\text{O}_3$  が存在する時の光強度 (任意単位)

$T$  および  $P$  の意味は式 (III) と同様である。吸光係数の値としては、DeMore<sup>26)</sup> によって推奨されている値  $135 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いた。

表 3 には、IR 吸光光度法と UV 吸光光度法による同時測定を行った時のデータを掲げる。表 3 のデータから、IR 吸光光度法による  $\text{O}_3$  濃度  $[\text{O}_3]_{\text{IR}}$  と UV 吸光光度法による  $\text{O}_3$  濃度  $[\text{O}_3]_{\text{UV}}$  の間の一次回帰式が、次の様に得られた。

$$[\text{O}_3]_{\text{UV}} = (0.974 \pm 0.001)[\text{O}_3]_{\text{IR}} + (0.058 \pm 0.004) \quad (\text{V})$$

与えられた誤差はデータのばらつきのみを考慮した時の標準偏差の 2 倍 ( $2\sigma$ ) である。この結果は  $[\text{O}_3]_{\text{UV}}$  と  $[\text{O}_3]_{\text{IR}}$  が 3% 以内で一致することを示しており、ダンビ  $\text{O}_3$  分析計を中間標準として得られた Pitts<sup>24)</sup> の結果と誤差の範囲内で良く一致している。

国立公害研のスモッグチャンバーシステムにおいては、化学発光法  $\text{O}_3$  分析計および UV 吸収  $\text{O}_3$  分析計は全て IR 吸光光度法に対して校正した。 $\text{O}_3$  分析計の絶対校正については、更にくわしく他に発表する<sup>27)</sup>。

バックグランド反応性 図 9, 10 は種々の条件下で、精製空気のみを照射した場合のバックグランドオゾンの生成を示したものである (光強度,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ )。図 9 (a) は 200°C で 3 時間真空焼き出しした後オゾン処理を施したチャンバー内で精製乾燥空気 ( $\text{H}_2\text{O}$  1 ppm 以下) を照射した時のデータである。この場合、生成する  $\text{O}_3$  濃度は 17 時間照射後で、わずか 0.0014 ppm にすぎ

表3 長光路赤外吸光光度法および紫外吸光光度法で同時測定されたオゾン濃度

Table 3 Ozone Concentrations Measured Simultaneously by Long-Path Infrared Photometry and Ultraviolet Photometry

No.	P (torr)	IR Photometry				UV Photometry			
		I	I <sub>0</sub>	Log (I <sub>0</sub> /I)	[O <sub>3</sub> ] IR	I	I <sub>0</sub>	log (I <sub>0</sub> /I)	[O <sub>3</sub> ] UV
1	754	91.5	102.2	0.04803	0.541	89.6	94.7	0.02404	0.557
2	753	91.8	102.0	0.04576	0.516	89.9	94.6	0.02213	0.513
3	751	93.4	103.4	0.04417	0.499	90.1	94.8	0.02208	0.513
4	750	88.8	103.4	0.06611	0.748	88.0	94.7	0.03187	0.742
5	750	89.7	103.9	0.06382	0.723	87.9	94.6	0.03190	0.743
6	749	89.9	104.0	0.06327	0.717	88.0	94.6	0.03141	0.732
7	748	79.0	104.0	0.1194	1.36	82.8	94.6	0.05786	1.35
8	747	79.2	104.0	0.1183	1.34	82.7	94.7	0.05884	1.38
9	746	79.6	104.3	0.1174	1.34	82.9	94.4	0.05642	1.32
10	745	76.2	104.5	0.1372	1.56	81.1	94.8	0.06779	1.59
11	744	76.5	104.7	0.1363	1.55	81.0	94.8	0.06832	1.60
12	743	77.0	104.8	0.1339	1.53	80.6	93.8	0.06587	1.55
13	741	73.5	105.2	0.1557	1.78	79.0	94.2	0.07642	1.80
14	741	73.9	105.4	0.1542	1.77	78.9	94.2	0.07697	1.81
15	740	73.7	105.0	0.1537	1.76	78.9	93.9	0.07559	1.78
16	739	69.7	105.3	0.1792	2.06	76.6	94.0	0.08890	2.10
17	738	70.1	105.5	0.1775	2.04	76.7	93.9	0.08787	2.08
18	737	70.5	105.8	0.1760	2.03	76.8	94.0	0.08777	2.08
19	736	67.1	106.0	0.1984	2.29	74.7	93.7	0.09842	2.33
20	734	67.5	106.0	0.1960	2.27	74.7	93.6	0.09796	2.33
21	734	67.7	106.2	0.1955	2.26	74.7	93.6	0.09796	2.33
22	733	62.4	106.3	0.2310	2.67	72.2	93.7	0.1132	2.70
23	732	62.6	106.6	0.2312	2.68	72.0	93.1	0.1116	2.66
24	731					70.3	92.8	0.1206	2.88
25	731	59.9	107.0	0.2521	2.93	70.4	93.0	0.1209	2.89
26	730	57.3	107.0	0.2716	3.16	69.0	92.7	0.1282	3.07
27	729	57.7	107.1	0.2687	3.13	69.0	92.7	0.1282	3.07
28	728	54.4	106.9	0.2932	3.42	67.3	93.8	0.1442	3.46
29	727	54.8	107.3	0.2918	3.41	67.3	93.6	0.1433	3.44
30	726	50.2	107.1	0.3294	3.85	65.0	93.4	0.1574	3.79
31	725	50.3	107.2	0.3291	3.86	65.2	93.6	0.1570	3.78
32	724	48.6	107.4	0.3447	4.04	64.1	93.9	0.1658	4.00
33	723	48.9	107.4	0.3414	4.01	64.2	93.9	0.1651	3.99
34	722	46.4	107.4	0.3644	4.30	62.7	94.0	0.1759	4.27
35	721	46.5	107.9	0.3657	4.31	62.5	93.5	0.1749	4.24
36	720	44.0	107.7	0.3886	4.58	61.1	93.6	0.1852	4.49
37	720	44.3	108.1	0.3878	4.57	61.2	93.4	0.1836	4.45
38	719	41.7	108.1	0.4139	4.89	59.2	93.3	0.1976	4.80
39	718	41.8	108.1	0.4124	4.88	59.5	93.6	0.1968	4.78

a) I and I<sub>0</sub> are in arbitrary unit. Concentrations are in ppm.

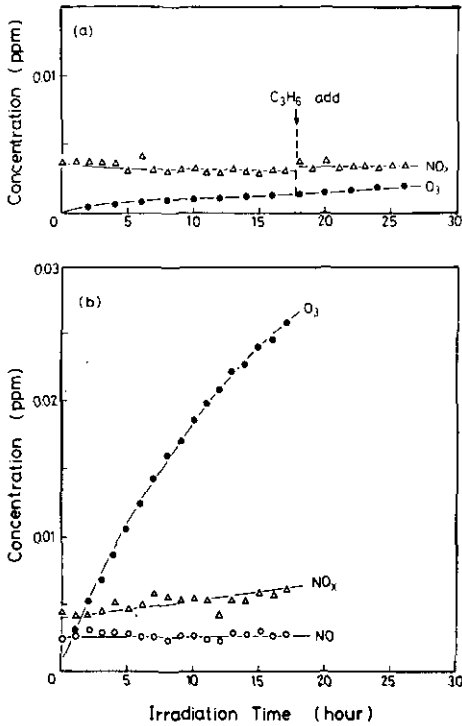


図9 精製乾燥空気のバックグラウンド反応性。 $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$ 。(a)チャンバーを真空焼き出し後、 $O_3$ 処理した場合、(b) $C_3H_6$  (2 ppm)- $NO_2$  (1 ppm)の光化学反応実験後、チャンバーを焼き出しせず真空排気のみを行った場合。

Fig. 9 Background reactivity of purified dry air alone when  
 (a) the chamber was vacuum baked and ozone treated;  
 (b) the chamber was evacuated without baking after the photochemical run of  $C_3H_6$  (2 ppm)- $NO_2$  (1 ppm)-dry air.  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$ .

ない。系の反応性を高めるために、約18時間照射後に0.1 ppmのプロピレンを加えたが、 $O_3$ の生成はほとんど加速されなかった。壁面の汚れの影響を調べるために、 $C_3H_6$  2 ppm,  $NO_2$  1 ppmの光化学実験の後、焼き出ししないで排気したチャンバー内で、同じ精製乾燥空気を照射した時の結果を図9(b)に示した。後者の場合、 $O_3$ 濃度は急速に増加し、17時間照射後には0.026 ppmに達している。このデータのもうひとつの特徴としては、化学発光法 $NO_x$ 分析計で測定された全 $NO_x$ の濃度が照射開始後に増加していることである。即ち図9(a), (b)の相違はいわゆる汚れチャンバー効果 (dirty chamber effect) を明確に示したものとえよう。図10には焼き出しを行ったチャンバー内で、加湿した精製空気を照射した時の結果を示す。水蒸気は前に述べた加湿器によって添加された。 $O_3$ 生成速度および最大 $O_3$ 濃度は、図(9)に示された乾燥空気系に比べて、著しく増加していることがわかる。即ち図10に示す様に、 $O_3$ 濃度は約9時間の照射後にその最大値0.024 ppmに達する。

水蒸気添加の効果は更に図11(a), (b)に示した精製空气中約0.08 ppm  $NO_2$ の照射実験によって明確に検証された。これらの実験はいずれも焼き出しを行った後のチャンバー内での実験であるが、乾燥空気系の場合には、 $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ は6時間にわたる照射時間中、近似的に式(1)~(3)から予想される光定常濃度を保つのに対して、加湿空気系では $O_3$ は時間と共に増加し、約9時間後に最大濃度0.075 ppmに到達している。

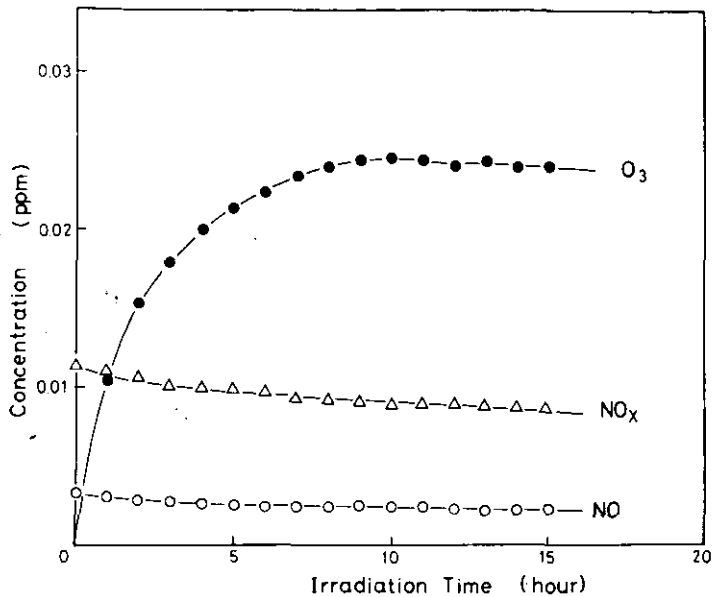


図10 チャンバーを真空焼き出し、O<sub>3</sub>処理した  
場合の精製加湿空気のバックグラウンド反  
応性。k<sub>1</sub> = 0.25 min<sup>-1</sup>, 30°C, RH = 40%。

Fig. 10 Background reactivity of humidified  
purified air after the chamber was  
vacuum baked and ozone treated.  
k<sub>1</sub> = 0.25 min<sup>-1</sup>, 30°C.

## 考 察

スモッグチャンバーの設計 1960年代の後半になって、スモッグチャンバー実験データの不一致が認識されるようになって以来、スモッグチャンバーのシステム設計を改良しようという試みがいくつかなされてきた。これらのデータの不一致の原因そのものを対象とした研究もいくつか行われ、原因は主として、(1)チャンバーの汚れ、(2)壁材料の種類による表面影響、(3)光源のスペクトル分布等に帰せられることが判明している。<sup>12-14)</sup>

チャンバーの汚れの影響を避けるための方法のひとつは、反応容器を真空排気型にすることであり、他の方法としては反応容器を十分大きくすることである。前者の方法はカリフォルニア大学のPittsら<sup>15)</sup>、カリフォルニア大気資源研究所のShikiyaら<sup>16)</sup>によって採られている。又後者の方法はノースカロライナ大学のJeffriesら<sup>28)</sup>によって採られている。我々の新しいスモッグチャンバーの設計にあたっては前者の方針を採用した。設計上における新しい試みは、反応チャンバーを真空焼き出し(ベーキング)できる様にしたことである。図9(a), (b)に示された様に、真空焼き出しはチャンバー表面を清浄化するのに極めて有効な方法であることが実証された。一方、真空焼き出しを行

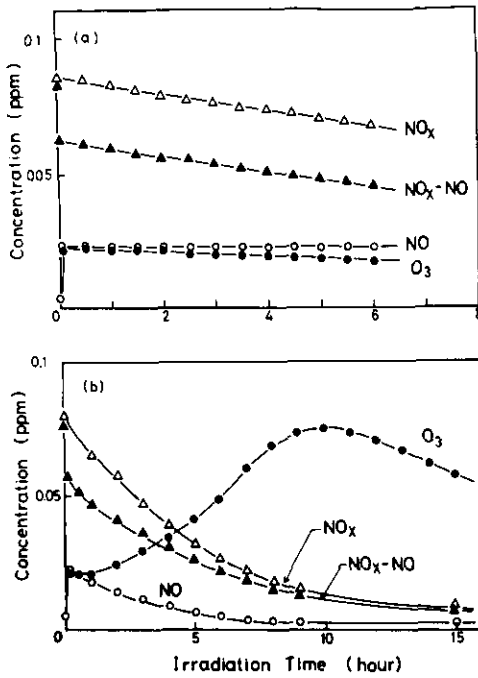


図11 チャンバーを真空焼き出し、O<sub>3</sub>処理した場合のNO<sub>2</sub> (0.09ppm) - 精製空気系のバックグラウンド反応性。(a)乾燥空気 (H<sub>2</sub>O 1ppm以下) の場合, (b)湿度40%の場合,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ , 30°C。

Fig. 11 Background reactivity of purified air with 0.09 ppm of NO<sub>2</sub> after the chamber was vacuum baked and ozone treated.  
(a) dry (H<sub>2</sub>O less than 1 ppm);  
(b) relative humidity 40%.  
 $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ , 30°C.

った後の新鮮なチャンバー表面は、表1に示した様に、特にO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>の表面減衰に対し、著しく活性であることが見出された。同様の傾向はNOについても認められた。そこで一般にO<sub>3</sub>の表面減衰を抑制する方法として知られている、反応容器を数ppm以上の高濃度のO<sub>3</sub>に曝露する方法を試みたところ、この方法は表1に示した様に、O<sub>3</sub>のみでなく、NO<sub>2</sub>、NOの表面減衰の抑制にも有効であることがわかった。又、一度、チャンバー壁面をO<sub>3</sub>で処理すると、壁面の焼き出しを再度行わない限り、チャンバー内を一晩排気しても、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>およびNOの減衰速度はほとんど変化しないことがわかった。他方、我々の以前の光化学反応研究<sup>17)</sup>において、チャンバー内で約10倍高濃度の実験を行った後で低濃度実験を行う場合には、低濃度実験の再現性を維持するために、チャンバー壁面の真空焼き出しが不可欠であることが判明している。これらの結果から、スモッグチャンバー壁面の真空焼き出しは、壁のメモリーを完全に消去し、壁面を初期の新鮮な状態にリセット

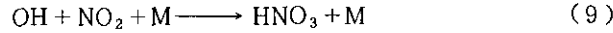
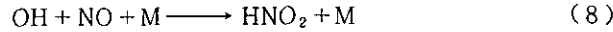
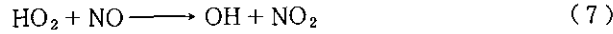
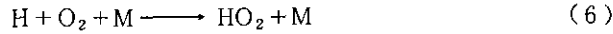
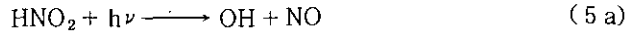
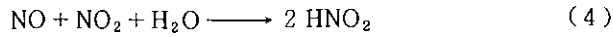
できるという点で非常に大きな価値をもつことが判明した。

スモッグチャンバー反応に影響する因子についての最近の研究<sup>14)</sup>によると、光源のスペクトル分布が反応特性に非常に大きな影響をもつことが判明している。即ち、Jaffe<sup>14)</sup>によれば、プロピレン(3.0 ppm) - NO<sub>x</sub>(1.5 ppm) - 空気系の光化学反応において、¼インチのパイレックス窓を通したキセノンアークランプの全光を用いた場合と350nm以下をフィルターでカットした場合とでは、光強度がk<sub>1</sub>値として等しいにもかかわらず、後者の場合、NO酸化速度が50%減少することが報告されている。これはNO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の光定常濃度は明らかにk<sub>1</sub>値によって定義されるが、NO酸化速度はNO<sub>2</sub>の光分解速度のみでなく、HNO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>CO、RCHO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等の光分解速度に依存するためと考えられる。各々の分子の光分解速度は、NO<sub>2</sub>に対するk<sub>1</sub>値および各々の分子に対するactinic factor  $\sum I_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \phi_{\lambda}$ と、NO<sub>2</sub>に対するfactorとの比から簡単に計算される。従って、スモッグチャンバー実験においては光源の相対スペクトル分布を報告することが極めて重要である。光化学二次生成物の抑止戦略の基礎として、スモッグチャンバーデータを利用する場合には、人工光源のスペクトル分布はできるだけ自然太陽光のそれに近いことが望ましい。

**水蒸気効果** 図10、11に示した様に、水蒸気の影響はバックグラウンド反応性に著しい影響をもつことが明らかとなった。図9(a)によれば、乾燥空気系の場合には反応性を高めるために0.1 ppmのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を加えても、光照射によるO<sub>3</sub>の生成はほとんどしないことがわかった。このことは、空気清浄装置によって得られた精製空気中のNO<sub>x</sub>濃度はおそらく2 ppb以下であり、図9(a)に示された見かけのNO<sub>x</sub>濃度は、分析計の検出限界に近いから、正確な数値ではないのではないかと思われる。これに対し、図10に示した加湿空気系における相当量のO<sub>3</sub>の生成(0.024 ppm)は、明らかに加湿によって初期NO<sub>x</sub>が増加しており、同時にNOのNO<sub>2</sub>への酸化をもたらす物質が添加されていることを示している。後者の点は、更に図11に示した、0.08 ppm NO<sub>2</sub>を含む加湿空気的光照射実験によっても明らかである。この場合、図11(b)に示した様に、光照射後、短時間で光定常状態に到達した後、ゆっくりしたNOの酸化が起り、O<sub>3</sub>の生成が起っている(最大O<sub>3</sub>濃度0.075 ppm)。光照射後8時間は、酸化によるNOの減衰がほぼ一次であり、一次減衰速度定数は $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ である。このNOの酸化速度をほぼNO<sub>2</sub>初期濃度の等しいC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>2</sub>-乾燥空気系の実験データ<sup>17),29)</sup>酸化速度で表わすならば、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が約0.05 ppm存在する時の乾燥空気系での値に相当していることがわかる。しかし、上の加湿空気系での最大O<sub>3</sub>濃度、0.075 ppmはC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(0.05 ppm)-NO<sub>2</sub>(0.09 ppm)-乾燥空気系で観測された最大O<sub>3</sub>濃度の約半分である。

NO酸化をもたらす水蒸気の影響は、次のいずれかの原因によるものと考えられる。(1)反応性の不純物が水蒸気と共に導入された場合、不純物の量はNO酸化速度ではC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>約0.05 ppmに相当するが、O<sub>3</sub>生成ポテンシャルとしてはC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>よりはるかに小さい。(2)加湿によりチャンバーの表面が光照射下におけるNO酸化速度を接触的に加速する可能性も考えられる。(3)HNO<sub>2</sub>の光分解により、次の反応でNO酸化が起きる場合、





HNO<sub>2</sub>光分解の初期過程(5b)はまだ確証されていないが、この過程は366nmより短波長でエネルギー的に可能であり、minor processとして起っていることがCox<sup>30)</sup>によって示唆されている。もしも、この過程が290~360nmの範囲で起こるならば、NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O-空気系に他の反応性物質が含まれていない場合にも、NOの酸化およびO<sub>3</sub>の生成が可能である。これら3つの可能性に関しては、更にHNO<sub>2</sub>の光分解、光化学スモッグ反応に対する水蒸気の影響の研究が必要である。

## 謝 辞

著者らは真空型スモッグチャンバーの設計建設にあたり、貴重な情報を提供されたカリフォルニア大学のJ. N. Pitts教授および多くの技術的提言を頂いた日本真空技術㈱福留理一氏に対し深く感謝します。又チャンバー本体被覆材料選定にあたり、オゾン減衰テストを手伝って頂いた当研究所研究員村野健太郎氏に深く感謝します。

## 引 用 文 献

- 1) Neligan R.E., Arch. Environ. Health, 5, 581 (1962).
- 2) Buchberg, H., Wilson, K.W., Jones, M.H., Lindh, K.G., Int. J. Air Water Poll., 7, 257 (1963).
- 3) Korth, M.W., Rose Jr., A.H., Stahman, R.C., J. Air Pollut. Control Assoc., 14, 168 (1964).
- 4) Altshuller A.P., Cohen I.R., Int. J. Air Wat. Poll., 7, 787 (1963).
- 5) Heuss, J.M., Glasson, W.A., Environ. Sci. Technol., 2, 1109 (1968).
- 6) Dimitriades, B., J. Air Pollut. Control Assoc., 17, 460 (1967).
- 7) Doyle, G.J., Environ. Sci. Technol., 4, 907 (1970).
- 8) Wilson W.E., Miller, D.F., Levy A., Stone R.K., J. Air Pollut. Control Assoc., 23, 949 (1973).
- 9) Doyle, G.J., LLoyd, A.C., Darnall, K.R., Winer, A.M., Pitts Jr., J.N., Environ. Sci. Technol., 9, 237 (1975).
- 10) Jeffries H., Fox, D., Kamens R., Environ. Sci. Technol., 10, 1007 (1976).
- 11) Zafonte, L., Bonamassa, F., Environ. Sci. Technol., 11, 1015 (1977).
- 12) Dimitriades, B., "Smog Chamber Conference Proceedings", EPA-600/3-76-029, April 1976.

- 13) (a) Bufalini, J.J., Kopczynski, S.L., Dodge M.C., *Environ. Letters*, **3**, 109 (1972).  
 (b) Bufalini, J.J., Walter T.A., Bufalini, M.M., *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1181 (1977).
- 14) Jaffe, R.J., "Study of Factors Affecting Reactions in Environmental chambers," Final Report on Phase III, Lockheed Missiles Space Company Inc., LMSC-D406484, June 1975.
- 15) (a) Pitts, J.N. Jr., Lloyed, A.C., Sprung J.L., *Proceedings, International Symposium on Environmental Measurements, Geneva, October 1973*.  
 (b) Beauchene, J.H., Bekowies, P.J., McAfee, J.M., Winer, A.M., Zafonte, L., Pitts Jr., J.N., Paper No. 66, *Proceedings of Seventh Conference on Space Simulation, NASA Special Publication, No. 336, November 1973*.
- 16) Shikiya, J.M., Daymon, D., Faigin, H., "The Hi-Vacuum Irradiation Chamber", California Air Resources Laboratory, DTS 76-19, January 1976.
- 17) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., "Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System", accepted in *Environ. Sci. Technol.* (本報告書, 報文3参照)
- 18) Leighton, P.A., "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, New York, N.Y., 1961.
- 19) Hanst, P.L., *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **2**, 91 (1971).
- 20) Akimoto, H., Inoue, G., Okuda, M., Fukutome, R., "Long-path Fourier Transform Infrared Spectrometer System for the Evacuatable and Baked Smog Chamber" (manuscript for publication in preparation).
- 21) Bass, A.M., Ledford, Jr., A.E., Laufer, A.H., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **80A**, 143 (1976).
- 22) Jones, I.T.N., Bayes, K.D., *J. Chem. Phys.*, **59**, 4836 (1973).
- 23) Wu, C.H., Niki, H., *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 46 (1975).
- 24) Pitts Jr., J.N., McAfee, J.M., Long, W.D., Winer, A.M., *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 787 (1976).
- 25) DeMore, W.B., Patapoff, M., *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 897 (1976).
- 26) McAfee, J.M., Stephens, E.R., Fitz, D.R., Pitts Jr., J.N., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **16**, 829 (1976).
- 27) 秋元 肇・井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・奥田典夫: 赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正, 大気汚染研究, 投稿中 (本報告書, 報文2参照)
- 28) Jeffries, H., Fox, D., Kamens, R., "Outdoor Smog Chamber Studies", EPA-650/3-75-011, June 1975.
- 29) Sakamaki, F., Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., unpublished data.
- 30) Cox R.A., *J. Photochem.*, **3**, 175 (1974).

Ⅲ - 2

赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および  
気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正

Absolute Calibration of Ozone Analyzers by the Method of IR Photometry,  
UV Photometry and Gas Phase Titration.

秋元 肇<sup>1</sup>・井上 元<sup>1</sup>・酒巻史郎<sup>1</sup>

星野幹雄<sup>1</sup>・奥田典夫<sup>1</sup>

Hajime AKIMOTO<sup>1</sup>, Gen INOUE<sup>1</sup>, Fumio SAKAMAKI<sup>1</sup>, Mikio HOSHINO<sup>1</sup>  
and Michio OKUDA<sup>1</sup>

要 旨

真空型スモッグチャンバーを大容量のオゾン容器として用い、市販化学発光法オゾン測定器、紫外吸収法オゾン測定器の絶対校正を赤外吸光光度法を用いて行った。長光路赤外吸光光度法および紫外吸光光度法により同時測定されたオゾン濃度 (0.5 ~ 5 ppm) の間の一次回帰式は最小二乗法により

$$[\text{O}_3]_{\text{UV}} = (0.974 \pm 0.001)[\text{O}_3]_{\text{IR}} + (0.058 \pm 0.004)$$

と得られた。示された誤差は標準偏差の2倍 (2σ) である。これと独立にオゾン濃度を決定するために気相滴定法 (GPT法) を行った。紫外吸収オゾン測定器を中間標準として用い、オゾン濃度 0.05 ~ 0.8 ppm の間で赤外吸光光度法と気相滴定法に次の関係が得られた。

$$[\text{O}_3]_{\text{GPT}} = (0.954 \pm 0.004)[\text{O}_3]_{\text{IR}} + (0.020 \pm 0.004)$$

即ち赤外吸光光度法と紫外吸光光度法は3%以内で一致し、赤外吸光光度法と気相滴定法は5%以内で一致する結果が得られた。

これらの方法を用いて実際にオゾン測定器の校正を行う場合の問題点についての議論を行った。わが国においても赤外吸光光度法、紫外吸光光度法のいずれかによって測定された濃度をオゾン濃度の絶対標準として採用すべきことが提唱された。

Abstract

Absolute calibration of a commercially available chemiluminescent ozone analyzer and U.V. absorption ozone analyzers was performed against infrared photometry using an evacuable smog chamber as a large ozone reservoir. Ozone concentrations (0.5~5 ppm) determined simultaneously by long-path infrared photometry and ultraviolet photometry gave the following least square linear regression fit;

$$[\text{O}_3]_{\text{UV}} = (0.974 \pm 0.001)[\text{O}_3]_{\text{IR}} + (0.058 \pm 0.004)$$

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒300-21 茨城県筑波郡谷田部町

The National Institute for Environmental Studies, Division of Atmospheric Environment,  
P.O. Yatabe, Ibaraki, 300-21.

Given errors are twice of standard deviation ( $2\sigma$ ). Gas phase titration was also carried out to check the consistency of these three independent methods. When a U.V. absorption ozone analyzer was used as a transfer standard, the following relationship was obtained in the ozone concentration range of 0.05~0.8 ppm.

$$[\text{O}_3]_{\text{GPT}} = (0.954 \pm 0.004) [\text{O}_3]_{\text{IR}} + (0.020 \pm 0.004)$$

Thus the consistency of I.R. photometry and U.V. photometry was confirmed within 3%, and I.R. photometry and gas phase titration was confirmed within 5%. Preference among these methods for practical ozone calibration was discussed. It is proposed to adopt the ozone concentration determined by one of the photometric methods as an absolute standard for the calibration of continuous ozone and oxidant analyzers in this country.

## 緒 言

光化学大気汚染の主要な指標であるオキシダントの主成分はオゾンであり、このオゾンの定量を正しく行なうことは重要な意味をもっている。特にわが国においては従来オキシダント測定には中性緩衝10%ヨウ化カリウムを用いる吸光光度法自動測定器が標準として用いられてきたが、最近の化学発光法オゾン測定器、紫外線吸収法オゾン測定器の発達に伴い、これらの測定器も環境測定に広く用いられようとしている。これらのオゾン測定器の場合には既知濃度のオゾンによる動的校正が不可欠であり、従来のオキシダント測定器の場合にも動的校正が望ましいことは明らかである。しかし既知濃度のオゾンを保存しておくことは一般に不可能であるため、わが国では一定濃度のオゾンをオゾン発生器で発生させ、その濃度を中性緩衝1%ヨウ化カリウム溶液を用いる手分析法<sup>1)</sup>によって決定し、オゾン測定器の基準とする方法が一般に採用されている。わが国で採用されている手分析法と、米国で採用されているいくつかの手分析法の比較については、最近くわしい報告<sup>2)</sup>がなされているが、これらヨウ化カリウム溶液を基準とする方法はいずれもオゾン測定器の絶対校正法とはいえない。

一方米国においてはBoydら<sup>3)</sup>により中性ヨウ化カリウムによる校正法の精度に対する疑問が提出されて以来いくつかのグループによりオゾン測定器の絶対校正の試みがなされており、その結果が報告されている。Pittsら<sup>4)</sup>は赤外吸光光度法によるオゾンの定量を行ない、Dasibiオゾン測定器を中間標準とした場合、DeMoreら<sup>5)</sup>によって紫外吸光光度法によって定量されたオゾン濃度と2%以内で一致することを示した。一方DeMoreら<sup>6)</sup>は紫外吸光光度法と気相滴定法(GPT法)の間に非常によい一致が得られることを示した。これに対し米国で採用されている中性ヨウ化カリウム法は細かい手法の差によってこれより10-30%高い値を示すことが示された。<sup>4),5)</sup>

これらの結果からオゾンの測定法としては現在赤外吸光光度法、紫外吸光光度法、気相滴定法の3つが最も信頼性が高いと考えられる。そこで本研究では国立公害研究所に設置された真空型スモッグチャンバーを大容量のオゾン保存容器として用い、(1)スモッグチャンバー組み込みの長光路フーリエ干渉赤外分光器による赤外吸光光度法、(2)光照射用石英窓を利用した紫外吸光光度法による

オゾン濃度の測定を同時に行ない、又これとは別に気相滴定法によるオゾン濃度の測定を行い、これら3つの方法の整合性の確認を行った。又上の分光的方法による化学発光法オゾン測定器、紫外吸収法オゾン測定器の絶対校正を実際に行い、わが国におけるオキシダント測定器の校正方法に対する検討を行った。

## 実 験

### 1. 紫外吸光光度法および紫外吸光光度法

実験に用いられた真空型スモッグチャンバーの概要については他に報告されている<sup>7)</sup>。チャンバー本体の容量は6065 lで内壁はテフロン被覆されているが、壁面によるオゾンの破壊を抑制するため、<sup>7,8)</sup> チャンバー内を数ppmのオゾンで一夜暴露した後実験を行った。実験装置の模式図を図1に示す。実験は全てチャンバー内壁温度30°Cで行った。

紫外吸収スペクトルの測定はスモッグチャンバー組み込みの長光路フーリエ変換赤外分光器 (B. lock-Engineering社-日本分光, FIS-496 S) を用いて行われた。多重反射鏡は8枚の鏡から成っており (鏡間距離 1.70 m), 130パス, 全光路長 221.5 mで測定を行った。大気圧下ではオゾン吸収の回転構造は分離されないので測定は低分解能で S/N比の良い条件 (分解能  $2\text{ cm}^{-1}$ ) で行い, S/N比を更に向上させるため干渉計を512回スキャンしてインターフェログラムの積算を行った (積算所要時間約14分)。測定にあたっては  $\text{O}_3$  導入前にチャンバー内清浄空気のみバックグラウンドスペクトル ( $I_{BG}$ ) をとり,  $\text{O}_3$  導入後に得られたスペクトル ( $I_S$ ) とバックグラウンドスペクトルとの比スペクトル ( $I_S/I_{BG}$ ) を求めた。得られた比スペクトルについて,  $9.6\ \mu(1040\text{ cm}^{-1})$  付近の  $\text{O}_3$  の吸収スペクトルをプロッター上に出力し, R-branchのピーク位置 ( $1054\text{ cm}^{-1}$ ) における光強度 ( $I$ ) とベースライン強度 ( $I_0$ ) とから次式により  $\text{O}_3$  濃度を計算した。

$$[\text{O}_3]_{\text{IR}} (\text{ppm}) = \frac{1}{\alpha L} \frac{T}{298} \frac{760}{P} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  は  $298\ \text{K}$ ,  $760\ \text{torr}$  における  $1054\ \text{cm}^{-1}$  での吸光率<sup>9)</sup> (単位  $\text{cm}^{-1}\ \text{m}^{-1}$ ) で分解能に依存するが, McAfee<sup>9)</sup> によって決定された, 本研究での分解能に対応する値  $4.11 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}\ \text{m}^{-1}$  を用いた (後の「結果および考察」参照)。又  $P$  は測定時のチャンバー内圧力 (torr),  $T$  はチャンバー内温度  $303\ \text{K}$ ,  $L$  は光路長で本研究では  $221.5\ \text{m}$  である。

紫外吸光光度法による測定は図1に示す様にスモッグチャンバーの一端の石英窓近くに光源として重水素放電管 (浜松テレビ, L-656) を置き, 他端に受光部として分光器 (ニコン, P-250), 光電子増倍管 (浜松テレビ, 1P28) を配置して単光路で行った。分光器の波長は波長校正用の低圧水銀灯を用いて  $253.7\ \text{nm}$  の輝線のピーク位置に設定した。光電子増倍管の出力はピコアンメーター (タケダ理研, TR-8628) を用いて増幅し, 2ペンレコーダーの一方に記録した。一方重水素放電管の光量変動をモニターするため, 光源の近くに分光照度計 (Optronic Lab. Inc., Model -

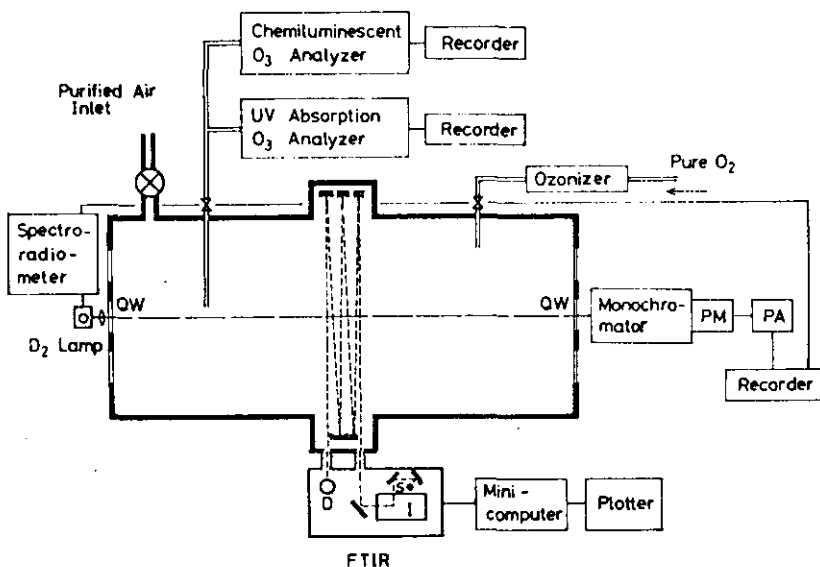


図1 IR吸光光度法, UV吸光光度法, 化学発光法オゾン測定器, UV吸収オゾン測定器によるオゾン濃度の同時測定法の模式図

Fig. 1 Schema of experimental setup for simultaneous measurement of ozone concentration by the methods of IR photometry, UV photometry, Chemiluminescent ozone analyzer and UV absorption ozone analyzer.  
 QW—quartz window; PM—photomultiplier; PA—picoammeter; D—HgCdTe detector; S—light source; I—interferometer.

730 A, シリコン光検出器付) を置き, その出力を2ペンレコーダーの他方に同時に記録した。吸光度の測定にあたってはオゾン導入前に2ペンレコーダーの2つの出力を等しくとることにより, オゾンが存在しない時の光量  $I_0$  を定め, 測定中の光源強度の変動は分光照度計の出力により補償した。 $I_0$  とオゾン導入後の光強度  $I$  との比から次式により  $O_3$  濃度を計算した。

$$[O_3]_{uv} (\text{ppm}) = \frac{10^6}{k \ell} \frac{T}{273} \frac{760}{P} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

ここで  $k$  は  $273^\circ\text{K}$ ,  $760 \text{ torr}$  における  $253.7 \text{ nm}$  での  $O_3$  の吸光係数 (底は10) で本研究では De-Moreら<sup>5)</sup> によって採用されている値  $135 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  を使用した。又  $P$  は測定時のチャンバー内圧力 (torr),  $T$  はチャンバー内温度,  $303^\circ\text{K}$ ,  $\ell$  はチャンバーの石英窓間距離,  $358 \text{ cm}$  である。

本研究に用いられた化学発光法オゾン測定器は Monitor Labs社, Model-8410で当研究室所有のキャリブレーター (Monitor Labs社, Model-8500) によって校正したものを使用した。又実験に用いられた2台の紫外吸光法オゾン測定器は Dasibi社 Model-1003 AH (Dasibi #1, #2) で、共にメーカー設定によるスパン値54.9をそのまま使用した。スモッグチャンバー内からこれら連続測定器への試料気体の取り出しは、化学発光法測定器の場合には、外径 $\frac{1}{8}$ インチ、長さ約1mのテフロン管を通じて、又紫外吸収測定器の場合には、外径 $\frac{1}{4}$ インチ、長さ約50cmのテフロン管を通じて行われた。これらの管径のテフロン管を用いた場合、導管の長さを更に短縮しても、測定器の指示値は変化しなかった。連続測定器による  $O_3$  濃度はチャンバー内圧力  $P$  のときの指示値に  $760/P$  を乗ずることによって760 torrにおける濃度値に換算した(「結果および考察」参照)。

実験にあたってはチャンバー内を1気圧の精製空気で満たした後、無声放電によるオゾン発生器で発生させた  $O_3$  (濃度1~2%) を純酸素と共に導入し、チャンバー内  $O_3$  濃度を約0.5 ppmに調整した。ファンによってチャンバー内を攪拌し、 $O_3$  濃度を均一化した後赤外吸収スペクトルを2~3回測定した。紫外吸収および連続測定器による測定はこれと同時に連続的に行った。赤外スペクトル測定後、段階的に  $O_3$  を追加して  $O_3$  濃度0.5~5 ppmの間で次々と測定を行った。測定中チャンバー内圧力は連続測定器による試料取り出しによりしだいに低下するので圧力をバロトロン圧力計 (1000 torr ヘッド) によって連続的に測定記録した。実験に用いられた精製空気中の水分は1 ppm以下であった。

## 2. 気相滴定法

気相滴定法に用いた実験装置の模式図を図2に示す。測定に用いた低濃度NOはNO標準ガス(高

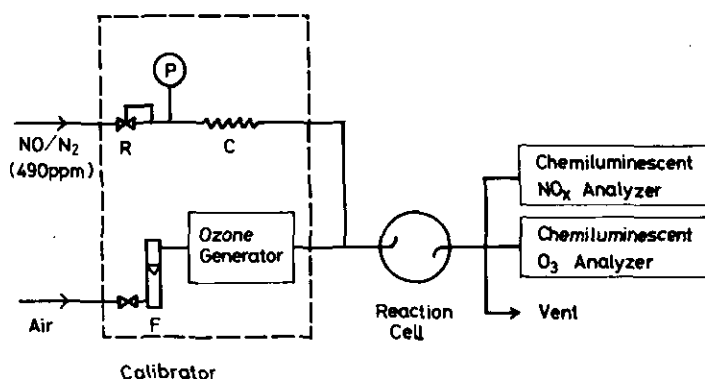


図2 気相滴定法装置の模式図

R-調整器, P-圧力計, C-毛細管抵抗。

Fig. 2 Schematic diagram of gas phase titration apparatus.  
R-regulator; P-pressure gauge; C-capillary resistor.

千穂化学製、490 ppm/N<sub>2</sub>)を前記キャブレター内のキャピラリー流量計を通じたものを、オゾン発生器側を通じた空気で稀釈することによって得られた。キャブレター内蔵のオゾン発生器は低圧水銀ランプ照射式でUV強度、空気流量を変えることにより発生オゾン濃度を調節できる。図2に示す様にキャピラリー流量計を通ったNO/N<sub>2</sub>とオゾン発生器を通ったO<sub>3</sub>/空気は合流されて容積約2ℓのバイレックスガラス製反応容器内に入る。反応容器を出た混合気体の一部は化学発光法窒素酸化物測定器(Monitor Labs社, Model-8440)および化学発光法オゾン測定器に採取して、それぞれNO、O<sub>3</sub>をモニターし、残りは大気圧中に放出した。このときのキャブレター出口での空気の温度は約25°C、相対湿度約65%であった。

実験に際してはまずオゾン発生器のUVランプoffの状態、NO/N<sub>2</sub>の流量を1.30~3.95cc/min、稀釈空気流量を1000、1500、2000cc/minの範囲で変化させ、NO<sub>x</sub>測定器の1ppmレンジでの校正を行った。キャピラリー流量計およびオゾン発生器側のロータメーターの流量についてはメーカーで校正された換算表から求めた。このときの反応容器内のNO濃度は

$$[\text{NO}] = C_{\text{NO}} \times \frac{F_{\text{NO}}}{F_{\text{NO}} + F_{\text{air}}} \quad (3)$$

で与えられる。ここでC<sub>NO</sub>は標準ガスボンベ中のNO濃度(490ppm)、F<sub>NO</sub>およびF<sub>air</sub>はそれぞれNO標準ガスおよび稀釈空気の流量である。次にNO濃度を一定に保ち、UVランプを点灯してO<sub>3</sub>を発生させ、このときのNO濃度の減少をNO<sub>x</sub>測定器により記録した。UVランプ強度を種々変化させることによりO<sub>3</sub>濃度を変化させ、更にNO濃度を変化させて測定をくり返した。なお末反応オゾン濃度を化学発光法O<sub>3</sub>測定器でモニターしたが、本研究の実験条件では末反応オゾン濃度は0.01ppm以下であったので測定データの解析ではこれを無視した。

気相滴定法(GPT法)は



の反応の化学量論係数が1.0であることに基いているのでGPT法によるO<sub>3</sub>濃度は

$$[\text{O}_3]_{\text{GPT}} = \Delta[\text{NO}] \quad (5)$$

で求められる。又GPT法と赤外吸光光度法、紫外吸光光度法との整合性を調べるためキャブレターにより発生させたO<sub>3</sub>を前の実験で使用した紫外吸収O<sub>3</sub>測定器(Dasibi<sup>#1</sup>)で濃度測定し、これを中間標準器として[O<sub>3</sub>]<sub>GPT</sub>と[O<sub>3</sub>]<sub>IR</sub>、[O<sub>3</sub>]<sub>UV</sub>との関係を求めた。

### 結果および考察

赤外吸光光度法を用いた二組の実験データを表1および表2に示した。表1に示した第1の組の実験では赤外吸光光度法、紫外吸光光度法および化学発光法オゾン測定器による測定を同時に行い、それぞれの方法によって測定されたO<sub>3</sub>濃度値を[O<sub>3</sub>]<sub>IR</sub>、[O<sub>3</sub>]<sub>UV</sub>および[O<sub>3</sub>]<sub>ML</sub>と表わした。同様に表2に示した第2の組の実験では赤外吸光光度法、化学発光法オゾン測定器および2台の紫外



表1 長光路赤外吸光光度法, 紫外吸光光度法および化学発光法オゾン測定器によって同時測定されたオゾン濃度

Table 1 Ozone Concentrations Measured Simultaneously by Long-Path Infrared Photometry, Ultraviolet Photometry and Chemiluminescent Ozone Analyzer a)

No.	P (torr)	IR Photometry				UV Photometry				Chemiluminescent Analyzer
		I	I <sub>0</sub>	log(I <sub>0</sub> /I)	[O <sub>3</sub> ] <sub>IR</sub>	I	I <sub>0</sub>	log(I <sub>0</sub> /I)	[O <sub>3</sub> ] <sub>UV</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>ML</sub>
1	754	91.5	102.2	0.04803	0.541	89.6	94.7	0.02404	0.557	0.564
2	753	91.8	102.0	0.04576	0.516	89.9	94.6	0.02213	0.513	0.531
3	751	93.4	103.4	0.04417	0.499	90.1	94.8	0.02208	0.513	0.517
4	750	88.8	103.4	0.06611	0.748	88.0	94.7	0.03187	0.742	0.781
5	750	89.7	103.9	0.06382	0.723	87.9	94.6	0.03190	0.743	0.763
6	749	89.9	104.0	0.06327	0.717	88.0	94.6	0.03141	0.732	0.750
7	748	79.0	104.0	0.1194	1.36	82.8	94.6	0.05786	1.35	1.44
8	747	79.2	104.0	0.1183	1.34	82.7	94.7	0.05884	1.38	1.41
9	746	79.6	104.3	0.1174	1.34	82.9	94.4	0.05642	1.32	1.41
10	745	76.2	104.5	0.1372	1.56	81.1	94.8	0.06779	1.59	1.65
11	744	76.5	104.7	0.1363	1.55	81.0	94.8	0.06832	1.60	1.63
12	743	77.0	104.8	0.1339	1.53	80.6	93.8	0.06587	1.55	1.62
13	741	73.5	105.2	0.1557	1.78	79.0	94.2	0.07642	1.80	1.88
14	741	73.9	105.4	0.1542	1.77	78.9	94.2	0.07697	1.81	1.87
15	740	73.7	105.0	0.1537	1.76	78.9	93.9	0.07559	1.78	1.86
16	739	69.7	105.3	0.1792	2.06	76.6	94.0	0.08890	2.10	2.20
17	738	70.1	105.5	0.1775	2.04	76.7	93.9	0.08787	2.08	2.17
18	737	70.5	105.8	0.1760	2.03	76.8	94.0	0.08777	2.08	2.16
19	736	67.1	106.0	0.1984	2.29	74.7	93.7	0.09842	2.33	2.45
20	734	67.5	106.0	0.1960	2.27	74.7	93.6	0.09796	2.33	2.43
21	734	67.7	106.2	0.1955	2.26	74.7	93.6	0.9796	2.33	2.41
22	733	62.4	106.3	0.2310	2.67	72.2	93.7	0.1132	2.70	2.87
23	732	62.6	106.6	0.2312	2.68	72.0	93.1	0.1116	2.66	2.86
24	731					70.3	92.8	0.1206	2.88	3.12
25	731	59.9	107.0	0.2521	2.93	70.4	93.0	0.1209	2.89	3.12
26	730	57.3	107.0	0.2716	3.16	69.0	92.7	0.1282	3.07	3.38
27	729	57.7	107.1	0.2687	3.13	69.0	92.7	0.1282	3.07	3.36
28	728	54.4	106.9	0.2932	3.42	67.3	93.8	0.1442	3.46	3.69
29	727	54.8	107.3	0.2918	3.41	67.3	93.6	0.1433	3.44	3.66
30	726	50.2	107.1	0.3294	3.85	65.0	93.4	0.1574	3.79	4.14
31	725	50.3	107.2	0.3291	3.86	65.2	93.6	0.1570	3.78	4.13
32	724	48.6	107.4	0.3447	4.04	64.1	93.9	0.1658	4.00	4.35
33	723	48.9	107.4	0.3414	4.01	64.2	93.9	0.1651	3.99	4.33
34	722	46.4	107.4	0.3644	4.30	62.7	94.0	0.1759	4.27	4.64
35	721	46.5	107.9	0.3657	4.31	62.5	93.5	0.1749	4.24	4.60
36	720	44.0	107.7	0.3886	4.58	61.1	93.6	0.1852	4.49	4.91
37	720	44.3	108.1	0.3878	4.57	61.2	93.4	0.1836	4.45	4.90
38	719	41.7	108.1	0.4139	4.89	59.2	93.3	0.1976	4.80	5.30
39	718	41.8	108.1	0.4124	4.88	59.5	93.6	0.1968	4.78	5.28

a) I and I<sub>0</sub> are in arbitrary unit. Concentrations are in ppm.

表2 長光路赤外吸光光度法, 化学発光法オゾン測定器およびUV吸収法オゾン測定器によって同時測定されたオゾン濃度

Table 2 Ozone Concentrations Measured Simultaneously by Long-Path Infrared Photometry, Chemiluminescent Ozone Analyzer and UV Absorption Ozone Analyzers

P (torr)	Ozone Concentration Corrected for 760 torr (ppm)			
	[O <sub>3</sub> ] <sub>IR</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>ML</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>DB#1</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>DB#2</sub>
740	0.500	0.503	0.430	0.376
738	0.710	0.766	0.662	0.574
737	0.701	0.765	0.650	0.574
735	1.80	1.91	1.62	1.44
733	1.81	1.90	1.61	1.44
732	2.60	2.77	2.32	2.08
730	2.56	2.76	2.31	2.07
728	3.07	3.34	2.74	2.47
726	3.07	3.33	2.73	2.47
724	3.38	3.71	3.04	2.75
723	3.39	3.71	3.04	2.75
721	3.72	4.07	3.32	3.01
720	3.70	4.06	3.31	3.01
718	4.01	4.40	3.58	3.26
717	4.04	4.40	3.58	3.27
716	4.40	4.77	3.87	3.53
715	4.32	4.74	3.86	3.53

吸光法オゾン測定器 (Dasibi #1, Dasibi #2) による測定を同時に行い, それぞれによる O<sub>3</sub> 濃度値を {O<sub>3</sub>]<sub>IR</sub>, {O<sub>3</sub>]<sub>ML</sub>, {O<sub>3</sub>]<sub>DB#1</sub>, {O<sub>3</sub>]<sub>DB#2</sub> と表わした。赤外吸光光度法による O<sub>3</sub> 濃度は式(1)を用いて吸光率  $\alpha$  と実験から求められた吸光度  $\log_{10}(I_0/I)$  とから計算された。 $\alpha$  は実験に用いられた分解能に依存するので, McAfee<sup>9)</sup> の方法に従い,

$$R_{V/P} = \frac{\log_{10}(I_0/I)_V}{\log_{10}(I_0/I)_P} \quad (6)$$

を計算した。ここで  $\log_{10}(I_0/I)_V$ , および  $\log_{10}(I_0/I)_P$  はそれぞれ O<sub>3</sub> の 9.6  $\mu$  吸収における P-branch と R-branch の間の谷 (極小点), および R-branch のピーク (1054  $\text{cm}^{-1}$ ) における吸光度である。表1の測定ナンバー22~39のデータについて上の  $R_{V/P}$  を計算し, その平均をとったところ  $R_{V/P} = 0.105$  が得られたので, 本研究ではこの値に対応する吸光率  $\alpha = 4.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (25°C, 760 torr) を使用した。

表1および表2のデータをプロットしたものを図3に示した。図3にみられる様に各測定法に基づく O<sub>3</sub> 濃度値は赤外吸光光度法による値 {O<sub>3</sub>]<sub>IR</sub> と良い直線関係にあるが, 最小二乗法による解析から

$$\{O_3\}_{UV} = (0.974 \pm 0.001)\{O_3\}_{IR} + (0.058 \pm 0.004) \quad (7)$$

$$\{O_3\}_{ML}^{(1)} = (1.084 \pm 0.001)\{O_3\}_{IR} - (0.036 \pm 0.003) \quad (8a)$$

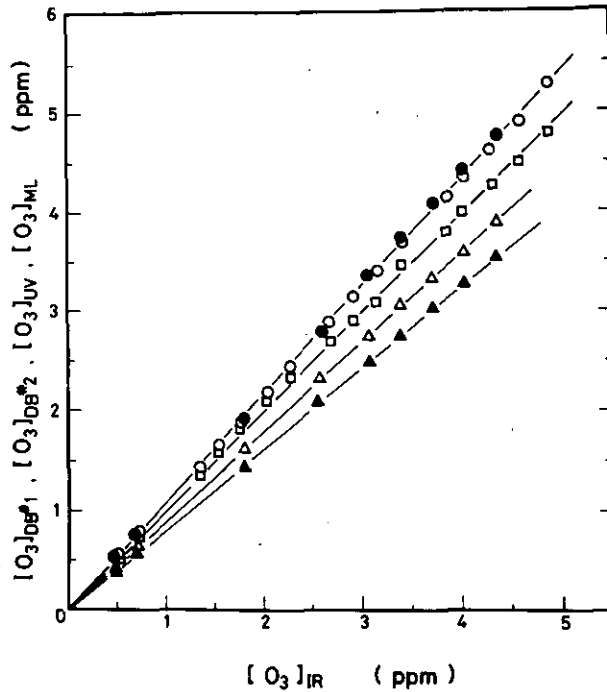


図3  $[O_3]_{IR}$ に対する  $[O_3]_{ML}$  (○表1より; ●表2より),  $[O_3]_{UV}$  (□),  $[O_3]_{DB\#1}$  (△), および  $[O_3]_{DB\#2}$  (▲) のプロット

Fig. 3 Plots of  $[O_3]_{ML}$  (○ from Table 1; ● from Table 2),  $[O_3]_{UV}$  (□),  $[O_3]_{DB\#1}$  (△) and  $[O_3]_{DB\#2}$  (▲) against  $[O_3]_{IR}$ .

$$[O_3]_{ML}^{(2)} = (1.103 \pm 0.002)[O_3]_{IR} - (0.048 \pm 0.007) \quad (8b)$$

$$[O_3]_{ML} = (1.091 \pm 0.001)[O_3]_{IR} - (0.041 \pm 0.006) \quad (8c)$$

$$[O_3]_{DB\#1} = (0.886 \pm 0.001)[O_3]_{IR} + (0.020 \pm 0.004) \quad (9)$$

$$[O_3]_{DB\#2} = (0.815 \pm 0.003)[O_3]_{IR} - (0.019 \pm 0.010) \quad (10)$$

が得られた。但し表示された誤差は標準偏差の2倍 ( $2\sigma$ ) である。又式(8a)(8b)(8c)はそれぞれ表1, 表2およびそれらを合わせた測定データより得られたものである。本研究の結果では紫外吸光度法による  $O_3$  濃度は赤外吸光度法による値より2.6%低い値を示しているが、これはPittsら<sup>4)</sup>によってDasibi  $O_3$  計を中間標準として得られた結果

$$[O_3]_{UV} = (0.99 \pm 0.02)[O_3]_{IR} + (0.016 \pm 0.011) \quad (11)$$

と誤差範囲内で一致している。

式(8)にみられる様に Monitor Labs社 キャリブレーター Model 8550 で校正された化学発光法

オゾン測定器による濃度は  $[O_3]_{IR}$  に対し約9%高い値を示した。このことはメーカーにおけるキャリブレーションの校正方法に問題があることを示している。これに対し2台のDasibiオゾン測定器による濃度値は式(9)(10)にみる様に  $[O_3]_{IR}$  に対しそれぞれ約11%, 18%低い値を示した。これらの指示値は脱オゾンナイザーの交換によっても変化はなく測定器自体のスパン調整に帰せられるものである。本研究に用いられた2台の測定器(Dasibi #1, #2)のスパン値は共にメーカー推奨値54.9に調整されている。従って本研究の結果は、紫外吸収法オゾン測定器については一般に同一のスパン値に調整しても指示値の器差がかなり大きい事、又少くとも現在わが国の国内で市販されているものについては絶対濃度と指示値の間にかかなり大きな(10%以上)誤差があることを示している。

気相滴定法による実験結果を表3に示す。表3において  $[O_3]_{CAL}$  は前記 Monitor Labs社 Model-8550 キャリブレーションによる  $O_3$  発生濃度計算値(マニュアルの校正曲線より計算),  $[O_3]_{GPT}$  はNOの減少量から決定された気相滴定法による  $O_3$  濃度である。 $[O_3]_{GPT}$  と  $[O_3]_{IR}$  の間の関係を紫外吸収法オゾン測定器を中間標準として求めるためにキャリブレーションから発生させた  $O_3$  をDasibi #1 測定器で測定した結果を表4に示した。表3, 表4の結果をプロットすると図4が得られ

表3 気相滴定法の実験結果

Table 3 Experimental Results of Gas Phase Titration

[NO] inlet (ppm)	[NO] outlet (ppm)	$[O_3]_{CAL}$ added (ppm)	$\Delta[NO]$ $=\Delta[O_3]_{GPT}$ (ppm)
0.981	0.869	0.128	0.112
	0.637	0.406	0.344
	0.482	0.575	0.499
0.903	0.746	0.171	0.157
	0.432	0.541	0.471
	0.241	0.767	0.662
0.723	0.555	0.171	0.168
	0.236	0.541	0.488
0.538	0.179	0.406	0.359
	0.415	0.128	0.123
0.712	0.673	0.048	0.039
	0.594	0.128	0.118
	0.342	0.406	0.370
	0.191	0.575	0.521
0.913	0.858	0.064	0.055
	0.826	0.096	0.087
	0.676	0.256	0.237
	0.192	0.812	0.721

表4 UV吸収法オゾン測定器  
によって測定された校正器  
のオゾン濃度

Table 4  
Calibrator Ozone Concentrations  
Measured by UV Absorption  
Ozone Analyzer

$[O_3]_{CAL}$ (ppm)	$[O_3]_{DB}^{\#1}$ (ppm)
0.460	0.373
0.383	0.310
0.329	0.271
0.325	0.262
0.271	0.217
0.232	0.190
0.102	0.082
0.085	0.070
0.073	0.060

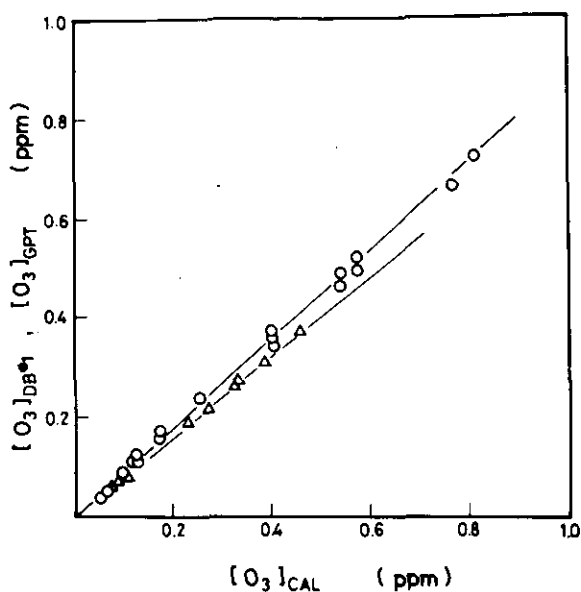


図4  $[O_3]_{CAL}$  に対する  $[O_3]_{DB\#1}$  ( $\Delta$ ) および  $[O_3]_{GPT}$  (O) のプロット (表3, 4より)

Fig. 4 Plots of  $[O_3]_{DB\#1}$  ( $\Delta$ ) and  $[O_3]_{GPT}$  (O) against  $[O_3]_{CAL}$ . (from Table 3 and 4).

る。これらの結果から

$$[O_3]_{GPT} = (0.873 \pm 0.003)[O_3]_{CAL} + (0.006 \pm 0.001) \quad (12a)$$

$$[O_3]_{CAL} = (1.234 \pm 0.001)[O_3]_{DB\#1} - (0.001 \pm 0.000) \quad (12b)$$

の関係が得られ、従って

$$[O_3]_{GPT} = (1.077 \pm 0.004)[O_3]_{DB\#1} - (0.005 \pm 0.001) \quad (13)$$

が得られる。更に式(9)と式(13)を用いて気相滴定法と赤外吸光度法との関係

$$[O_3]_{GPT} = (0.954 \pm 0.004)[O_3]_{IR} + (0.020 \pm 0.004) \quad (14)$$

が得られる。即ち本研究の結果からは  $[O_3]_{GPT}$  と  $[O_3]_{IR}$  は5%以内で一致することがわかった。

最後に化学発光法オゾン測定器、紫外吸収法オゾン測定器の濃度指示値のチャンパー内圧力依存性を調べるために、チャンパー内  $O_3$  濃度を空気1気圧下で約2.5 mmに調整後、760~500 torrの間で段階的にチャンパー内圧力を減らしながら、これらの測定器で  $O_3$  濃度を測定した。測定結果を表5および図5に示した。図5にみられる様にこの圧力範囲内で  $O_3$  濃度指示値は両測定器共圧力と直線関係にあるが、圧力依存性は両者で異っており、最小二乗法により

$$[O_3]_{ML}^P / [O_3]_{ML}^{760} = (1.43 \pm 0.01)P / 760 - (0.432 \pm 0.008) \quad (15)$$

$$[O_3]_{DB\#1}^P / [O_3]_{DB\#1}^{760} = (1.11 \pm 0.01)P / 760 - (0.108 \pm 0.005) \quad (16)$$

の関係が得られた。即ち上式から本研究に使用した化学発光法オゾン測定器、および紫外吸収法オゾン測定器の濃度指示値は760~500 torrの範囲内でチャンパー内圧力とよい直線関係にはあるが、圧力に比例した指示値は示さないことがわかった。しかし本研究の校正実験(表2)の行われた圧力範囲715~755 torrでは、760 torrにおける  $O_3$  濃度値を計算するのに上式のかわりに

表5 化学発光法オゾン測定器およびUV 吸  
吸法オゾン測定器指示値の圧力依存性

Table 5 Pressure Dependence of Ozone Concentra-  
tion Readings by Chemiluminescent Ozone  
Analyzer and UV Ozone Analyzer

Pressure (torr)	Ozone Concentration Readings (ppm)	
	Chemiluminescent Analyzer	UV absorption Analyzer
753	2.76	2.19
720	2.52	2.09
697	2.51	2.01
678	2.32	1.95
661	2.24	1.89
638	2.12	1.81
614	2.02	1.73
589	1.89	1.65
565	1.76	1.58
545	1.66	1.52
519	1.52	1.44
500	1.40	1.38

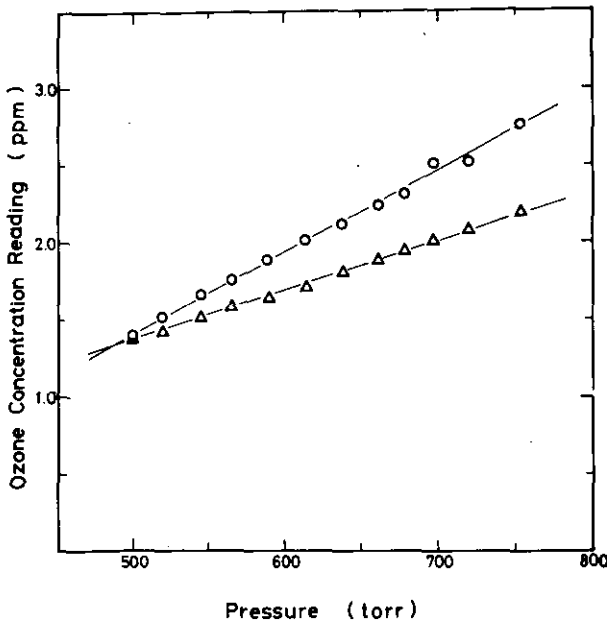


図5 化学発光法測定器(○)およびUV 吸  
収測定器(△)によるオゾン濃度表示の  
圧力依存性(表5より)

Fig. 5 Pressure dependence of ozone concentra-  
tion readings of chemiluminescent  
analyzer (○) and UV analyzer (△).  
(from Table 5).

$$[\text{O}_3]^p / [\text{O}_3]^{760} = P / 760$$

(17)

の比例関係を用いても、その誤差は下限圧力715 torrにおいて化学発光法オゾン測定器で3%以内、紫外吸収オゾン測定器では1%以内であるので、表1, 2では式(15)(16)のかわりに式(17)を用いた。

本研究の結果から  $\text{O}_3$  の絶対濃度法として赤外分光光度法と紫外分光光度法は3%以内、赤外分光光度法と気相滴定法は5%以内の整合性があることが確認された。従って化学発光法オゾン測定器、紫外吸収法オゾン測定器の絶対校正法としては上のいずれかの方法を用いるのが適切と考えられる。これらの方法の内気相滴定法は化学発光法窒素酸化物測定器を保有するところでは最も安価に行うことができ、オゾン測定器を設置している多くの場所で実施可能であるが、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_3$  の濃度条件、流速および反応容器容量の組合わせを正しく選び、未反応  $\text{O}_3$  の量がほとんどない様な条件を設定することが必要である。又この方法では一般に使用する  $\text{NO}$  標準ガスの濃度誤差および使用する流量計、フローコントローラー等の校正誤差が累積されるので、他の分光的方法に比べて誤差は大きいものと考えられる。本研究においても気相滴定法は図4にみられる様に他の方法に較べて実験値のばらつきが大きい、ばらつきの原因は主として流量計の読み取り誤差と考えられる。

紫外吸光光度法は3 m以上のセルを用いれば比較的安価に行うことができる。本研究では光源に重水素放電管、検出系に分光器を用いたが、一般には光源に安定化された低圧水銀灯を用い、分光器のかわりに254 nmの干渉フィルターを用いるのが有利であろう。この方法の誤差の多くは光源強度のふらつき、光電子増倍管出力のゼロベースのドリフト等によってもたらされるので、市販の二光路方式の分光光度計に長光路のガスセルを組合わせてダブルビーム、チョッパー方式とすることが望ましい。本研究では光源強度を別にモニターする方式をとったが、光源強度およびゼロベースのふらつきによる誤差が図3におけるばらつきをもたらしているものと考えられる。

これに対し本研究における赤外吸光光度法は図3の2組の  $[\text{O}_3]_{\text{ML}}$  のプロットがばらつきも少なくよく一致していることから示唆される通り、最も精度は高いものと考えられる。従って当研究室においては化学発光法オゾン測定器および紫外吸収法オゾン測定器を赤外吸光光度法によって絶対校正し、スモッグチャンバー実験を行っている<sup>8)</sup>。しかし赤外吸光光度法は  $\text{O}_3$  の赤外吸光係数が小さいため、一般に多重反射鏡付長光路セルを必要とするので、最も高価な方法といえよう。

以上のことからわが国においてもオゾン、オキシダント測定器の絶対校正の基準としては赤外分光光度法又は紫外分光光度法によって測定されたオゾン濃度を用い、これに準じた方法として校正の確認された気相滴定法を採用することが望ましいものと考えられる。

## 謝 辞

気相滴定法の実験に協力して頂いた製鉄化学部 猪藤融正氏に感謝致します。

## 引用文献

- 1) JIS B 7957 (1976) : 例えば JIS ハンドブック公害関係, 日本規格協会 p. 587 1977.
- 2) (a)「光化学オキシダント等測定方法に関する試験研究報告」(昭和50年環境庁委託調査), 環境庁大気保全局, 光化学オキシダント等測定法研究会, 1976年3月.  
(b)中央公害対策審議会大気部会, 炭化水素に係る環境基準専門委員会:「光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針に関する報告」参考資料15,「光化学オキシダントの測定方法について」, 大気汚染研究, 12, 362 (1977).
- 3) Boyed, A.W., Willis, C., Cyr, R., Anal. Chem., 42, 670 (1970).
- 4) Pitts, Jr. J.N., McAfee, J.M., Long, W.D., Winer, A.M., Environ. Sci. Technol., 10, 787 (1976).
- 5) DeMore, W.B., Romanousky, J.C., Feldstein, M., Hamming, W.J., Mueller, P.K., "Comparison of Oxidant Calibration Procedures", final report of the Ad Hoc Oxidant Measurement Committee of the California Air Resources Board, February 3, 1975.
- 6) DeMore W.B., Patapoff, M., Environ. Sci. Technol., 10, 897 (1976).
- 7) (a)秋元 肇・奥田典夫・鷺田伸明・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎,「真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性」, 大気汚染全国協議会第18回大会, 予稿集 p. 151 1977  
(b)Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., "Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber," submitted to Environ. Sci. Technol. (本報告書, 報文1参照).
- 8) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., "Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System", accepted in Environ. Sci. Technol.
- 9) McAfee, J.M., Stephens, E.R., Fitts D.R., Pitts, Jr. J.N., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 16, 829 (1976).



Ⅲ-3

真空型光化学スモッグチャンバーによる、プロピレン-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成の研究\*  
Photochemical Ozone Formation in the  
Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System\*\*

秋元 肇<sup>1</sup>・酒巻史郎<sup>1</sup>・星野幹雄<sup>1</sup>  
井上 元<sup>1</sup>・奥田典夫<sup>1</sup>

Hajime AKIMOTO<sup>1</sup>, Fumio SAKAMAKI<sup>1</sup>, Mikio HOSHINO<sup>1</sup>,  
Gen Inoue<sup>1</sup> and Michio OKUDA<sup>1</sup>

要 旨

真空焼き出し可能型のスモッグチャンバーを用いて、プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気 (H<sub>2</sub>O 1 ppm以下) 系での光化学反応実験を行い、オゾン生成についての研究を行った。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (0.1 - 0.5 ppm) および NO<sub>x</sub> (0.0093 - 0.290 ppm) の初期濃度、および光量 k<sub>1</sub> (0.13 - 0.37 min<sup>-1</sup>) を変化させた実験を行ったところ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> と NO<sub>x</sub> の濃度比が3より大きい領域では最大到達オゾン濃度、[O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> について [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> = (12.4 ± 1.5)[O<sub>3</sub>]<sub>PS</sub> の関係が得られた。ここで [O<sub>3</sub>]<sub>PS</sub> は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 存在下での NO<sub>x</sub> と同濃度の NO<sub>2</sub> のみを空气中で光照射したときの O<sub>3</sub> の光定常濃度である。又この濃度比領域では [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> は  $\sqrt{k_1}$  に比例し、 $\sqrt{[NO_x]_0}$  と良い直線関係にあることがわかった。

Abstract

Photochemical experiments were performed investigating the formation of ozone in propylene-nitrogen oxide-dry air (H<sub>2</sub>O less than 1 ppm) system using an evacuable and bakable smog chamber. The maximum concentration of ozone reached ultimately, [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>, were studied varying initial concentrations of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (0.1 ~ 0.5 ppm) and NO<sub>x</sub> (0.0093 ~ 0.290 ppm), and also light intensity, k<sub>1</sub> (0.13 ~ 0.37 min<sup>-1</sup>). When the initial concentration ratio of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NO<sub>x</sub> is larger than about three, the relationship [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> = (12.4 ± 1.5) [O<sub>3</sub>]<sub>PS</sub> was obtained, where [O<sub>3</sub>]<sub>PS</sub> is the photo-stationary state concentration of ozone in the absence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> for the same initial concentration of NO<sub>2</sub>, as that of NO<sub>x</sub> in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. In this initial concentration region, [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> was found to be proportional to  $\sqrt{k_1}$ , and the linear relationship between [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> and  $\sqrt{[NO_x]_0}$  was obtained.

\*本論文は国立公害研究所研究発表会 (1978年4月, 研究交流センター) にて発表

\*\* English text is available on request.

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒300-21 茨城県筑波郡谷田部町  
The National Institute for Environmental Studies, Division of Atmospheric Environment,  
P.O. Yatabe, Ibaraki, 300-21

## 緒 言

炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応は、光化学スモッグ生成の基礎反応として着目され、特に炭化水素および窒素酸化物の初期濃度と生成するオゾン又はオキシダント濃度の間の定性、定量的関係を確立する目的で数多くのスモッグチャンバー実験が行われてきている。<sup>1-11)</sup> しかしながら従来のスモッグチャンバー実験で明らかにされたのは、全てある特定の実験条件下での炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)初期濃度と生成オゾン又はオキシダント濃度の間の特性的関係であり、それらの間のより一般化された関係は得られていない。最近スモッグチャンバーではなく流通式光化学反応容器を用いた研究において、シクロヘキセン-NO<sub>x</sub>系についてそれらの初期濃度と生成オゾン濃度との間の一般化された関係を確立しようとする試みがなされている。<sup>9)</sup>

スモッグチャンバー実験においてそのような一般化された関係を確立することは、大気中におけるオゾン生成機構の理解の上からも、又光化学汚染大気中のオゾン抑止戦略にスモッグチャンバー研究を役立たせる上からも非常に重要である。本研究においてはこの観点から、光化学スモッグの反応系モデルとして重要なプロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-NO<sub>x</sub>-空気系の光酸化反応における生成について研究を行った。この反応系については既に最大オゾン生成濃度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、NO<sub>x</sub>初期濃度依存性を調べた研究がいくつか報告されているが、<sup>1,2,9,11)</sup> オゾン生成量の反応パラメーターに対する一般化された関係式は未だ確立されていない。本研究では国立公害研究所(NIES)に設置された真空型、焼き出し可能なスモッグチャンバーを用いて、環境濃度に近い濃度領域(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 0.1-0.5 ppm; NO<sub>x</sub> 0.01-0.5 ppm)における光化学反応実験を行い、最大オゾン生成濃度のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、NO<sub>x</sub>初期濃度に対する依存性および光量に対する依存性を研究し、それらの依存性を一般化されたパラメーターの関数として表わすことを目的とした。

## 実 験

実験は真空型、焼き出し可能なスモッグチャンバーシステムを<sup>12,13)</sup> 用いて行われた。反応容器はテフロン被覆されたステンレス製シリンダーで内径1450 mm、長さ3500 mm、容積6065 lである。チャンバーの一端には直径280 mm、厚さ20 mmの石英窓(光の透過する有効径250 mm)が19枚取り付けられており、他端にはこれと同一の大きさの18枚のパイレックス窓および1枚の石英窓(中心窓)が取り付けられている。ソーラーシミュレーターからの光は19枚の石英窓を通して、チャンバーの長軸に平行に照射される。真空排気系は油回転ポンプ(950 l/min)3台、ターボ分子(650 l/sec)1台、チタンゲッターポンプ(10,000 l/sec)2台、およびスパッターイオンポンプ(800 l/sec)2台から成っている。チャンバーの外壁には加熱冷却用媒体が循環されており、最高温度200℃での焼出しおよび0~40℃の範囲で±1℃の温調が可能である。

チャンバーを200℃でベーキングした場合、チャンバー壁面でのO<sub>3</sub>およびNO<sub>2</sub>の吸着又は分解による減衰は、ベーキングする前に比べて著しく大きくなることを見出された。そこでベーキン

グ後の壁面を  $O_3$  および  $NO_2$  の減衰に対して不活性化するため、チャンバー内を数ppmの  $O_3$  で約24時間曝露した。この処理を施した後のチャンバー内約0.04 ppm濃度の  $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ の減衰速度はそれぞれ  $0.07 \pm 0.01 \text{ hr}^{-1}$  (半減期10時間)、 $0.025 \pm 0.05 \text{ hr}^{-1}$  (半減期28時間)、および  $0.007 \text{ hr}^{-1}$  (半減期100時間)であった。又2 ppm  $O_3$  に対する減衰度は  $0.04 \text{ hr}^{-1}$ であった。これらの減衰速度はベーキングを行わない限り、真空排気を行ってもほとんど変化しなかった。一方高濃度実験を行った後に低濃度実験(例えば前者の10分の1濃度の実験)を行う場合には、低濃度実験の良い再現性を得るためにはベーキングが重要であることがわかった。従って本研究においてはベーキングは一週間に一度程行い、一連の同程度の実験はベーキングなしで行った。本研究におけるデータ解析にあつては  $O_3$  および  $NO_x$  壁面減衰に対する補正は行わなかった。

光源のソーラーシミュレーターは19灯の高圧キセノンアークランプより成っており、楕円鏡、および石英レンズを用いて近似平行光線を得、反応容器に光照射を行う。照射光の波長分布を近紫外部において下層大気中の野外太陽光の波長分布に近づけるため、集光レンズの後にパイレックス製ガラスフィルターを設置した。ソーラーシミュレーターの波長分布を下層大気中の有効太陽光(actinic irradiance)の波長分布<sup>16)</sup>と比較したものを図1に示す。

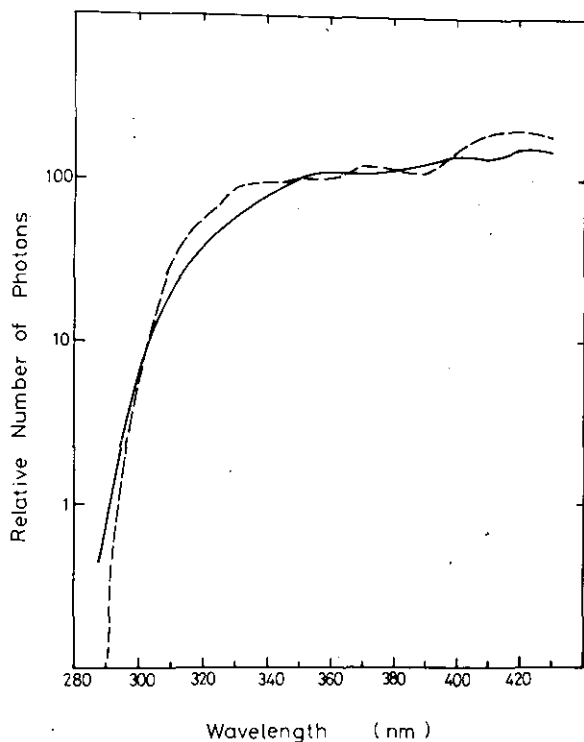


図1 ソーラーシミュレーター光の波長分布(—)と下層大気中の有効太陽光スペクトル分布<sup>14)</sup>( $Z=20^\circ$ )(---)の比較

Fig. 1 Spectral distribution of the solar simulator for the smog chamber at NIES (—), and the actinic irradiance of the sun at  $z = 20^\circ$  after Leighton (14) (---).

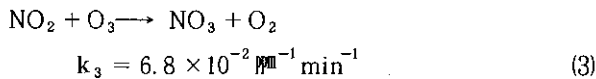
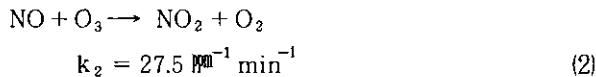
チャンパー内の紫外線光量の目安としての  $\text{NO}_2$  光分解速度定数 ( $k_1$  値) を求めるため、精製空気中の  $\text{NO}_2$  (約 0.1  $\mu\text{m}$ ) の光分解を行った。空気中の  $\text{NO}_2$  に光照射を行うと、光照射を行うと、光照射開始後 1~2 分で  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  は光定常状態に到達するので、反応



の速度定数  $k_1$  は Wu ら<sup>15</sup> によって与えられた次式から計算された。

$$k_1 = k_2 \frac{[\text{NO}]_{\text{PS}} [\text{O}_3]_{\text{PS}}}{[\text{NO}_2]_{\text{PS}}} + k_3 [\text{O}_3]_{\text{PS}} \quad (I)$$

ここで  $[\text{NO}_2]_{\text{PS}}$ ,  $[\text{NO}]_{\text{PS}}$ ,  $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$  はそれぞれの光定常濃度であり、 $k_2$  および  $k_3$  は次の反応の速度定数である。



本研究においては光量の変化は、光源用ランプの放電電流を変化させることによって行われた。

実験に用いられた精製空気は、ポンベ詰め粗空気を空気精製清浄装置を通すことによって得られた。空気精製清浄装置は加熱された白金系触媒により炭化水素を酸化し、次でモレキュラーシーブによる吸着で  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等を除去する方式のものである。精製空気中の不純物としては  $\text{NO}_x$  ( $\sim 2$  ppb), 炭化水素 ( $\leq 10$  ppbC),  $\text{CO}_2$  ( $< 1$   $\mu\text{m}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $< 1$   $\mu\text{m}$ ) 等であった。

反応混合物中の  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  の測定および  $\text{O}_3$  の測定には化学発光法による連続測定器を使用した。 $\text{NO}_x$  測定器の較正はボンベガス稀釈による標準ガス発生装置によって行った。オゾン計の較正はチャンパー内に 0.5 - 5  $\mu\text{m}$  の  $\text{O}_3$  を含む精製空気を満たし、これを化学発光法測定器、紫外吸収法測定器、およびスモッグチャンパー内設置の長光路フーリエ変換赤外分光器<sup>12,13)</sup> で同時に測定することによって行われた。 $\text{O}_3$  の絶対濃度は McAfee ら<sup>16)</sup> によって得られている赤外の吸光係数 ( $1053 \text{ cm}^{-1}$  において  $\epsilon = 4.11 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{m}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 分解能  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) を用いて赤外線吸光法により決定し、化学発光法測定器および紫外吸収法測定器をこれに対して標準化した。又本研究の途中、化学発光法測定器は適時この標準化された紫外吸収法測定器に対して較正した。

実験に際してはチャンパー内に精製空気を約 770 torr 満たした後、あらかじめ測定された量の  $\text{C}_3\text{H}_6$  および  $\text{NO}_x$  を精製空気をキャリアガスとして導入した。実験中反応混合物はチャンパー中のファンによって攪拌した。各々の実験において光照射は生成オゾンの極大値が得られるまで継続し、本研究ではある一定照射時間内の最大  $\text{O}_3$  濃度ではなく、時間によらない窮極の最大  $\text{O}_3$  生成濃度を求めた。反応時間の経過と共に、 $\text{NO}_x$  計、 $\text{O}_3$  計による試料のサンプリングによりチャンパー内圧力は減少するので、これら測定器による測定値は全て 760 torr での値に換算してデータの解

析を行った。これら2つの測定器のみを用いた場合のチャンバー内圧力の減少は10時間で約5%である。本研究の実験は全てチャンバー壁温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。

## 結 果

$\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x$  乾燥空気系の光照射によって生成される  $\text{O}_3$  最大濃度の  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{NO}_x$  初期濃度依存性および光量依存性を求めるため二種類の実験を行った。まず第1の実験では光量を  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$  で一定に保ち  $\text{C}_3\text{H}_6$  および  $\text{NO}_x$  の初期濃度を系統的に変化させ、生成する  $\text{O}_3$  の最大濃度  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  を求めた。図2(a)-(c)は  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x - \text{NO}$  および  $\text{O}_3$  濃度の時間変化の代表例を示す。これらの実験では  $\text{C}_3\text{H}_6$  および  $\text{NO}_x$  の初期濃度をそれぞれ  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $[\text{NO}_x]_0 \approx 0.04 \text{ ppm}$  に一定とし、初期  $\text{NO}_x$  中の  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  の比を変化させたものである。即ち図3(a)-(c)の実験は初期  $\text{NO}_x$  としてそれぞれ  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}/\text{NO}_2 (1:1)$ ,  $\text{NO}_2$  から出発したものを示している。図にみられる様に初期  $\text{NO}_x$  中の  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  の組成の違いは  $\text{O}_3$  の最大到達時間にのみ大きな影響を与え、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  にはほとんど影響を与えないことがわかる。従って本研究では(1)照射時間が短縮

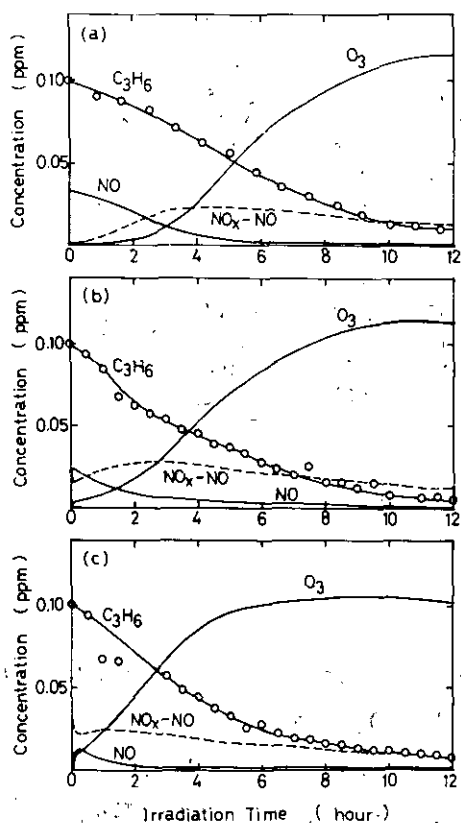


図2  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$   
 (a)  $[\text{NO}_x]_0 = 0.0342$ ,  $[\text{NO}]_0 = 0.0329$ ,  $[\text{NO}_2]_0 = 0.0013 \text{ ppm}$ ;  
 (b)  $[\text{NO}_x]_0 = 0.0430$ ,  $[\text{NO}]_0 = 0.0217$ ,  $[\text{NO}_2]_0 = 0.0213 \text{ ppm}$ ;  
 (c)  $[\text{NO}_x]_0 = 0.0359$ ,  $[\text{NO}]_0 = 0.0040$ ,  $[\text{NO}_2]_0 = 0.0319 \text{ ppm}$

Fig. 2 Time variations of the concentrations of  $\text{O}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x - \text{NO}$  after irradiation.  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.1 \text{ ppm}$ ,  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ , in common.

表1 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>-乾燥空気系光酸化反応における [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> の [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> および [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> に対する依存性 (a, b)

Table 1 Experimental data (a, b) of the dependence of [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> on [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> and [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub>

Run	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	[NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	[NO] <sub>0</sub> (ppm)	[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> / [NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub>	[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub> (ppm)	t <sub>max</sub> (min)
1	0.10	0.0093	0.0035	0.0058	10.8	0.0264	480
2	0.10	0.0196	0.0154	0.0042	5.10	0.0681	510
3	0.10	0.0255	0.0046	0.0209	3.92	0.0776	450
4	0.10	0.0342	0.0329	0.0013	2.92	0.116	720 (c)
5	0.10	0.0359	0.0040	0.0319	2.79	0.106	540
6	0.10	0.0430	0.0217	0.0213	2.33	0.115	660
7	0.10	0.0516	0.0488	0.0028	1.94	0.126	720
8	0.10	0.0630	0.0478	0.0152	1.59	0.164	1110 (c)
9	0.10	0.0864	0.0064	0.0800	1.16	0.148	1020 (c)
10	0.50	0.0452	0.0040	0.0412	11.1	0.151	150
11	0.50	0.0896	0.0082	0.0814	5.58	0.236	160
12	0.50	0.0890	0.0811	0.0079	5.62	0.232	315
13	0.50	0.0901	0.0818	0.0083	5.55	0.217	315
14	0.50	0.187	0.0110	0.176	2.57	0.363	220
15	0.50	0.290	0.255	0.036	1.72	0.443	660
16	0.05	0.0382	0.0035	0.0347	1.31	0.0850	1020
6	0.10	0.0430	0.0217	0.0213	2.33	0.115	660
17	0.15	0.0393	0.0035	0.0359	3.82	0.139	420
18	0.20	0.0396	0.0042	0.0353	5.05	0.136	260
19	0.30	0.0391	0.0049	0.0341	7.67	0.136	200
20	0.40	0.0393	0.0046	0.0347	10.2	0.139	170
9	0.10	0.0864	0.0064	0.0800	1.16	0.148	1020 (c)
21	0.20	0.0863	0.0092	0.0771	2.32	0.216	630
22	0.33	0.0912	0.0077	0.0835	3.62	0.232	270
11	0.50	0.0896	0.0082	0.0814	5.58	0.236	160
13	0.50	0.0901	0.0818	0.0083	5.55	0.217	315
12	0.50	0.0890	0.0811	0.0079	5.62	0.232	315

(a) Some of the runs are cited twice for convenience of reference.

(b)  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$  throughout runs.

(c) Ozone maximum has not been reached within the irradiation time. However, [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> observed at the given t<sub>max</sub> is thought to be more than 98% of the true maximum value.

されること、(2)光照射初期の経時変化の再現性が良いこと、の二つの理由から初期 NO<sub>x</sub>としては NO<sub>2</sub> を用いた実験を主として行った。[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> および [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> を系統的に変化させたときの O<sub>3</sub> 生成の実験データを表1に掲げた。表1に示す様にもまず [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> を0.1および0.5 ppm一定とし [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub> をそれぞれ0.009 - 0.086 ppm および0.045 - 0.29 ppmの範囲で変化させた実験を行い、次

で  $[\text{NO}_x]_0$  を 0.04 および 0.09 ppm 一定とし  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  をそれぞれ 0.04 - 0.09 ppm および 0.1 - 0.5 ppm の範囲で変化させた実験を行った。  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  一定で  $[\text{NO}_x]_0$  を変化させたときの  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  の  $[\text{NO}_x]_0$  依存性を図 3 に、又  $[\text{NO}_x]_0$  一定で  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  を変化させたときの  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  の  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  依存性を図 4 に示した。  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  に関する実験の再現性は  $\pm 10\%$  程度と推定される。 図 3 および 図 4 の曲線から、  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 、  $[\text{NO}_x]_0$  を両座標軸とする  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  の等濃度曲線が図 5 のように得られる。 但し図 5 における  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  は前に述べた様に照射時間を考慮せずに窮極的に得られる  $\text{O}_3$  最大濃度であり、従来提示された<sup>17,18)</sup> 一定照射時間内の  $\text{O}_3$  最大濃度に対するものとは異なっている。

第 2 の実験では  $\text{C}_3\text{H}_6$  および  $\text{NO}_x$  の初期濃度をそれぞれ  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5 \text{ ppm}$ 、  $[\text{NO}_x]_0 \approx 0.09 \text{ ppm}$  に一定に保ち、光量を  $k_1$  値として  $0.13 - 0.37 \text{ min}^{-1}$  の範囲で変化させた実験を行った。 実験データを表 2 に、  $\text{O}_3$  濃度の経時変化を図 6 に示した。

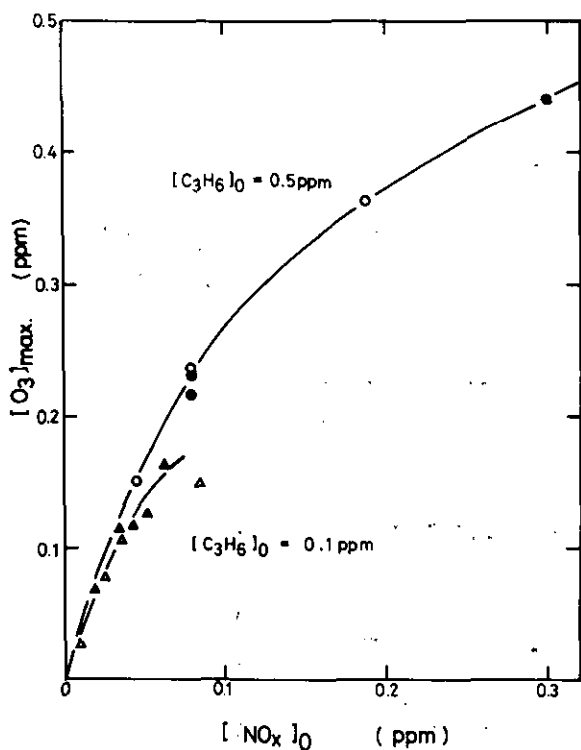


図 3  $\text{C}_3\text{H}_6$  の初期濃度一定のときの  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  の  $[\text{NO}_x]_0$  に対する変化。  $\text{NO}_x$  の初期組成、主として  $\text{NO}_2$  (○, △),  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  約半々 (△), 主として  $\text{NO}$  (●, ▲)

Fig. 3 Variations of  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  vs.  $[\text{NO}_x]_0$  for the constant initial concentrations of  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Initial composition of  $\text{NO}_x$  is almost entirely  $\text{NO}_2$  (○, △), nearly half and half (△) and almost entirely  $\text{NO}$  (●, ▲).

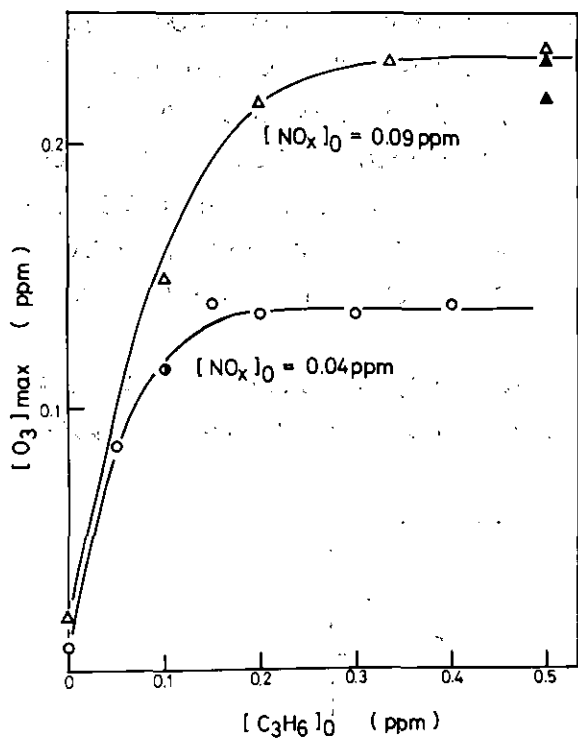


図4  $\text{NO}_x$ の初期濃度一定のときの $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対する変化。 $\text{NO}_x$ の初期組成、主として $\text{NO}_2$  (○, △),  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ 約半々 (○), 主として $\text{NO}_2$  (●, ▲)

Fig. 4 Variations of  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  vs.  $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  for the constant initial concentrations of  $\text{NO}_x$ . Initial composition of  $\text{NO}_x$  is almost entirely  $\text{NO}_2$  (○, △), nearly half and half (●) and almost entirely  $\text{NO}$  (●, ▲).

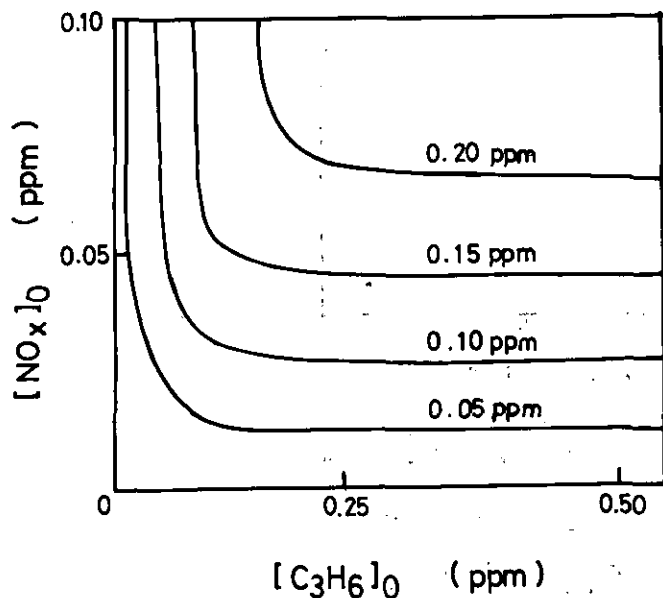


図5

図4および図5を用いて作製した $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の等濃度曲線

Fig. 5

Equiconcentration contours of  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$  composed using the curves in Figure 3 and 4.



表2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>x</sub>-乾燥空気系における [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> の光量 (k<sub>1</sub> 値) に対する依存性

Table 2 Experimental data of the dependence of [O<sub>3</sub>]<sub>max</sub> on light intensity

Run	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	[NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	[NO] <sub>0</sub> (ppm)	[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub> (ppm)	t <sub>max</sub> (min)
23	0.50	0.0850	0.0115	0.0735	0.367	0.390	110
24	0.50	0.0900	0.0120	0.0780	0.308	0.366	130
25	0.50	0.0830	0.0094	0.0736	0.247	0.307	135
26	0.50	0.0881	0.0087	0.0794	0.189	0.271	145
27	0.50	0.0889	0.0068	0.0821	0.130	0.233	160

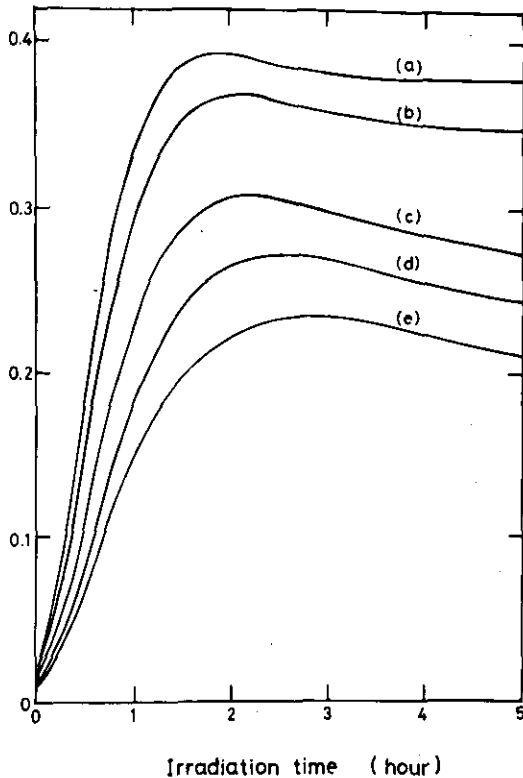
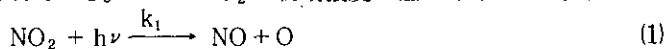


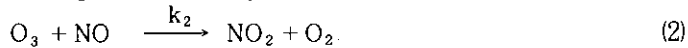
図6 種々の光量に対するO<sub>3</sub>濃度の時間変化, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> = 0.50ppm, [NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> ≒ 0.08ppm, [NO]<sub>0</sub> ≒ 0.01ppm; (a)k<sub>1</sub> = 0.367, (b)0.308, (c)0.247, (d)0.189, (e)0.130 min<sup>-1</sup>

Fig. 6 Time variations of the concentration of O<sub>3</sub> after irradiation for different light intensities.

### 考 察

NO<sub>2</sub>-乾燥空気系に近紫外光を照射すると炭化水素が存在しない場合にもO<sub>3</sub>が生成することは従来から良く知られている。<sup>9,15,19-21</sup> NO<sub>2</sub>の初期濃度が低い (< 1ppm) 場合には光照射初期の反応は





で記述され、 $NO_2$ 、 $NO$ 、 $O_3$ の光定常濃度は

$$[O_3]_{PS} = [NO]_{PS} \quad (II)$$

$$= \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \{ [NO_2]_0 - [O_3]_{PS} \}} \quad (III)$$

$$= \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 [NO_2]_0}}{2k_2} \quad (IV)$$

$$[NO_2]_{PS} = [NO_2]_0 - [NO]_{PS} \quad (V)$$

で近似される。 $[NO_2]_0$ に比べて $[O_3]_{PS}$ が小さい場合には式(III)、(IV)は更に

$$[O_3]_{PS} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} [NO_2]_0} \quad (VI)$$

と近似される。式(VI)の式(IV)からのずれは $[NO_2]_0$ が非常に小さいところ( $k_1 = 0.20 \text{ min}^{-1}$ に対し $\leq 0.01 \text{ ppm}$ )で顕著となる。

$NO_2$  - 乾燥空気系に炭化水素が加わった場合、 $NO - NO_2$ の光平衡は一般に



の反応のために $NO_2$ 側に移動し、 $O_3$ 濃度の増加がもたらされる。本研究における $C_3H_6 - NO_2$  - 乾燥空気系では図5、6に示される様に、 $[O_3]_{max}$ は最初 $[C_3H_6]_0$ と共に増加するが、ある程度以上 $[C_3H_6]_0$ が増加すると $[O_3]_{max}$ はそれ以上増加せず $[C_3H_6]_0$ によらずほぼ一定となる。最初 $[O_3]_{max}$ が $[C_3H_6]_0$ と共に増加するのは $[C_3H_6]_0$ の増加により $RO_2$ ラジカルの供給が増加し、その結果反応(5)による $NO$ の $NO_2$ への変換が促進され $[O_3]_{max}$ が増加するためと考えられる。しかし $[C_3H_6]_0$ がある程度以上大きくなり $RO_2$ ラジカルが十分供給される条件下では



等の反応による $NO_2$ の反応系外への除去が $[O_3]_{max}$ に対する制限因子となるものと考えられる。即ち上の反応で $NO_2$ が反応系外に除去されるために $NO$ 、 $NO_2$ 間の循環が無限には続かず $[O_3]_{max}$ は $[NO_x]_0$ に対してある値に制限される。これによって図5の曲線の水平部分がもたらされるものと考えられるが、この $[O_3]_{max}$ が $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0 \geq 3$ の範囲にみられる。この領域を $C_3H_6$ 過剰領域と呼ぶことにする。

以前報告されている高濃度領域<sup>1-3,9-11)</sup>の実験では一定の $[NO_x]_0$ に対する $[O_3]_{max}$ は $[HC]_0$ に対して極大をもつことが示されており、これはある値以上の $[HC]_0$ では $O_3$ が $HC$ との反応で破壊される効果がいいてくるためであると解釈されている。これに対し本研究の結果では一定 $[NO_x]_0$ に対

する  $[O_3]_{max}$  が  $[C_3H_6]_0$  にほとんど依らない平原 (plateau) 領域が存在することが明らかとなった。この挙動はプロピレンのような反応性炭化水素については低濃度領域に特有のものと考えられるが、反応性の低い炭化水素類については同様の傾向を示す実験結果が知られている。<sup>4,18)</sup>

$C_3H_6 - NO_2 -$  空気系について  $C_3H_6$  過剰領域における  $[O_3]_{max}$  の  $[NO_2]_0$  に対する一般化された解析的関係式を得ることを試みた。ここで  $C_3H_6$  が存在するときの  $[O_3]_{max}$  が、 $C_3H_6$  が存在しないときの  $NO_2$  の同じ初期濃度に対する  $O_3$  の光定常濃度  $[O_3]_{PS}$  に比例すると仮定する。即ち式(VI)を用いて

$$[O_3]_{max} \propto \sqrt{\frac{k_1}{k_2} [NO_2]} \quad (VII)$$

図3に示されたデータについて  $[O_3]_{max}$  と  $\sqrt{[NO_x]_0}$  の関係を示したものが図7である。 $[C_3H_6]_0 = 0.5$  および  $0.1$  ppm の二組のデータについて直線関係が成立することがわかる。図7の直線が原点を通らないのは式(VI)を導くのに用いられた近似のためではないと思われ、後に示す様に式(VI)の代りに式(IV)を用いた場合には  $[O_3]_{max}$  と  $[O_3]_{PS}$  の間により比例関係が成立することが見られる。図7において  $[C_3H_6]_0 = 0.1$  ppm に対するプロットが  $0.5$  ppm に対するプロットからずれているのは、前者のデータが真の  $C_3H_6$  過剰領域に属していないためであろう。

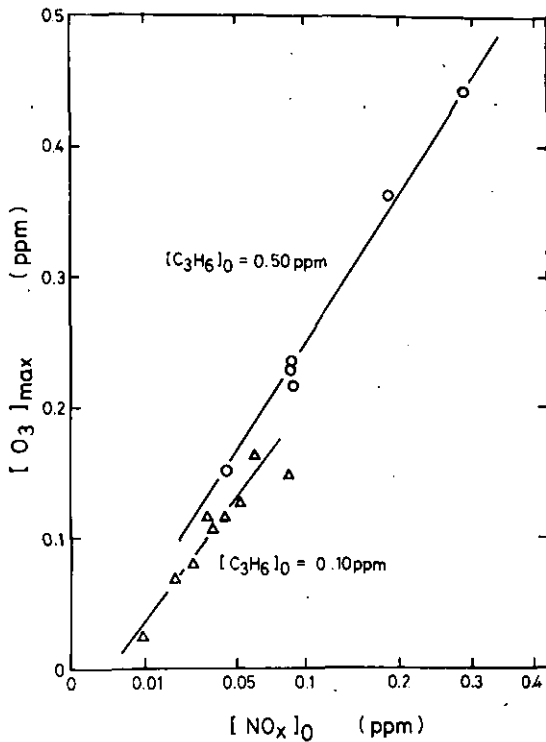


図7  $[O_3]_{max}$  対  $\sqrt{[NO_x]_0}$  のプロット、横軸は平方根スケール、 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$

Fig. 7 Plot of  $[O_3]_{max}$  vs.  $\sqrt{[NO_x]_0}$ . The abscissa is in a square root scale.  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ .

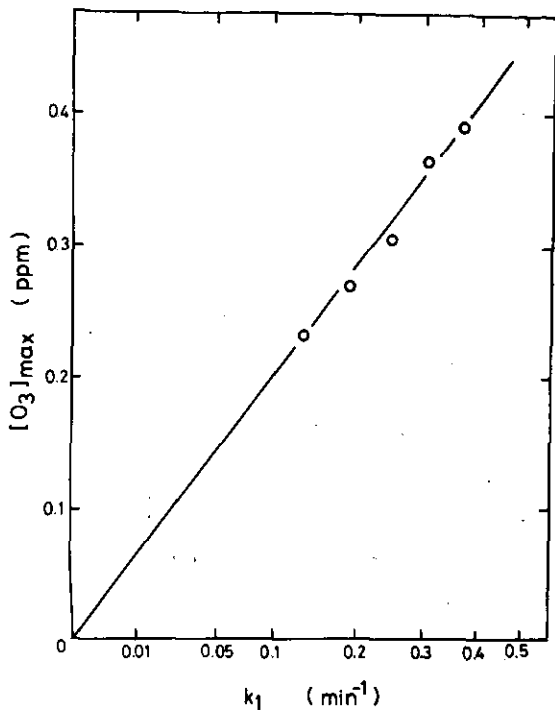


図8  $[O_3]_{\max}$  対  $\sqrt{k_1}$  のプロット, 横軸は平方根スケール,  $[C_3H_6]_0 = 0.50$ ,  $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$

Fig. 8 Plot of  $[O_3]_{\max}$  vs.  $\sqrt{k_1}$ . The abscissa is in a square root scale.  $[C_3H_6]_0 = 0.50$ ,  $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$ .

次に式(Ⅷ)が成立することを光量  $k_1$  を変数にとって確かめたのが図8である。図8は表2および図7に示された  $[O_3]_{\max}$  を  $\sqrt{k_1}$  に対してプロットしたものであるが、両者の間に良い比例関係が成立することがわかる。両者の比例関係は Shenら<sup>9)</sup> によって予測されているが、本研究の結果はこれを明らかに実証した。

$[O_3]_{\max}$  と  $\sqrt{[NO_x]_0}$  および  $\sqrt{k_1}$  の間の比例関係が近似的に得られたので次に  $[O_3]_{\max}$  と  $[O_3]_{PS}$  の間の比例関係を確かめた。この目的のために  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$  一定で  $[NO_x]_0$  を変化させた時の  $[O_3]_{\max}$  及び  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $[O_3]_{\max} \approx 0.09 \text{ ppm}$  一定で  $k_1$  値を変化させた時の  $[O_3]_{\max}$  を式(Ⅷ)から計算された  $[O_3]_{PS}$  に対して同時にプロットしたものが図9である。図9に示す様に二組の独立のデータは原点を通るほぼ一本の直線を与えることがわかる。図9の二組のデータ勾配には 11.5 および 13.3 とわずかの差が認められるが、これらの平均をとって次の関係式が得られる。

$$[O_3]_{\max} = (12.4 \pm 1.5) [O_3]_{PS} \quad \text{(Ⅷ)}$$

上式の誤差範囲はデータの再現性およびばらつきを考慮した推定である。

式(Ⅷ)は主として  $C_3H_6 - NO_2$  - 空気系に対するデータから得られたものであるが、図3, 4に示した様に  $[O_3]_{\max}$  は  $NO_x$  の初期組成に依らないので、上式は一般に  $C_3H_6 - NO_x$  - 空気系に対しても成立することが予想されるので、相当する比例定数を個々の炭化水素について決定すれば、オ

ゾン生成ポテンシャルという意味での炭化水素の光化学反応性が正確に定義できるであろう。

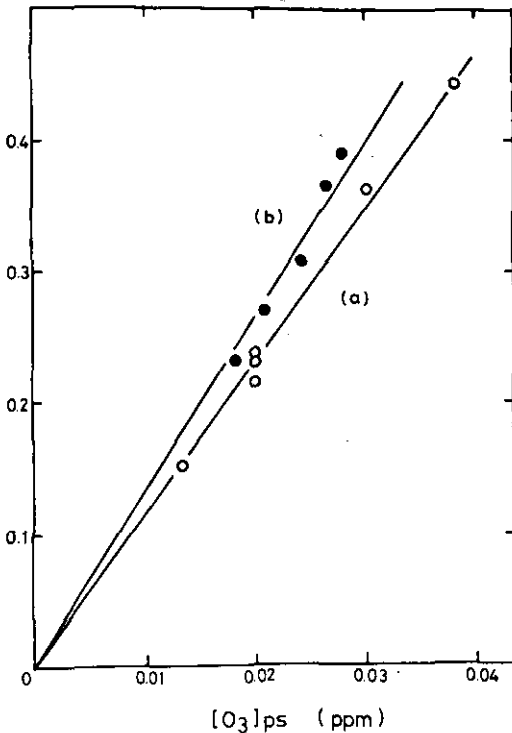


図9  $[O_3]_{ps}$ のプロット。(a)  $[NO_x]_0 =$ 変数,  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$  (○), (b)  $k_1 =$ 変数,  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$  (●)

Fig. 9 Plot of  $[O_3]_{max}$  vs.  $[O_3]_{ps}$ .

(a)  $[NO_x]_0 =$  variable,  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$  (○);

(b)  $k_1 =$  variable,  $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ ,  $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$  (●).

図5において  $[C_3H_6]_0 / [NO_x]_0 \leq 2$  の領域では  $[O_3]_{max}$  は  $[NO_2]_0$  には余り依らず  $[C_3H_6]_0$  に強く依存することがわかる。 $[HC]_0$  が一定のとき  $[O_3]_{max}$  は一般に  $[NO_x]_0$  のある値に対して極大値をもつことが従来報告されている。<sup>1-11)</sup> しかし本研究においては  $[C_3H_6]_0 / [NO_x]_0$  の減少と共に  $O_3$  が最大に到達する時間が長くなり、実験が困難であったので  $[O_3]_{max}$  が  $[NO_x]_0$  の増加と共に減少する領域については研究を行わなかった。

流通法を用いたシクロヘキセン- $NO_2$ -空気系の研究で Shenら は  $[O_3]_{max} / \sqrt{k_1 [NO_2]_0 / k_2}$  対  $[HC]_0 / [NO_2]_0$  プロットが各々の炭化水素について一本の曲線を与えることを提唱している。しかし本研究で得られたデータについてこのプロットを試みたが  $[C_3H_6]_0 = 0.1$  および  $0.5 \text{ ppm}$  に対する二組のデータは明らかに二本の異った曲線を与え、上の関係は確かめられなかった。

## 結 論

$C_3H_6 - NO_x$ -乾燥空気系の光酸化反応において  $C_3H_6$  過剰領域において  $[O_3]_{max}$  は近似的に  $[O_3]_{ps}$  に比例することがわかった。ここで  $[O_3]_{ps}$  は  $C_3H_6$  が存在するときの  $NO_x$  初期濃度と同濃度の  $NO_2$  初期濃度に対する  $C_3H_6$  が存在しないときの  $O_3$  の光定常濃度である。本研究のデータ

から次の関係式が得られた。

$$[\text{O}_3]_{\max} = (12.4 \pm 1.5)[\text{O}_3]_{\text{PS}}$$

上の初期濃度領域において  $[\text{O}_3]_{\max}$  と  $\sqrt{k_1}$  の比例関係および  $[\text{O}_3]_{\max}$  と  $\sqrt{[\text{NO}_2]_0}$  の直線関係も又確かめられた。上式に相当する比例定数を各種の炭化水素について求めれば、それらはオゾン生成ポテンシャルの一般的スケールとして用いることができるものと考えられる。

#### 引用文献

- 1) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W.A., Becker, J.L., Slater, R., Environ. Sci. Technol., **1**, 899 (1967).
- 2) Romanovsky, J.C., Ingels, R.M., Gordon, R.J., J. Air Pollut. Control Assoc., **7**, 454 (1967).
- 3) Stephens, E.R., Price, M.A., Atmos. Environ., **3**, 573 (1969).
- 4) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Wilson, D., Lonneman, W.A., Sutterfield, F. D., J. Air Pollut. Control Assoc., **19**, 787 (1969).
- 5) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W.A., Sutterfield, F.D., Wilson, D.L., Environ. Sci. Technol., **4**, 44 (1970).
- 6) Glasson, W.A., Tuesday, C.S., Environ. Sci. Technol., **4**, 37 (1970).
- 7) Dimitriades, B., Environ. Sci. Technol., **6**, 253 (1972).
- 8) Kopczynski, S.L., Altshuller, A.P., Sutterfield, F.D., Environ. Sci. Technol., **8**, 909 (1974).
- 9) Shen, C-H., Springer, G.S., Stedman, D.H., Environ. Sci. Technol., **11**, 151 (1977).
- 10) 柳原 茂・嶋田 勇・篠山鋭一・斉藤敬三・千阪文武・石井 猛, 自動車排気ガスなどの光化学反応, 自動車技術会論文集 No12, p. 11 (1976)
- 11) (a) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., Photochem. Photobiol., **4**, 97 (1965).  
(b) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., Environ. Sci. Technol., **5**, 39 (1971).
- 12) (a) Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., Design and Characterization of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog "Chamber", Submitted to Environ. Sci. Technol.  
(b) 秋元 肇・奥田典夫・鷺田伸明・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎, 真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性, 大気汚染全国協議会, 第18回大会 福岡 1977年11月
- 13) Akimoto, H., Inoue, G., Okuda, M., Fukutome, R., "Long-path Fourier Transform Infrared Spectrometer System for the Evacuatable and Bakable Smog Chamber",  
(投稿原稿準備中)
- 14) Leighton, P.A., "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, New York, N.Y., p. 29, 1961.
- 15) Wu, C.H., Niki, H., Environ. Sci. Technol., **9**, 46 (1975).
- 16) McAfee, J.M., Stephens, E.R., Fitz, D.R., Pitts Jr., J.N., J. Quant. Spec. Rad. Trans., **16**, 828 (1976).
- 17) Dimitriades, B., Environ. Sci. Technol., **11**, 81 (1977).
- 18) Holmes, J., Bonamassa F., in "Smog Chamber Conference Proceedings," Rept. No. EPA-600/3-76-029, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., April 1976.
- 19) Stephens, E.R., Hanst, P.L., Doerr, R.C., Scott, W.F., Ind. Eng. Chem., **48**, 1498 (1956).
- 20) Ref. (14) p.155.
- 21) Stedman, D.H., Niki, H., Environ. Sci. Technol., **7**, 735 (1973).

資料

Data

表 I プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の $[C_3H_6]_0$ ,  $[NO_x]_0$ に対する依存性実験データ。30°C  
(報文3参照; Run番号は報文3, 表1と共通)

Table I Experimental data of the dependence of  $[O_3]_{max}$  on  $[C_3H_6]_0$  and  $[NO_x]_0$  in the propylene-nitrogen oxide-dry air system, 30°C  
(Refer to Paper 3; Run numbers are in common to Table 1 in Paper 3.)



Table I-1 (Run 1, NIES-770802)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.00934	0.00354	0.00580	0.0000
		5	0.00918	0.00519	0.00399	0.0013
		10	0.00896	0.00530	0.00366	0.0023
		20	0.00850	0.00525	0.00325	0.0032
		40	0.00804	0.00433	0.00371	0.0055
		60	0.00780	0.00380	0.00400	0.0079
		80	0.00738	0.00337	0.00401	0.0103
		100	0.00707	0.00318	0.00389	0.0130
		120	0.00691	0.00303	0.00388	0.0153
		140	0.00665	0.00292	0.00373	0.0174
		160	0.00642	0.00286	0.00359	0.0191
		180	0.00638	0.00281	0.00357	0.0206
		210	0.00615	0.00271	0.00344	0.0224
		240	0.00593	0.00266	0.00327	0.0237
		270	0.00585	0.00255	0.00330	0.0245
		300	0.00569	0.00249	0.00320	0.0254
		330	0.00559	0.00242	0.00317	0.0257
		360	0.00531	0.00237	0.00294	0.0260
		390	0.00496	0.00234	0.00262	0.0262
		420	0.00482	0.00228	0.00254	0.0263
		450	0.00459	0.00217	0.00242	0.0264
		480	0.00437	0.00206	0.00231	0.0264

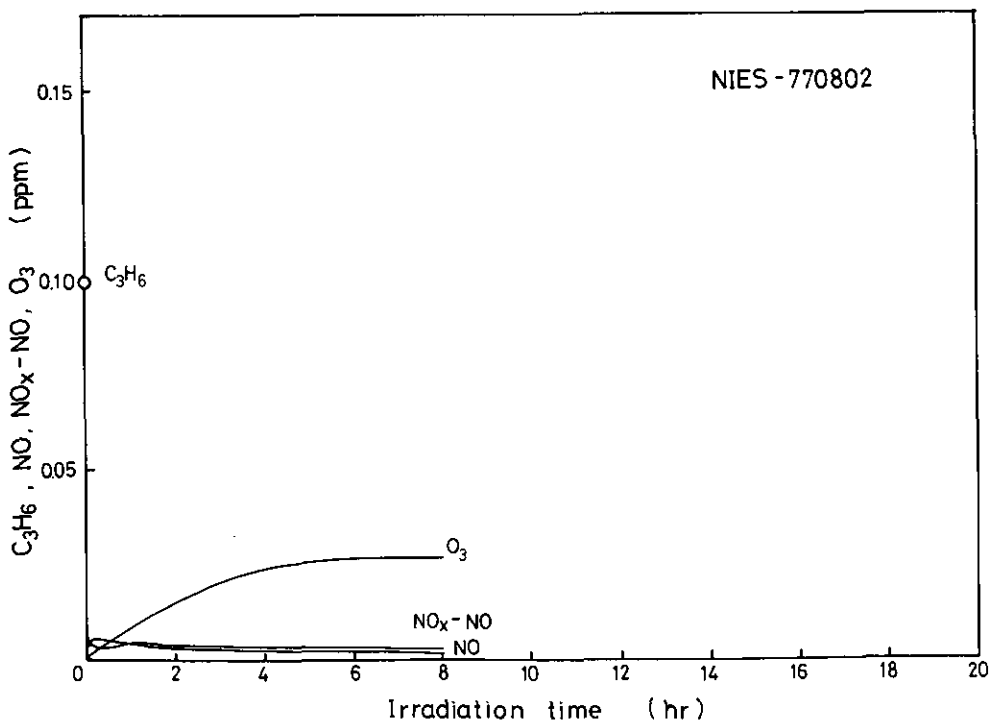


Table I-2 (Run 2, NIES-770704)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 \approx 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.0196	0.0154	0.0042	0.0000
30	0.100	20	0.0190	0.0136	0.0054	0.0006
60	0.105	40	0.0183	0.0114	0.0069	0.0018
90	0.106	60	0.0177	0.0084	0.0093	0.0037
120	0.089	80	0.0172	0.0068	0.0104	0.0070
150	0.081	100	0.0167	0.0050	0.0117	0.0113
180	0.077	120	0.0161	0.0040	0.0121	0.0166
210		140	0.0156	0.0033	0.0123	0.0224
240	0.065	160	0.0150	0.0028	0.0122	0.0282
270	0.065	180	0.0145	0.0023	0.0122	0.0332
300	0.061	200	0.0140	0.0021	0.0119	0.0379
330	0.056	240	0.0128	0.0019	0.0109	0.0459
430	0.033	270	0.0122	0.0017	0.0105	0.0557
		300	0.0117	0.0017	0.0100	0.0594
		330				0.0624
		360	0.0109	0.0015	0.0094	0.0643
		390				0.0659
		420	0.0101	0.0015	0.0086	0.0667
		450				0.0675
		480	0.0093	0.0014	0.0079	0.0679
		510				0.0681
		540	0.0089	0.0014	0.0075	0.0676
		570				0.0672
		600	0.0082	0.0012	0.0070	0.0666

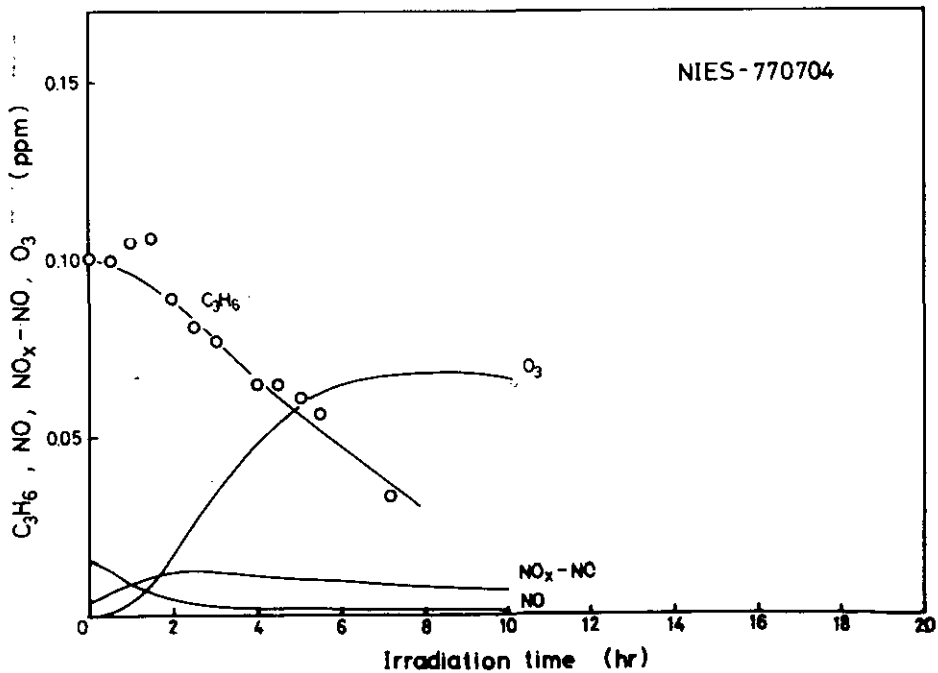


Table I-3 (Run 3, NIES-770803)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.0255	0.0046	0.0209	0.0000
30	0.085	5	0.0251	0.0105	0.0146	0.0065
60	0.085	10	0.0248	0.0110	0.0138	0.0074
90	0.088	20	0.0242	0.0099	0.0143	0.0096
120	0.071	40	0.0231	0.0079	0.0152	0.0139
150	0.046	60	0.0220	0.0062	0.0158	0.0193
180	0.056	80	0.0213	0.0052	0.0161	0.0251
210	0.049	100	0.0201	0.0046	0.0155	0.0314
240	0.049	120	0.0191	0.0042	0.0149	0.0374
270	0.040	140	0.0183	0.0038	0.0145	0.0435
300	0.039	160	0.0176	0.0035	0.0141	0.0488
330	0.034	180	0.0169	0.0031	0.0138	0.0539
360	0.031	210	0.0160	0.0027	0.0133	0.0600
390	0.026	240	0.0150	0.0025	0.0125	0.0650
420	0.017	270	0.0143	0.0024	0.0119	0.0697
450	0.015	300	0.0137	0.0023	0.0114	0.0723
480	0.014	330	0.0130	0.0023	0.0107	0.0740
510	0.013	360	0.0126	0.0023	0.0103	0.0756
		390	0.0118	0.0021	0.0097	0.0767
		420	0.0113	0.0020	0.0093	0.0775
		450	0.0106	0.0018	0.0088	0.0776
		480	0.0104	0.0018	0.0086	0.0773
		510	0.0097	0.0018	0.0079	0.0773

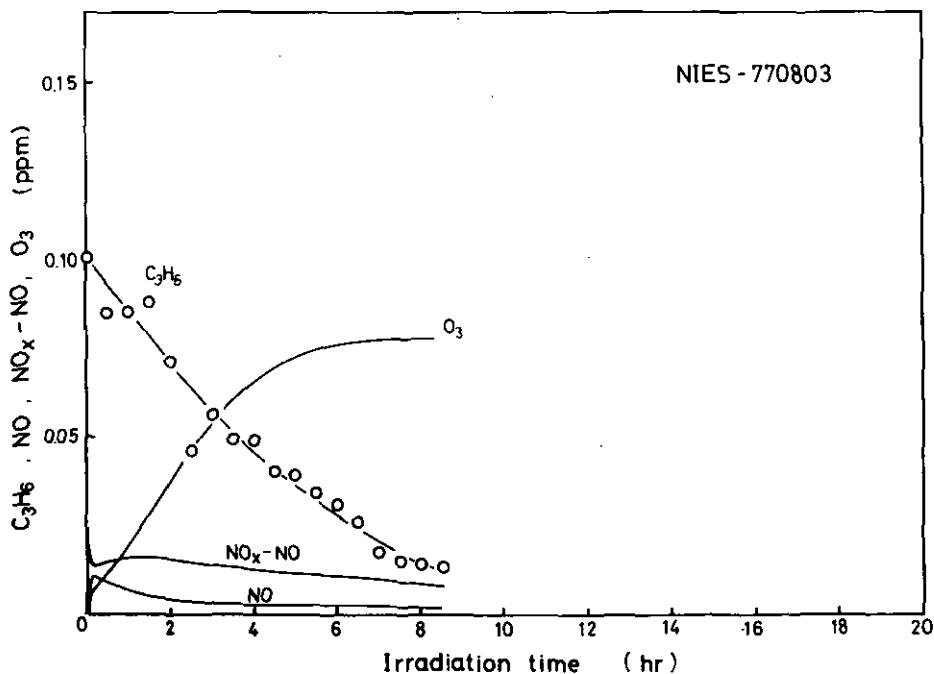


Table I-4 (Run 4, NIES-770706)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.101	0	0.0342	0.0329	0.0013	0.0000
50	0.091	20	0.0341	0.0319	0.0023	0.0002
100	0.087	40	0.0341	0.0306	0.0035	0.0005
150	0.082	60	0.0339	0.0285	0.0054	0.0008
200	0.071	80	0.0337	0.0261	0.0076	0.0014
250	0.062	100	0.0334	0.0235	0.0099	0.0023
300	0.056	120	0.0331	0.0205	0.0126	0.0035
350	0.044	140	0.0327	0.0173	0.0154	0.0049
400	0.036	160	0.0322	0.0143	0.0179	0.0073
450	0.030	180	0.0319	0.0112	0.0207	0.0104
500	0.025	200	0.0313	0.0093	0.0220	0.0143
550	0.019	220	0.0305	0.0071	0.0234	0.0190
600	0.013	240	0.0295	0.0056	0.0239	0.0245
650	0.012	260	0.0287	0.0046	0.0241	0.0305
700	0.011	280	0.0281	0.0039	0.0242	0.0364
		300	0.0273	0.0033	0.0240	0.0472
		360	0.0247	0.0024	0.0223	0.0666
		420	0.0227	0.0018	0.0209	0.0816
		480	0.0208	0.0016	0.0182	0.0927
		540	0.0188	0.0014	0.0174	0.1036
		600	0.0170	0.0012	0.0158	0.1097
		660	0.0161	0.0011	0.0150	0.1139
		690				0.1147
		720	0.0148	0.0010	0.0138	0.1157

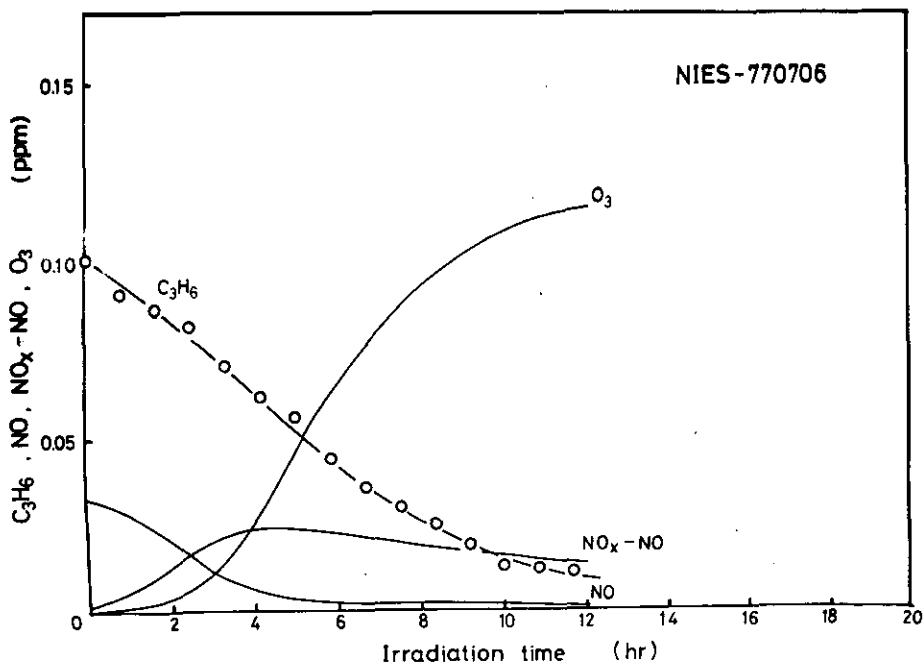


Table I-5 (Run 5, NIES-770801)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.0359	0.0040	0.0319	0.0000
30	0.092	5	0.0356	0.0119	0.0237	0.0089
60	0.067	10	0.0353	0.0123	0.0230	0.0103
90	0.066	20	0.0347	0.0106	0.0241	0.0130
120	0.035	40	0.0333	0.0079	0.0254	0.0185
150	0.034	60	0.0319	0.0066	0.0253	0.0245
180	0.057	80	0.0302	0.0055	0.0247	0.0300
210	0.048	100	0.0292	0.0043	0.0249	0.0370
240	0.044	120	0.0279	0.0040	0.0239	0.0431
270	0.039	140	0.0267	0.0034	0.0233	0.0552
300	0.033	160	0.0256	0.0035	0.0221	0.0618
330	0.025	180	0.0247	0.0033	0.0214	0.0683
360	0.028	210	0.0237	0.0030	0.0207	0.0755
390	0.022	240	0.0226	0.0027	0.0199	0.0839
420	0.020	270	0.0209	0.0026	0.0183	0.0935
450	0.018	300	0.0198	0.0025	0.0173	0.0961
480	0.016	330	0.0193	0.0023	0.0170	0.0988
490	0.015	360	0.0182	0.0024	0.0158	0.1014
540	0.012	420	0.0165	0.0020	0.0145	0.1045
570	0.012	480	0.0148	0.0020	0.0128	0.1054
600	0.011	510	0.0143	0.0018	0.0125	0.1056
		540	0.0137	0.0018	0.0119	0.1058
		570	0.0131	0.0018	0.0113	0.1052
		600	0.0132	0.0016	0.0116	0.1042

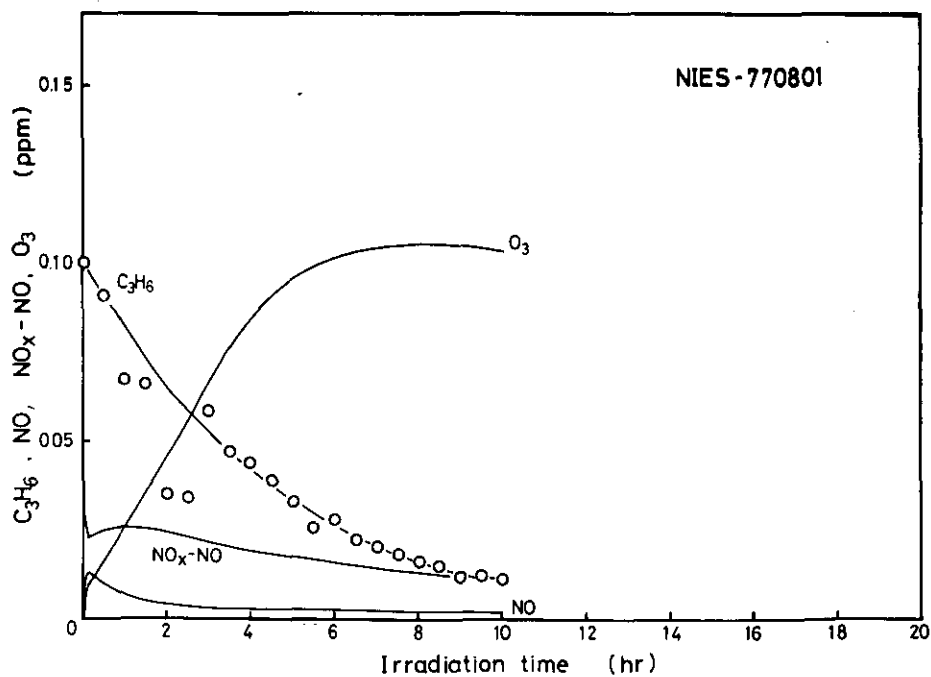


Table I-6 (Run 6, NIES-770720)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.099	0	0.0430	0.0217	0.0213	0.0000
30	0.093	10	0.0426	0.0244	0.0182	0.0042
60	0.084	30	0.0419	0.0211	0.0208	0.0056
90	0.067	60	0.0405	0.0169	0.0236	0.0083
120	0.062	90	0.0394	0.0129	0.0265	0.0121
150	0.057	120	0.0381	0.0103	0.0278	0.0172
180	0.053	150	0.0366	0.0077	0.0289	
210	0.048	180	0.0351	0.0060	0.0291	0.0308
240	0.043	210	0.0335	0.0048	0.0287	
270	0.038	240	0.0318	0.0040	0.0278	0.0518
300	0.036	270	0.0302	0.0037	0.0265	
330	0.033	300	0.0287	0.0033	0.0254	0.0684
360	0.027	360	0.0259	0.0029	0.0230	0.0821
390	0.023	420	0.0232	0.0023	0.0209	0.0951
420	0.020	480	0.0214	0.0020	0.0194	0.1033
450	0.024	540	0.0192	0.0021	0.0171	0.1086
480	0.015	600	0.0175	0.0020	0.0155	0.1128
540	0.012	630				0.1146
600	0.007	660	0.0156	0.0020	0.0136	0.1150
660	0.006	690				0.1149
720	0.006	720	0.0145	0.0020	0.0125	0.1149

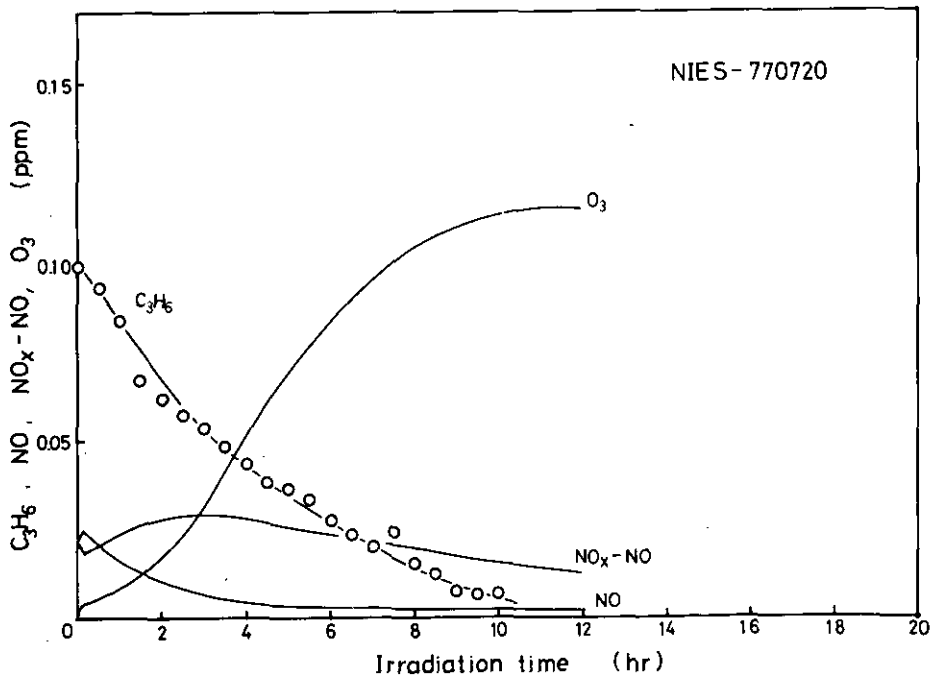


Table I-7 (Run 7, NIES-770707)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.101	0	0.0516	0.0488	0.0028	0.0000
50	0.094	20	0.0514	0.0462	0.0052	0.0003
100	0.081	40	0.0509	0.0418	0.0091	0.0010
150	0.074	60	0.0505	0.0372	0.0133	0.0018
200	0.060	80	0.0500	0.0321	0.0179	0.0030
250	0.050	100	0.0491	0.0264	0.0227	0.0048
300	0.044	120	0.0482	0.0213	0.0269	0.0074
350	0.035	140	0.0471	0.0163	0.0308	0.0111
400	0.028	160	0.0458	0.0126	0.0332	0.0160
450	0.022	180	0.0443	0.0098	0.0345	0.0212
500	0.018	200	0.0428	0.0073	0.0355	0.0273
550	0.012	240	0.0399	0.0049	0.0359	0.0402
600	0.010	260	0.0385	0.0041	0.0344	
650	0.006	280	0.0368	0.0034	0.0334	
700	0.007	300	0.0353	0.0031	0.0322	0.0650
750	0.005	360	0.0313	0.0021	0.0292	0.0830
		420	0.0279	0.0017	0.0262	0.0986
		480	0.0254	0.0016	0.0238	0.1089
		540	0.0233	0.0013	0.0220	0.1165
		600	0.0215	0.0012	0.0203	0.1213
		660	0.0201	0.0012	0.0189	0.1239
		690				0.1256
		720	0.0190	0.0011	0.0179	0.1260
		750				0.1258
		780	0.0180	0.0011	0.0169	0.1252

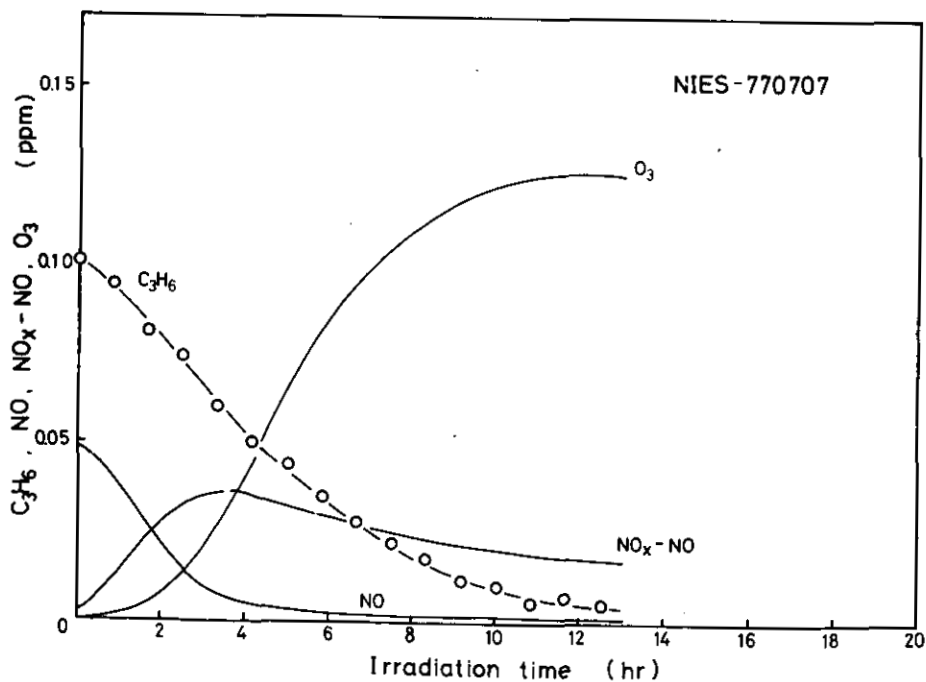


Table I-8 (Run 8, NIES-770804)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.0630	0.0478	0.0152	0.0000
60	0.095	10	0.0628	0.0479	0.0149	0.0005
180	0.099	30	0.0623	0.0458	0.0165	0.0009
240	0.055	60	0.0617	0.0418	0.0199	0.0019
300	0.056	90	0.0608	0.0380	0.0228	0.0025
330	0.064	120	0.0599	0.0334	0.0265	0.0036
360	0.075	180	0.0580	0.0245	0.0335	0.0061
390	0.069	240	0.0554	0.0151	0.0403	0.0128
420	0.060	270	0.0536	0.0113	0.0423	0.0183
450	0.052	300	0.0523	0.0086	0.0437	0.0210
480	0.051	330	0.0507	0.0071	0.0436	0.0288
510	0.040	360	0.0494	0.0057	0.0437	0.0366
540	0.023	420	0.0457	0.0042	0.0415	0.0572
570	0.038	480	0.0424	0.0030	0.0394	0.0782
600	0.025	540	0.0389	0.0027	0.0362	0.0957
630	0.022	600	0.0358	0.0022	0.0336	0.1121
660	0.019	660	0.0329	0.0019	0.0310	0.127
720	0.013	720	0.0301	0.0016	0.0285	0.137
780	0.009	780	0.0279	0.0016	0.0263	0.146
840	0.006	840	0.0254	0.0017	0.0237	0.153
900	0.005	900	0.0234	0.0015	0.0219	0.157
960	0.001	960	0.0214	0.0015	0.0199	0.161
1020	0.001	1020	0.0202	0.0015	0.0187	0.162
		1080	0.0188	0.0015	0.0173	0.163
		1110	0.0185	0.0015	0.0170	0.164

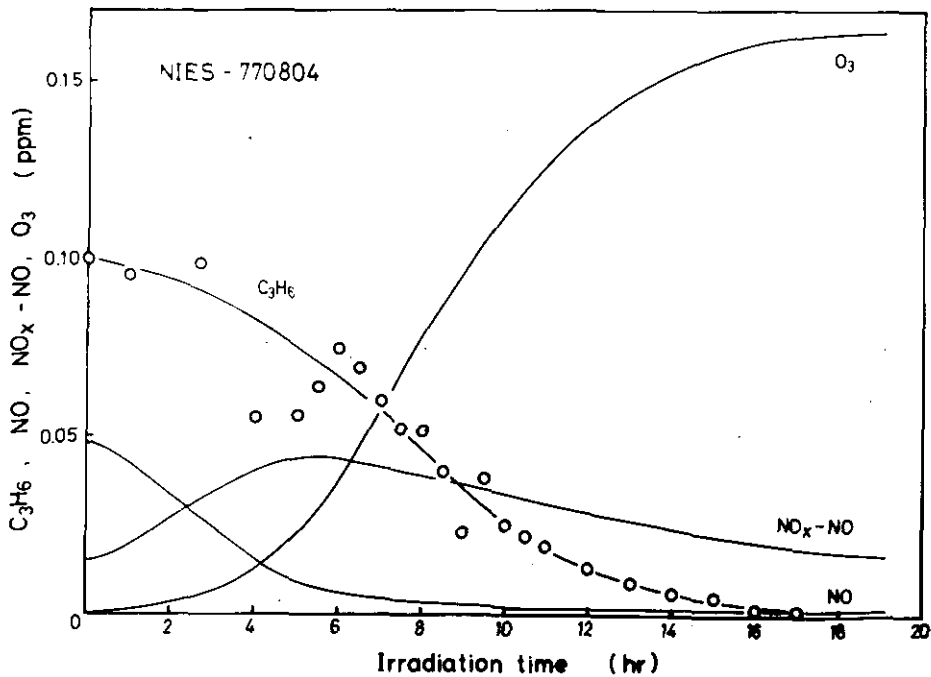




Table I-9 (Run 9, NIES-771021)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.100	0	0.0864	0.0064	0.0800	0.0000
		10	0.0862	0.0204	0.0658	0.0208
		20	0.0863	0.0181	0.0682	0.0219
		40	0.0832	0.0173	0.0659	0.0242
		60	0.0841	0.0160	0.0681	0.0265
		120	0.0780	0.0123	0.0657	0.0364
		180	0.0723	0.0090	0.0633	0.0470
		240	0.0689	0.0066	0.0623	0.0589
		300	0.0645	0.0048	0.0597	0.0703
		360	0.0592	0.0041	0.0551	0.0826
		420	0.0572	0.0029	0.0543	0.0921
		480	0.0537	0.0023	0.0514	0.1013
		540	0.0489	0.0022	0.0467	0.1089
		600	0.0454	0.0022	0.0432	0.1166
		660	0.0411	0.0014	0.0397	0.1227
		720	0.0391	0.0013	0.0378	0.1282
		780	0.0360	0.0019	0.0341	0.1333
		840	0.0332	0.0012	0.0320	0.1366
		900	0.0286	0.0015	0.0271	0.1400
		960	0.0296	0.0024	0.0272	0.1436
		990	0.0287	0.0027	0.0260	0.1455
		1020				0.1476

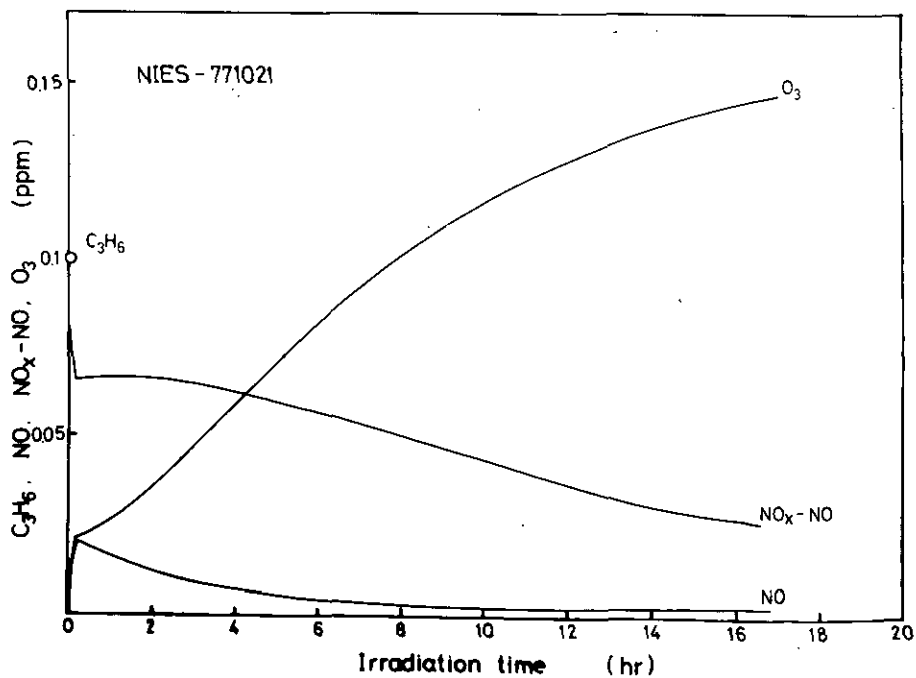


Table I-10 (Run 10, NIES-770930)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.499	0	0.0452	0.0040	0.0412	0.0000
17	0.470	2.5	0.0450	0.0121	0.0329	0.0085
47	0.448	5	0.0448	0.0106	0.0342	0.0113
78	0.350	10	0.0445	0.0078	0.0367	0.0170
108	0.348	15	0.0439	0.0058	0.0381	0.0245
138	0.251	30	0.0420	0.0030	0.0390	0.0577
168	0.242	45	0.0408	0.0020	0.0388	0.0853
199	0.266	60	0.0392	0.0019	0.0373	0.1095
229	0.235	75	0.0380	0.0017	0.0363	0.1256
259	0.207	90	0.0370	0.0015	0.0355	0.1354
290	0.180	105	0.0360	0.0014	0.0346	0.1408
320	0.140	120	0.0354	0.0013	0.0341	0.1477
350	0.117	135	0.0344	0.0013	0.0331	0.1493
		150	0.0333	0.0013	0.0320	0.1506
		165	0.0328	0.0013	0.0315	0.1490
		180	0.0318	0.0013	0.0305	0.1479
		210	0.0307	0.0012	0.0295	0.1425
		240	0.0289	0.0011	0.0278	0.1373
		270	0.0284	0.0011	0.0273	0.1317
		300	0.0270	0.0011	0.0259	0.1262
		330	0.0264	0.0010	0.0254	0.1220
		360	0.0255	0.0010	0.0245	0.1199

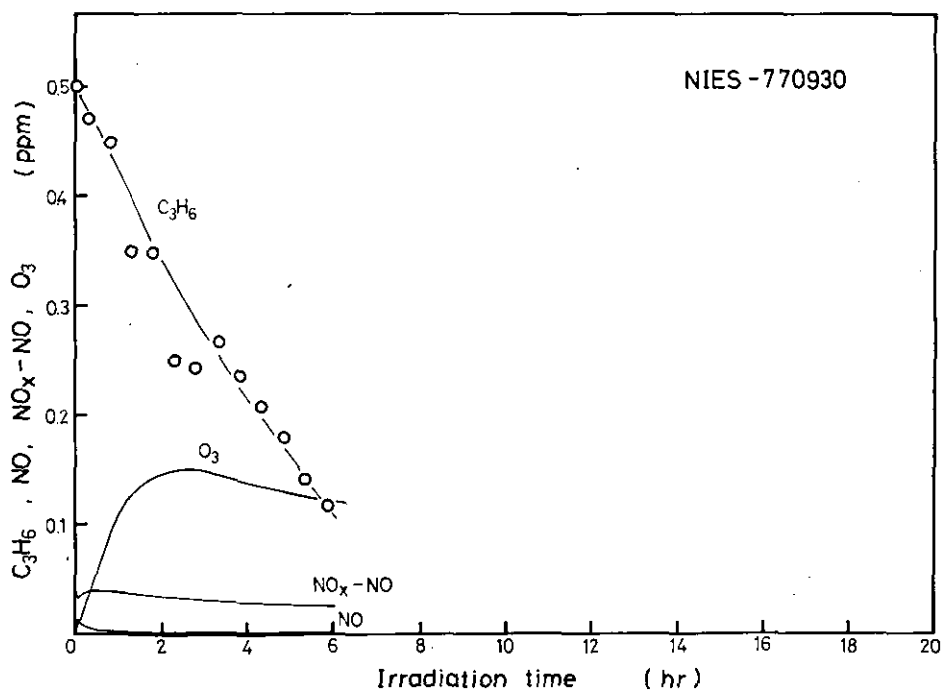


Table I-11 (Run 11, NIES-770829)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0896	0.0082	0.0814	0.0000
46	0.332	2.5	0.0887	0.0195	0.0692	0.0116
74	0.389	5	0.0874	0.0174	0.0722	0.0151
102	0.279	10	0.0871	0.0141	0.0730	0.0215
130	0.256	20	0.0849	0.0076	0.0773	0.0388
156	0.274	40	0.0800	0.0031	0.0769	0.1024
182	0.182	60	0.0748	0.0017	0.0731	0.160
210	0.150	80	0.0705	0.0013	0.0692	0.195
238	0.191	100	0.0666	0.0011	0.0655	0.217
		120	0.0629	0.0008	0.0621	0.229
		140	0.0600	0.0008	0.0592	0.235
		160	0.0575	0.0008	0.0567	0.236
		180	0.0553	0.0007	0.0546	0.234
		200	0.0534	0.0006	0.0528	0.230
		220	0.0517	0.0006	0.0511	0.226
		240	0.0496	0.0006	0.0490	0.221
		260	0.0479	0.0006	0.0473	0.216
		280	0.0468	0.0006	0.0462	0.211
		300	0.0455	0.0006	0.0449	0.208

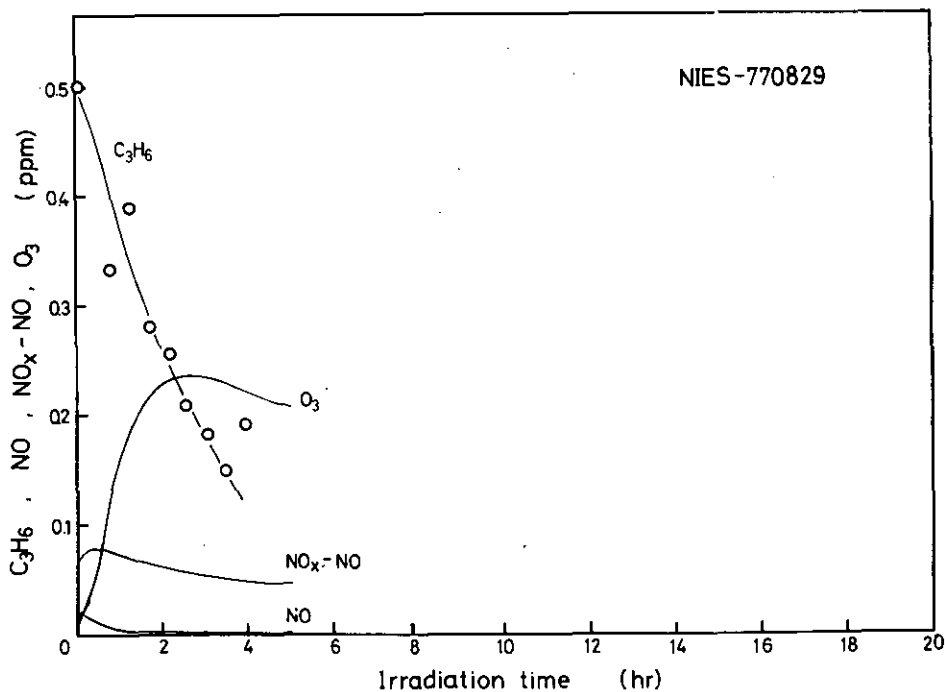


Table I-12 (Run 12, NIES-770830)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0890	0.0811	0.0079	0.0000
		30	0.0878	0.0767	0.0111	0.0001
		60	0.0874	0.0700	0.0174	0.0006
		90	0.0870	0.0592	0.0278	0.0014
		105	0.0863	0.0506	0.0357	0.0026
		120	0.0857	0.0402	0.0455	0.0048
		135	0.0843	0.0275	0.0568	0.0089
		150	0.0833	0.0146	0.0687	0.0199
		165	0.0812	0.0073	0.0739	0.0445
		180	0.0790	0.0042	0.0748	0.0851
		195	0.0761	0.0030	0.0731	0.127
		210	0.0736	0.0023	0.0713	0.160
		225	0.0712	0.0019	0.0603	0.184
		240	0.0686	0.0018	0.0668	0.201
		255	0.0667	0.0016	0.0651	0.215
		270	0.0651	0.0015	0.0636	0.224
		285	0.0632	0.0015	0.0617	0.227
		300	0.0620	0.0015	0.0605	0.230
		315	0.0608	0.0014	0.0594	0.231
		330	0.0596	0.0014	0.0582	0.230
		345	0.0580	0.0014	0.0566	0.228
		360	0.0559	0.0014	0.0545	0.225
		390	0.0540	0.0014	0.0526	0.218
		420	0.0524	0.0014	0.0510	0.214

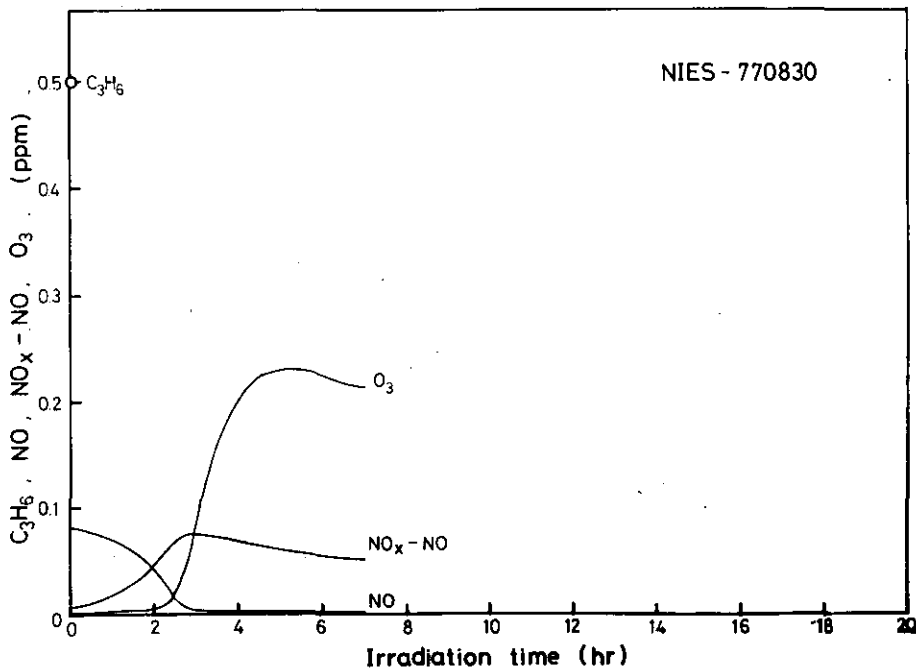


Table I-13 (Run 13, NIES-770920)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.497	0	0.0901	0.0818	0.0083	0.0000
144	0.463	30	0.0883	0.0768	0.0115	0.0001
178	0.381	60	0.0864	0.0694	0.0170	0.0006
212	0.307	90	0.0853	0.0569	0.0284	0.0018
245	0.296	105	0.0838	0.0475	0.0363	0.0035
279	0.190	120	0.0829	0.0373	0.0456	0.0051
313	0.204	135	0.0814	0.0243	0.0571	0.0112
346	0.159	150	0.0801	0.0125	0.0676	0.0239
380	0.086	165	0.0771	0.0063	0.0708	0.0549
437	0.105	180	0.0753	0.0036	0.0717	0.0927
471	0.047	195	0.0720	0.0029	0.0691	0.127
		210	0.0703	0.0025	0.0678	0.157
		225	0.0673	0.0023	0.0650	0.179
		240	0.0653	0.0021	0.0632	0.194
		255	0.0628	0.0019	0.0609	0.204
		270	0.0606	0.0019	0.0587	0.211
		285	0.0600	0.0018	0.0582	0.215
		300	0.0576	0.0018	0.0558	0.216
		315	0.0563	0.0018	0.0545	0.217
		330	0.0543	0.0018	0.0525	0.216
		345	0.0527	0.0018	0.0509	0.215
		360	0.0518	0.0018	0.0500	0.213
		390	0.0497	0.0018	0.0479	0.207
		420	0.0475	0.0017	0.0458	0.202

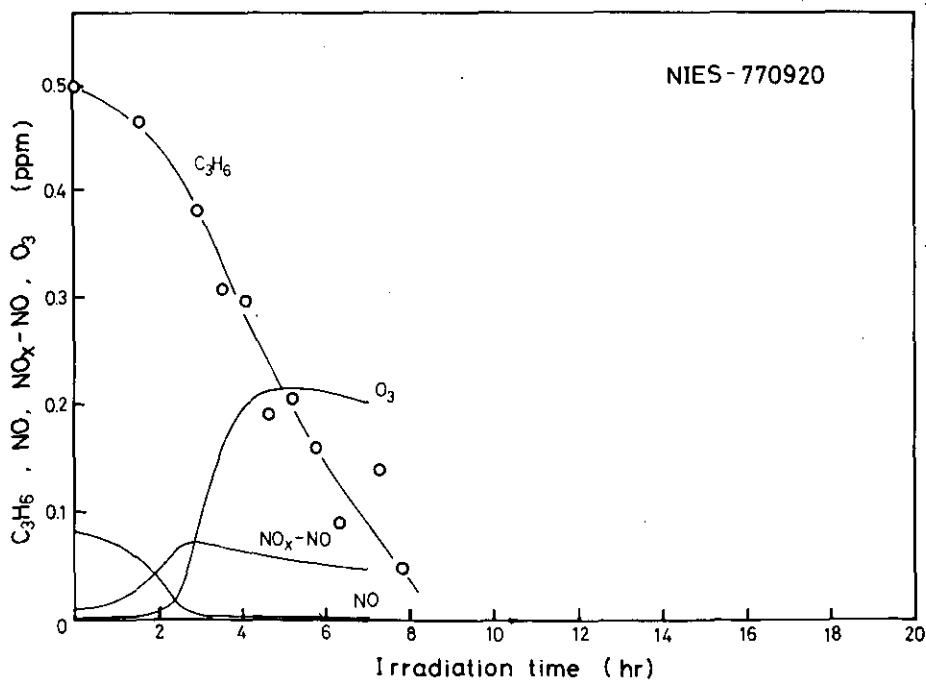


Table I-14 (Run 14, NIES-771026)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.501	0	0.1873	0.0110	0.1763	0.0000
50	0.432	2.5	0.1858	0.0289	0.1569	0.0232
76	0.337	5	0.1853	0.0271	0.1582	0.0264
102	0.262	10	0.1833	0.0229	0.1604	0.0342
126	0.208	20	0.1796	0.0149	0.1661	0.0494
151	0.169	30	0.1756	0.0095	0.1661	0.0719
177	0.14	40	0.1710	0.0065	0.1645	0.1067
204	0.11	50	0.1663	0.0046	0.1619	0.140
227	0.11	60	0.1604	0.0033	0.1571	0.173
253	0.05	80	0.1511	0.0025	0.1486	0.237
		100	0.1419	0.0020	0.1399	0.288
		120	0.1322	0.0019	0.1303	0.318
		140	0.1263	0.0017	0.1246	0.340
		160	0.1205	0.0015	0.1190	0.351
		180	0.1141	0.0013	0.1128	0.359
		200	0.1089	0.0013	0.1056	0.363
		220	0.1064	0.0012	0.1052	0.363
		240	0.0997	0.0012	0.0985	0.361
		260	0.0967	0.0012	0.0953	0.360
		280	0.0939	0.0012	0.0927	0.357
		300	0.0901	0.0012	0.0889	0.355
		330	0.0866	0.0012	0.0854	0.351
		360	0.0822	0.0011	0.0811	0.345

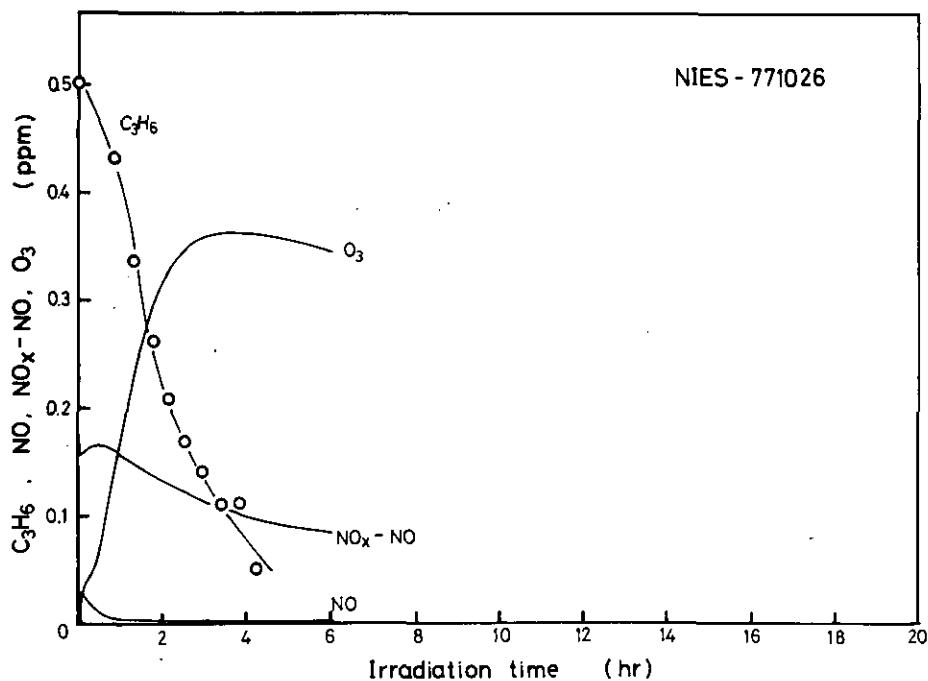


Table I-15 (Run 15, NIES-770623)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_I = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.498	0	0.290	0.255	0.035	0.0000
15	0.442	30	0.289	0.253	0.036	0.0001
45	0.487	60	0.286	0.238	0.048	0.0010
75	0.445	90	0.284	0.219	0.065	0.0013
105	0.409	120	0.282	0.194	0.088	0.0021
135	0.453	150	0.278	0.164	0.114	0.0038
165	0.382	180	0.273	0.132	0.141	0.0067
195	0.428	210	0.268	0.091	0.277	0.0127
225	0.393	240	0.259	0.051	0.208	0.0270
255	0.362	270	0.250	0.025	0.225	0.0627
285	0.308	300	0.237	0.012	0.225	0.126
315	0.252	330	0.223	0.007	0.216	0.200
345	0.218	360	0.209	0.004	0.205	0.275
375	0.151	420	0.182	0.003	0.179	0.371
405	0.088	480	0.161	0.002	0.159	0.408
435	0.065	540	0.147	0.002	0.145	0.431
465	0.052	600	0.133	0.002	0.131	0.440
495	0.034	630	0.129	0.002	0.127	0.442
525	0.020	660	0.124	0.002	0.122	0.443
555	0.019	690	0.118	0.002	0.116	0.443
585	0.007	720	0.114	0.002	0.112	0.443
		780	0.108	0.002	0.106	0.440
		840	0.099	0.002	0.097	0.437

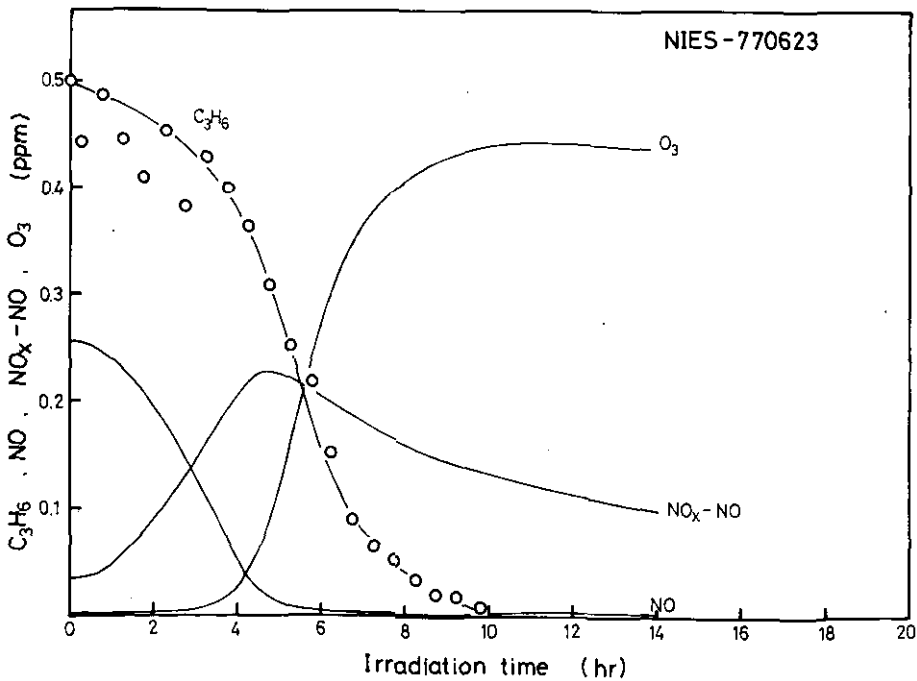


Table I-16 (Run 16, NIES-770815)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.0499	0	0.0382	0.0035	0.0347	0.0000
		5	0.0379	0.0129	0.0250	0.0086
15	0.0416	10	0.0376	0.0137	0.0239	0.0099
45	0.0450	30	0.0369	0.0121	0.0248	0.0105
75	0.0433	60	0.0358	0.0107	0.0251	0.0116
105	0.0407	120	0.0335	0.0084	0.0251	0.0157
135	0.0391	180	0.0314	0.0064	0.0250	0.0207
240	0.0310	240	0.0291	0.0051	0.0240	0.0259
270	0.0272	300	0.0272	0.0039	0.0233	0.0340
300	0.0315	360	0.0255	0.0028	0.0227	0.0413
330	0.0264	420	0.0234	0.0023	0.0211	0.0495
360	0.0197	480	0.0217	0.0022	0.0195	0.0557
390	0.0267	540	0.0198	0.0018	0.0180	0.0616
420	0.0178	600	0.0179	0.0015	0.0164	0.0667
450	0.0280	660	0.0165	0.0012	0.0153	0.0724
480	0.0171	720	0.0149	0.0013	0.0136	0.0767
510	0.0135	780	0.0134	0.0013	0.0121	0.0799
540	0.0200	840	0.0125	0.0011	0.0114	0.0813
570	0.0190	900	0.0112	0.0011	0.0101	0.0838
600	0.0173	960	0.0105	0.0012	0.0093	0.0848
630	0.0196	1020	0.0091	0.0010	0.0081	0.0850
660	0.0213	1080	0.0085	0.0010	0.0065	0.0849
1200	0.0109	1140	0.0079	0.0010	0.0069	0.0840
		1200	0.0074	0.0010	0.0064	0.0837

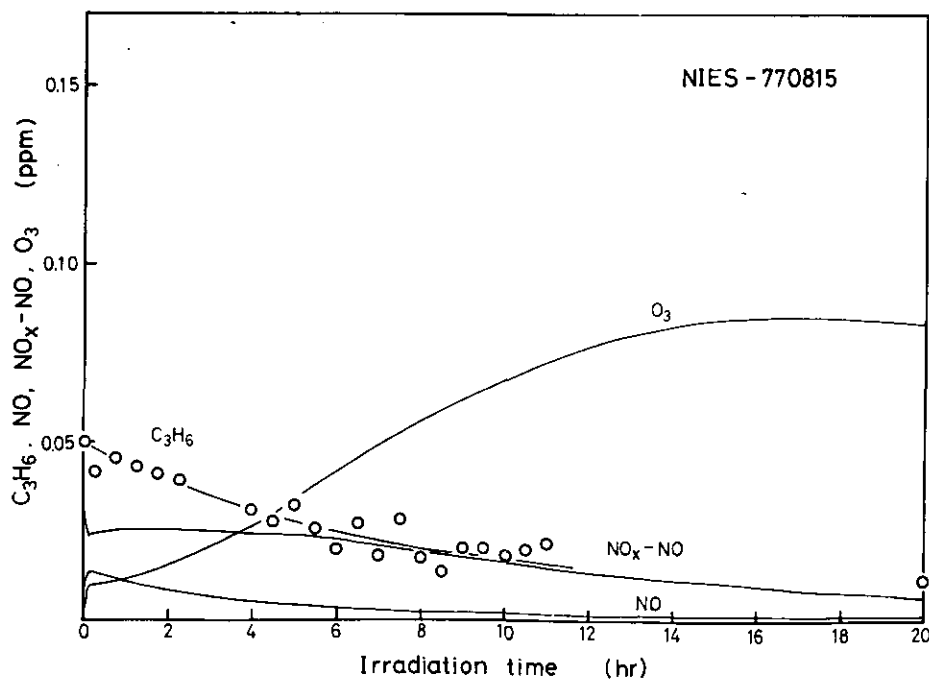




Table I-17 (Run 17, NIES-770812)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.149	0	0.0393	0.0034	0.0359	0.0000
15	0.139	5	0.0392	0.0131	0.0261	0.0083
45	0.149	10	0.0388	0.0125	0.0263	0.0103
75	0.130	20	0.0383	0.0106	0.0277	0.0132
105	0.125	40	0.0375	0.0071	0.0304	0.0205
135	0.104	60	0.0358	0.0052	0.0306	0.0295
165	0.088	80	0.0346	0.0040	0.0306	0.0401
195	0.074	100	0.0334	0.0033	0.0301	0.0581
225	0.059	120	0.0319	0.0028	0.0291	0.0697
255	0.056	140	0.0305	0.0023	0.0282	0.0809
285	0.047	160	0.0296	0.0018	0.0278	0.0909
315	0.021	180	0.0288	0.0017	0.0271	0.1009
345	0.037	200	0.0277	0.0016	0.0261	0.1095
375	0.032	220	0.0265	0.0015	0.0250	0.1154
405	0.027	240	0.0259	0.0015	0.0244	0.1206
435	0.025	260	0.0250	0.0014	0.0236	0.1245
465	0.021	300	0.0237	0.0011	0.0226	0.1313
		320	0.0229	0.0012	0.0217	0.1337
		360	0.0220	0.0011	0.0209	0.1364
		380	0.0215	0.0009	0.0206	0.1376
		400	0.0208	0.0009	0.0199	0.1384
		420	0.0198	0.0009	0.0189	0.1393
		440	0.0196	0.0009	0.0187	0.1392
		460	0.0194	0.0009	0.0185	0.1391

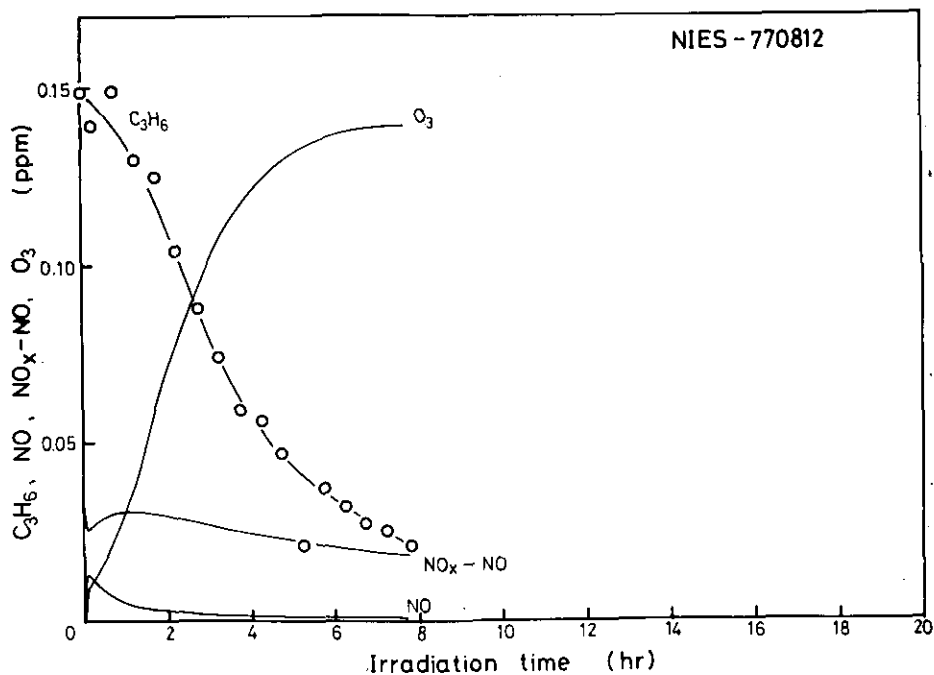


Table I-18 (Run 18, NIES-770808)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.200	0	0.0396	0.0042	0.0354	0.0000
		5	0.0394	0.0150	0.0244	0.0096
		10	0.0393	0.0133	0.0260	0.0126
		20	0.0390	0.0103	0.0287	0.0173
		40	0.0375	0.0060	0.0315	0.0307
		60	0.0357	0.0043	0.0314	0.0516
		80	0.0343	0.0032	0.0311	0.0706
		100	0.0327	0.0027	0.0300	0.0868
		120	0.0312	0.0026	0.0286	0.0991
		140	0.0299	0.0025	0.0274	0.111
		160	0.0287	0.0021	0.0266	0.120
		180	0.0276	0.0020	0.0256	0.127
		200	0.0265	0.0017	0.0248	0.132
		220	0.0254	0.0016	0.0238	0.134
		240	0.0244	0.0016	0.0228	0.135
		260	0.0238	0.0017	0.0221	0.136
		280	0.0226	0.0016	0.0210	0.135
		300	0.0221	0.0015	0.0206	0.135
		320	0.0215	0.0016	0.0199	0.135
		340	0.0210	0.0016	0.0194	0.134
		360	0.0205	0.0016	0.0189	0.133

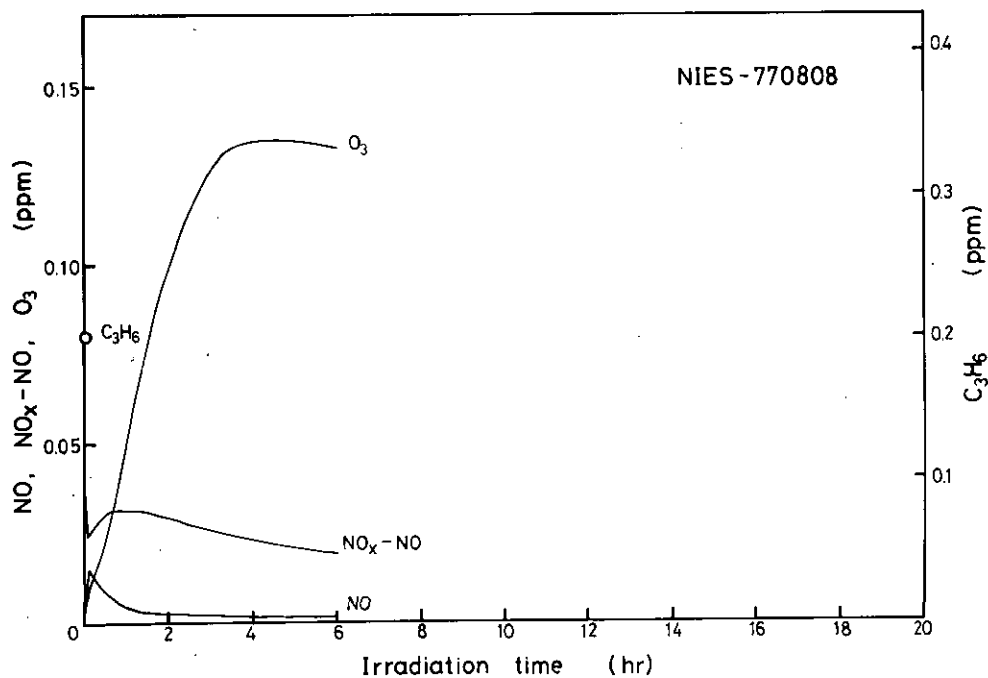


Table I-19 (Run 19, NIES-770810)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.301	0	0.0391	0.0049	0.0342	0.0000
30		5	0.0389	0.0131	0.0258	0.0086
60	0.298	10	0.0385	0.0112	0.0273	0.0114
90	0.256	20	0.0379	0.0074	0.0305	0.0194
120	0.248	30	0.0370	0.0056	0.0314	0.0290
150	0.201	40	0.0360	0.0043	0.0317	0.0411
180	0.180	60	0.0344	0.0034	0.0310	0.0714
210	0.160	80	0.0326	0.0029	0.0297	0.0924
240	0.117	100	0.0304	0.0026	0.0278	0.108
270	0.097	120	0.0295	0.0025	0.0270	0.119
300	0.087	140	0.0283	0.0023	0.0260	0.127
330	0.103	160	0.0274	0.0022	0.0252	0.131
360	0.073	180	0.0264	0.0022	0.0242	0.134
		190				0.135
		200	0.0254	0.0021	0.0233	0.136
		220	0.0246	0.0021	0.0225	0.135
		240	0.0239	0.0020	0.0219	0.134
		260	0.0229	0.0020	0.0209	0.133
		280	0.0223	0.0017	0.0206	0.132
		300	0.0217	0.0017	0.0200	0.131
		320	0.0213	0.0017	0.0196	0.129
		340	0.0208	0.0017	0.0191	0.127
		360	0.0203	0.0017	0.0186	0.126

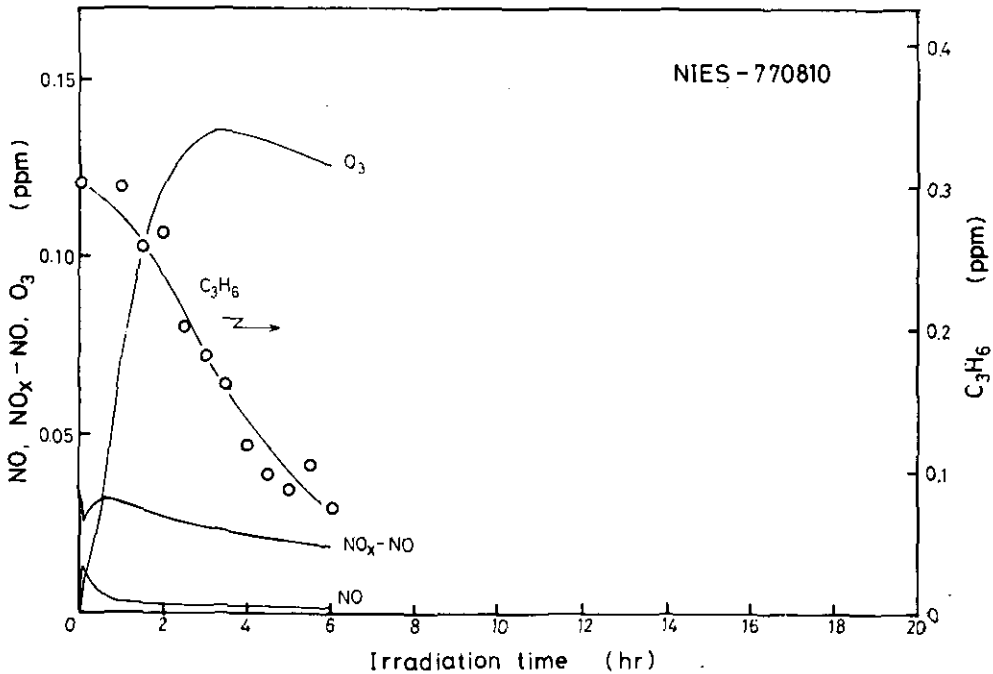


Table I-20 (Run 20, NIES - 770811)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.402	0	0.0393	0.0046	0.0347	0.0000
30	0.388	5	0.0391	0.0120	0.0271	0.0091
60	0.412	10	0.0387	0.0091	0.0296	0.0134
90	0.267	20	0.0378	0.0057	0.0321	0.0272
120	0.169	40	0.0358	0.0030	0.0328	0.0617
150	0.163	60	0.0344	0.0026	0.0318	0.0897
180	0.216	80	0.0325	0.0024	0.0301	0.1085
210	0.225	100	0.0313	0.0023	0.0290	0.123
240	0.121	120	0.0303	0.0022	0.0281	0.130
270	0.106	140	0.0295	0.0021	0.0274	0.136
300	0.102	160	0.0282	0.0021	0.0261	0.138
330	0.092	170				0.139
		180	0.0274	0.0020	0.0254	0.138
		200	0.0263	0.0019	0.0244	0.136
		220	0.0256	0.0019	0.0237	0.132
		240	0.0250	0.0018	0.0232	0.130
		260	0.0243	0.0017	0.0226	0.129
		280	0.0237	0.0017	0.0220	0.126
		300	0.0228	0.0015	0.0213	0.124
		320	0.0224	0.0015	0.0209	0.122
		340	0.0220	0.0015	0.0205	0.119
		360	0.0218	0.0015	0.0203	0.118

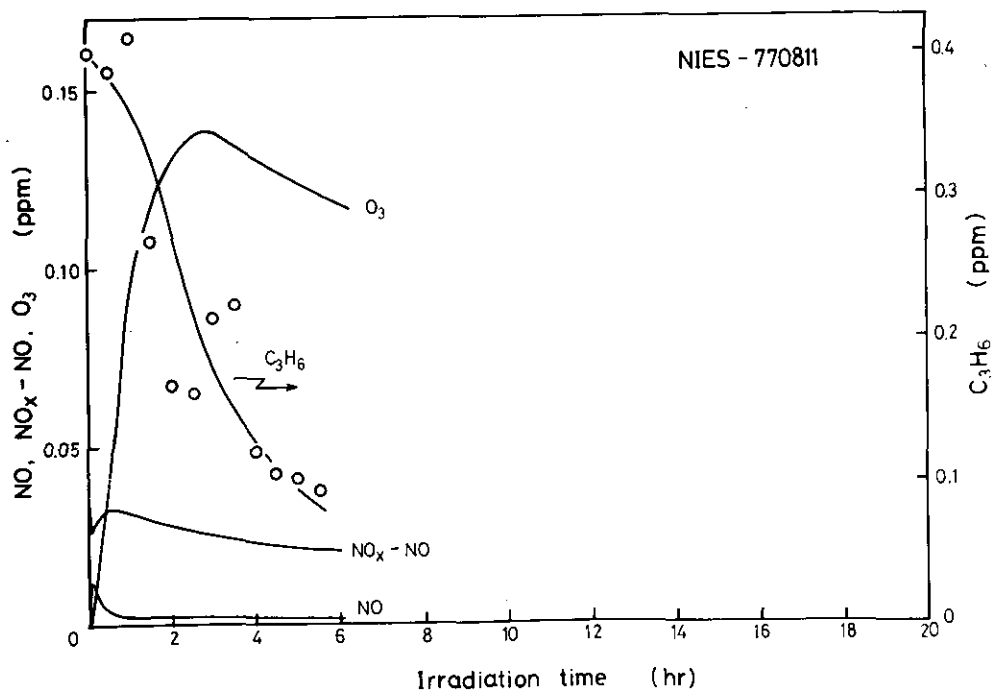


Table I-21 (Run 21, NIES-770913)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.200	0	0.0863	0.0092	0.0771	0.0000
27	0.188	2.5	0.0862	0.0212	0.0650	0.0141
100	0.175	5	0.0861	0.0217	0.0644	0.0149
143	0.147	10	0.0858	0.0199	0.0659	0.0167
186	0.081	30	0.0841	0.0145	0.0696	0.0247
229	0.048	60	0.0811	0.0088	0.0723	0.0402
272	0.057	90	0.0782	0.0061	0.0721	0.0614
315	0.048	120	0.0745	0.0041	0.0704	0.0845
348	0.032	150	0.0715	0.0030	0.0685	0.1093
391	0.032	180	0.0680	0.0027	0.0653	0.130
		210	0.0648	0.0023	0.0625	0.148
		240	0.0619	0.0020	0.0599	0.162
		270	0.0586	0.0019	0.0567	0.174
		300	0.0563	0.0018	0.0545	0.185
		360	0.0520	0.0015	0.0505	0.197
		420	0.0482	0.0014	0.0468	0.206
		480	0.0451	0.0014	0.0437	0.212
		540	0.0420	0.0013	0.0407	0.215
		600	0.0396	0.0011	0.0385	0.216
		630	0.0383	0.0011	0.0372	0.217
		660	0.0378	0.0011	0.0367	0.216
		720	0.0354	0.0011	0.0343	0.215
		780	0.0337	0.0011	0.0326	0.214

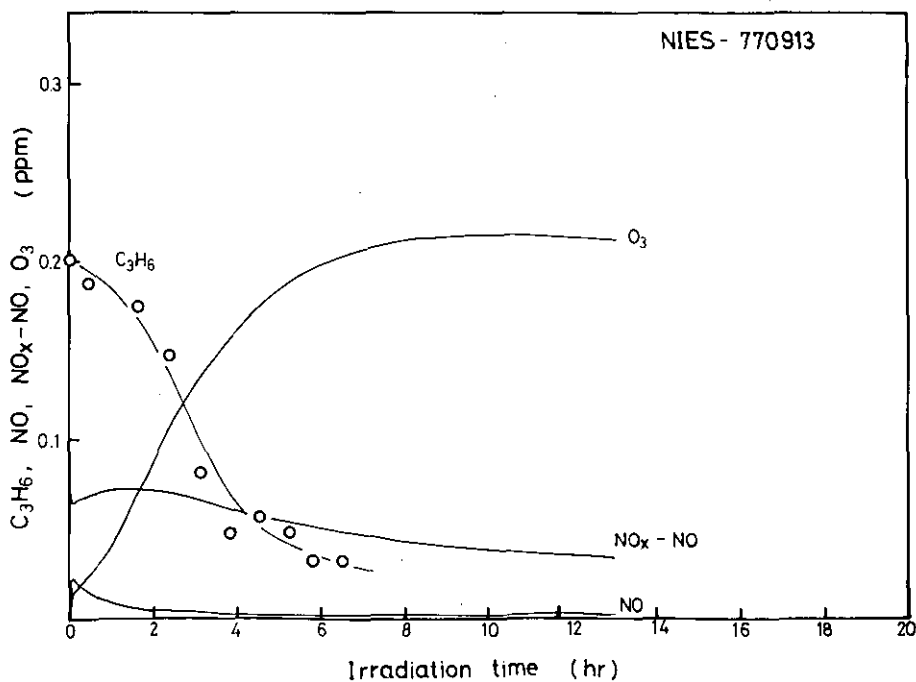


Table I-22 (Run 22, NIES-770926)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.16 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.333	0	0.0912	0.0077	0.0835	0.0000
		5	0.0908	0.0194	0.0714	0.0165
		10	0.0899	0.0174	0.0725	0.0198
		15	0.0892	0.0154	0.0738	0.0231
		30	0.0871	0.0094	0.0777	0.0397
		45	0.0842	0.0066	0.0776	0.0634
		60	0.0813	0.0041	0.0772	0.0916
		75	0.0782	0.0033	0.0749	0.119
		90	0.0755	0.0027	0.0728	0.144
		105	0.0726	0.0025	0.0701	0.164
		120	0.0709	0.0023	0.0686	0.182
		135	0.0692	0.0021	0.0671	0.195
		150	0.0664	0.0020	0.0644	0.206
		165	0.0646	0.0020	0.0626	0.215
		180	0.0626	0.0020	0.0606	0.220
		195	0.0610	0.0019	0.0591	0.225
		210	0.0596	0.0019	0.0577	0.228
		240	0.0569	0.0018	0.0551	0.231
		255	0.0551	0.0017	0.0534	0.232
		270	0.0543	0.0017	0.0526	0.232
		285	0.0529	0.0017	0.0512	0.232
		300	0.0517	0.0017	0.0500	0.232
		330	0.0501	0.0017	0.0484	0.230
		360	0.0480	0.0017	0.0463	0.228
		390	0.0462	0.0017	0.0445	0.225
		420	0.0443	0.0017	0.0426	0.224

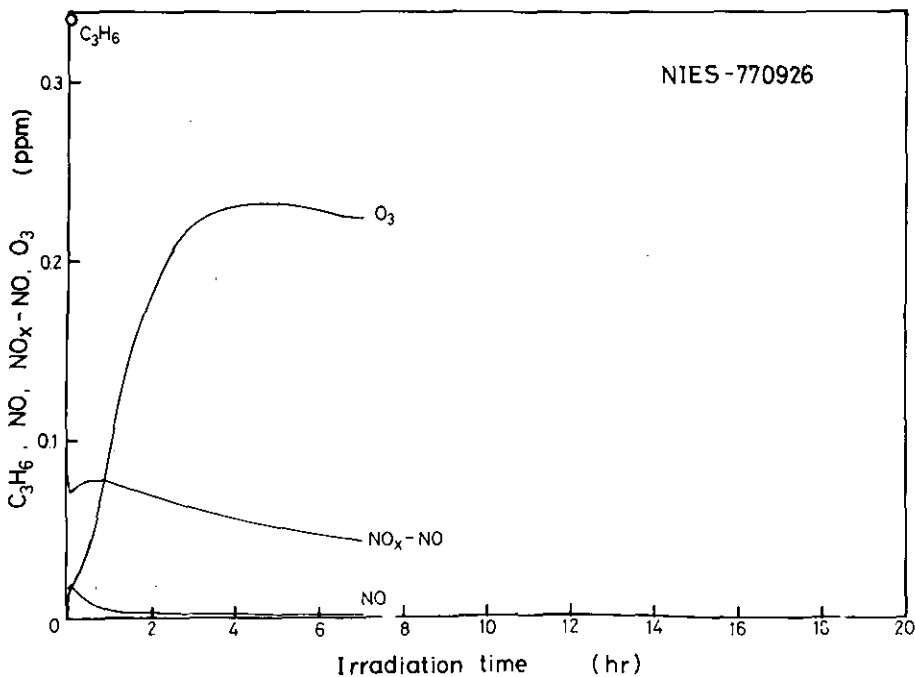


表 II プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の光量依存性実験データ。  
30°C  
(報文3参照; Run番号は報文3, 表2と共通)

Table II Experimental data of the dependence of  $[O_3]_{max}$  on light intensity, 30°C  
(Refer to Paper 3; Run numbers are in common to Table 2 in Paper 3.)

Table II-1 (Run 23, NIES-771208)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.367 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0850	0.0115	0.0735	0.0000
10	0.490	2	0.0849	0.0306	0.0543	0.0220
27	0.477	5	0.0843	0.0257	0.0586	0.0323
44	0.303	10	0.0833	0.0165	0.0668	0.0484
60	0.334	15	0.0819	0.0138	0.0681	0.0764
76	0.309	20	0.0802	0.0095	0.0707	0.1064
108	0.227	25	0.0785	0.0077	0.0708	0.144
124	0.073	30	0.0761	0.0063	0.0698	0.178
		40	0.0731	0.0057	0.0674	0.242
		50	0.0707	0.0045	0.0662	0.290
		60	0.0685	0.0044	0.0641	0.329
		70	0.0659	0.0043	0.0616	0.354
		80	0.0648	0.0041	0.0607	0.372
		90	0.0630	0.0040	0.0590	0.382
		100	0.0612	0.0039	0.0573	0.388
		110	0.0602	0.0038	0.0564	0.390
		120	0.0592	0.0037	0.0555	0.390
		130	0.0580	0.0037	0.0543	0.389
		140	0.0576	0.0037	0.0539	0.386
		160	0.0556	0.0037	0.0519	0.382
		180	0.0542	0.0036	0.0506	0.380
		200	0.0524	0.0036	0.0488	0.377
		220	0.0515	0.0036	0.0479	0.377
		240	0.0503	0.0035	0.0468	0.376
		260	0.0488	0.0036	0.0452	0.376
		280	0.0476	0.0036	0.0440	0.376
		300	0.0468	0.0035	0.0433	0.376

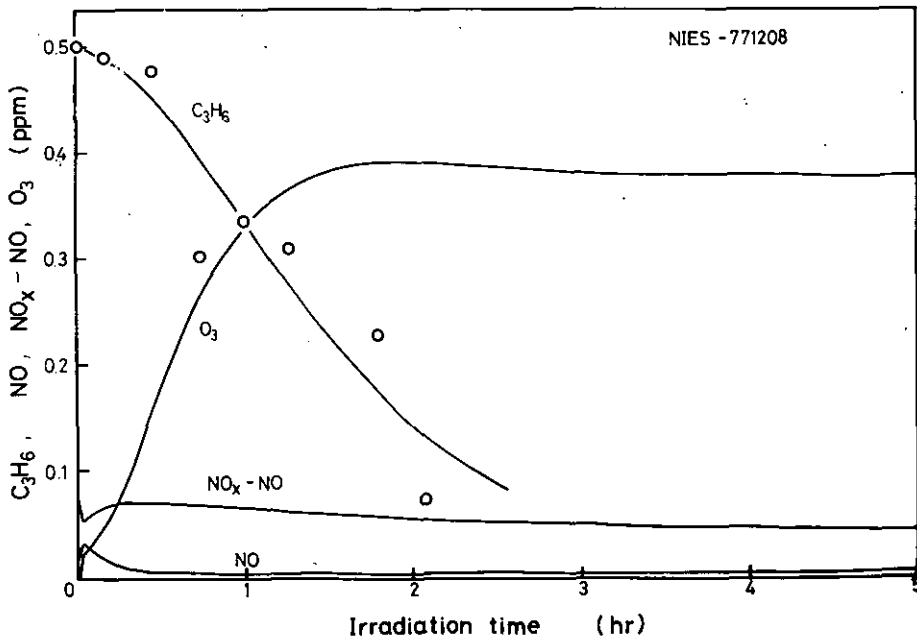




Table II-2 (Run 24, NIES-771209)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.308 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0900	0.0120	0.0780	0.0000
13	0.486	2.5	0.0896	0.0308	0.0588	0.0250
29	0.479	5	0.0889	0.0263	0.0626	0.0310
45	0.415	10	0.0879	0.0189	0.0690	0.0448
61	0.298	15	0.0864	0.0168	0.0696	0.0654
77	0.354	20	0.0848	0.0115	0.0733	0.0884
93	0.244	25	0.0828	0.0093	0.0735	0.120
109	0.198	30	0.0812	0.0073	0.0739	0.151
125	0.164	35	0.0798	0.0063	0.0735	0.179
		40	0.0785	0.0053	0.0732	0.205
		50	0.0759	0.0046	0.0713	0.251
		60	0.0729	0.0043	0.0686	0.290
		70	0.0707	0.0040	0.0667	0.316
		80	0.0689	0.0038	0.0651	0.337
		100	0.0658	0.0036	0.0622	0.358
		110	0.0647	0.0035	0.0612	0.363
		120	0.0629	0.0034	0.0595	0.365
		130	0.0625	0.0033	0.0592	0.366
		140	0.0612	0.0032	0.0580	0.365
		160	0.0594	0.0030	0.0564	0.362
		180	0.0575	0.0027	0.0548	0.356
		200	0.0560	0.0025	0.0535	0.352
		220	0.0542	0.0024	0.0518	0.350
		240	0.0529	0.0023	0.0506	0.348
		260	0.0515	0.0023	0.0492	0.347
		280	0.0501	0.0023	0.0478	0.346
		300	0.0487	0.0023	0.0464	0.345

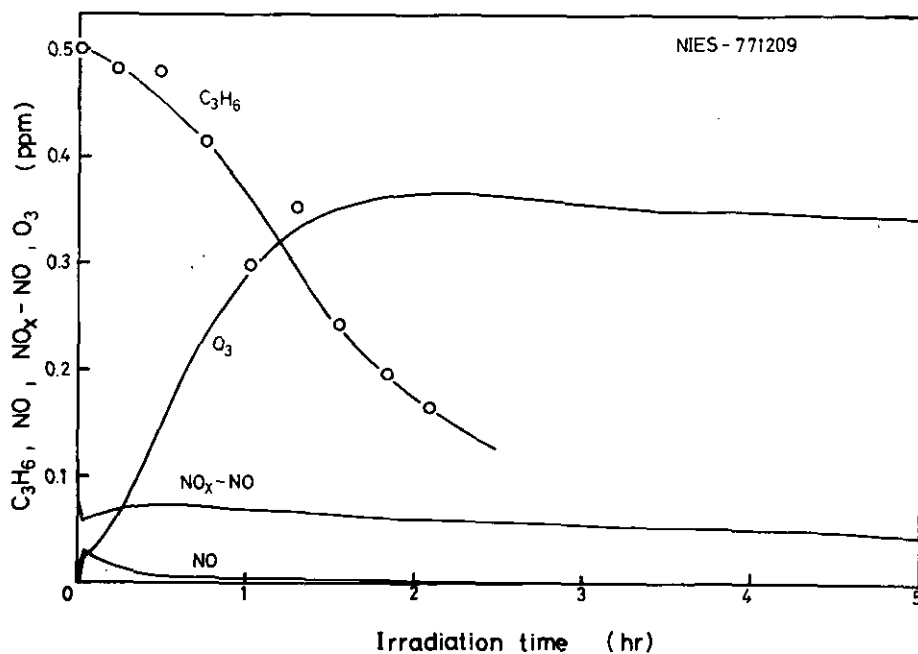


Table II-3 (Run 25, NIES-771213)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.247 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (min)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0830	0.0094	0.0736	0.0000
10	0.496	2	0.0827			0.0170
26	0.453	10	0.0813	0.0200	0.0613	0.0330
42	0.393	20	0.0787	0.0112	0.0675	0.0643
58	0.347	30	0.0767	0.0079	0.0688	0.1040
74	0.295	35	0.0750	0.0071	0.0679	
90	0.266	40	0.0738	0.0064	0.0674	0.152
105	0.240	50	0.0712	0.0053	0.0659	0.192
121	0.236	60	0.0687	0.0049	0.0638	0.227
137	0.169	70	0.0664	0.0045	0.0619	0.250
153	0.188	80	0.0637	0.0041	0.0596	0.271
169	0.144	90	0.0621	0.0039	0.0582	0.284
185	0.137	100	0.0604	0.0038	0.0566	0.294
201	0.149	110	0.0591	0.0038	0.0553	0.301
217	0.100	120	0.0575	0.0038	0.0537	0.304
234	0.090	130	0.0557	0.0037	0.0520	0.306
		135				0.307
		140	0.0547	0.0036	0.0511	0.306
		150	0.0536	0.0035	0.0501	0.304
		160	0.0525	0.0034	0.0491	0.303
		180	0.0501	0.0033	0.0468	0.298
		200	0.0492	0.0033	0.0459	0.293
		220	0.0479	0.0032	0.0447	0.287
		240	0.0464	0.0030	0.0434	0.282
		260	0.0451	0.0030	0.0421	0.278
		280	0.0439	0.0030	0.0409	0.274
		300	0.0423	0.0030	0.0393	0.270

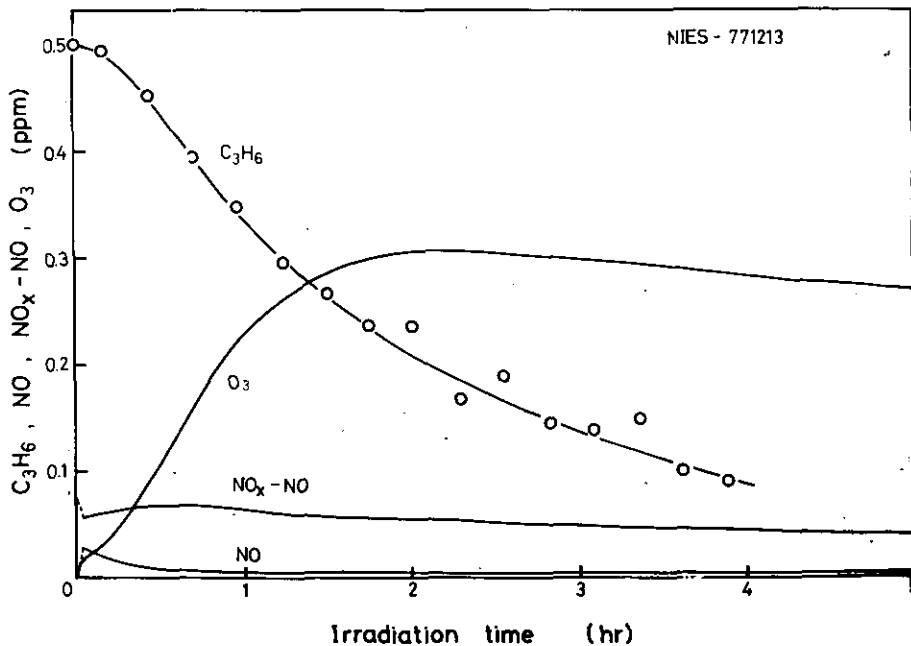


Table II-4 (Run 26, NIES-771215)  $C_3H_6$ - $NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.189 \text{ min}^{-1}$ .

time (ppm)	$C_3H_6$ (ppm)	time (ppm)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x$ -NO (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0881	0.0087	0.0794	0.0000
10	0.494	2	0.0878	0.0219	0.0659	0.0121
27	0.498	10	0.0866	0.0157	0.0709	0.0236
44	0.382	20	0.0844	0.0102	0.0742	0.0456
60	0.349	25	0.0831	0.0080	0.0751	0.0602
77	0.285	30	0.0818	0.0058	0.0760	0.0782
94	0.346	35	0.0806	0.0052	0.0754	0.0976
111	0.228	40	0.0793	0.0043	0.0750	0.114
127	0.214	50	0.0772	0.0035	0.0737	0.148
144	0.186	60	0.0750	0.0031	0.0719	0.178
161	0.167	70	0.0729	0.0024	0.0705	0.204
177	0.131	80	0.0716	0.0024	0.0692	0.223
194	0.149	90	0.0700	0.0023	0.0677	0.238
211	0.142	100	0.0676	0.0023	0.0653	0.250
227	0.115	110				0.257
244	0.138	120	0.0644	0.0023	0.0621	0.263
261	0.070	130				0.267
271	0.076	140	0.0616	0.0023	0.0593	0.271
		150				0.270
		160	0.0592	0.0022	0.0570	0.271
		180	0.0579	0.0022	0.0557	0.268
		200	0.0558	0.0022	0.0536	0.264
		220	0.0549	0.0022	0.0527	0.260
		240	0.0528	0.0021	0.0507	0.256
		260	0.0510	0.0021	0.0489	0.251
		280	0.0496	0.0021	0.0475	0.248
		300	0.0485	0.0021	0.0464	0.245

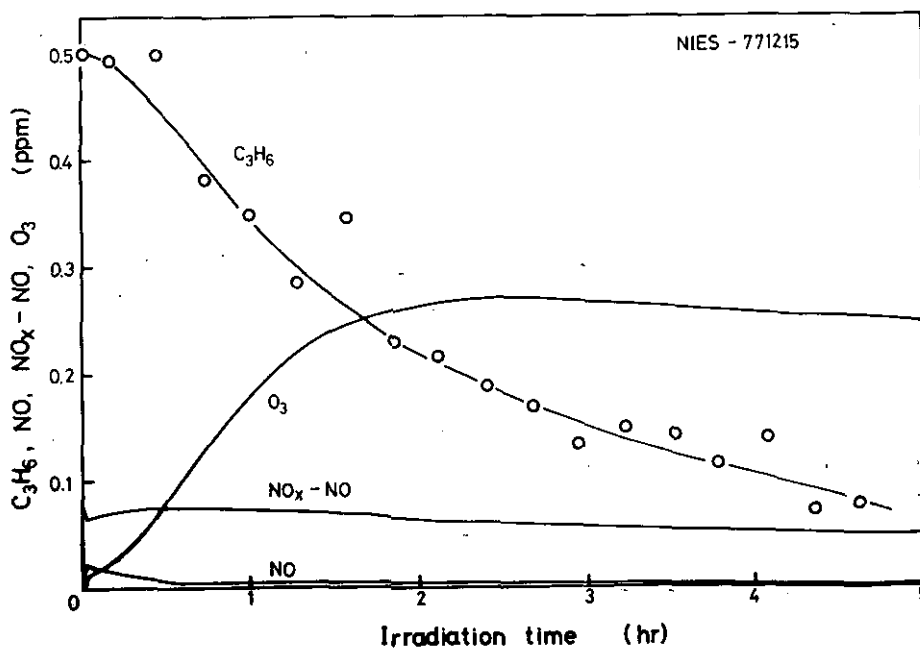


Table II-5 (Run 27, NIES-771216)  $C_3H_6-NO_x$ -dry air system,  $k_1 = 0.130 \text{ min}^{-1}$ .

time (min)	$C_3H_6$ (ppm)	time (ppm)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.500	0	0.0889	0.0068	0.0821	0.0000
10	0.483	3	0.0891	0.0202	0.0689	0.0124
26	0.477	10	0.0878	0.0130	0.0748	0.0206
42	0.477	20	0.0860	0.0083	0.0777	0.0392
58	0.419	25	0.0849	0.0064	0.0785	0.0515
73	0.371	30	0.0839	0.0053	0.0786	0.0651
89	0.337	35	0.0828	0.0043	0.0785	0.0793
106	0.300	40	0.0817	0.0037	0.0780	0.0927
123	0.266	50	0.0797	0.0030	0.0767	0.123
140	0.276	60	0.0776	0.0029	0.0747	0.148
157	0.232	70	0.0755	0.0027	0.0728	0.166
174	0.213	80	0.0740	0.0025	0.0715	0.184
191	0.168	90	0.0721	0.0024	0.0697	0.197
208	0.146	100	0.0710	0.0023	0.0687	0.207
225	0.153	110	0.0696	0.0022	0.0674	0.217
242	0.141	120	0.0681	0.0021	0.0660	0.224
259	0.137	130	0.0667	0.0021	0.0646	0.228
277	0.098	140	0.0650	0.0021	0.0629	0.230
		150	0.0643	0.0021	0.0622	0.231
		160	0.0627	0.0021	0.0606	0.234
		170	0.0623	0.0021	0.0602	0.234
		180	0.0610	0.0020	0.0590	0.232
		200	0.0591	0.0020	0.0571	0.231
		220	0.0577	0.0020	0.0557	0.227
		240	0.0560	0.0020	0.0540	0.223
		260	0.0545	0.0019	0.0526	0.219
		280	0.0537	0.0019	0.0518	0.214
		300	0.0529	0.0018	0.0511	0.210

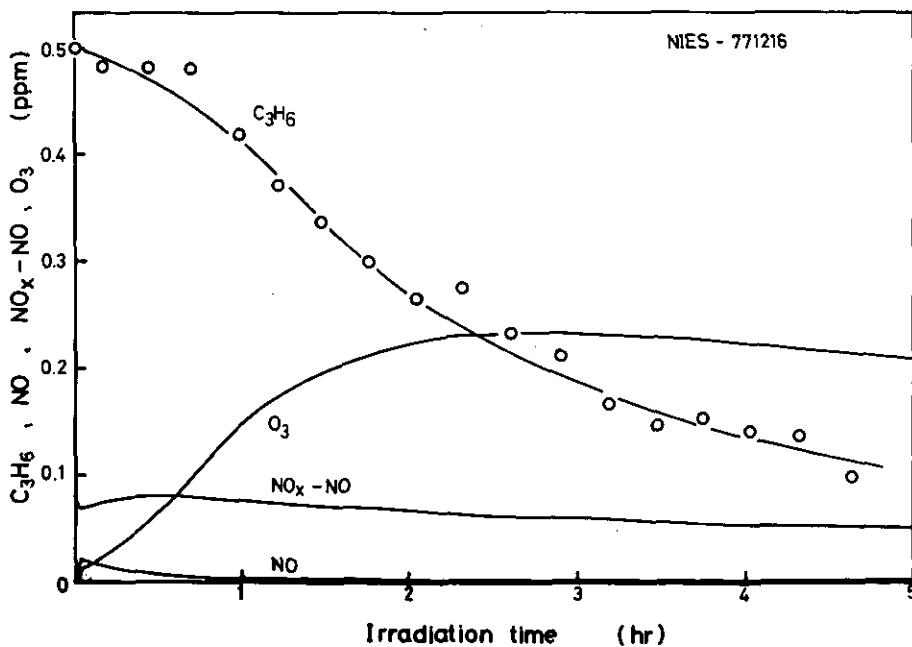


表 III 真空焼き出し型光化学スモッグチャンバーのバックグラウンド反応性実験データ。30°C  
(報文1参照；表Ⅲ-1～5はそれぞれ報文1，図9(a), (b), 10, 11(a), (b)に対応)

Table III Experimental data of the background reactivity for the evacuable and bakable photochemical smog chamber. 30°C  
(Refer to Paper 1; Table III-1~5 correspond to Figs.9 (a), (b), 10, 11 (a), (b) in Paper 1, respectively.)

Table III-1 (NIES-780313)

Dry air alone, the chamber was vacuum baked and  
ozone treated,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ .

time (hr.)	NO <sub>x</sub> (ppm)	NO (ppm)	NO <sub>x</sub> -NO (ppm)	O <sub>3</sub> (ppm)
0	0.0037	0.0025	0.0012	0.0000
1	0.0037	0.0026	0.0011	0.0003
2	0.0038	0.0023	0.0015	0.0004
3	0.0037	0.0026	0.0011	0.0006
4	0.0036	0.0023	0.0013	0.0007
5	0.0030	0.0023	0.0007	0.0007
6	0.0042	0.0023	0.0019	0.0008
7	0.0031	0.0023	0.0008	0.0008
8	0.0030	0.0023	0.0007	0.0008
9	0.0032	0.0022	0.0010	0.0009
10	0.0032	0.0023	0.0009	0.0009
11	0.0029	0.0022	0.0007	0.0010
12	0.0029	0.0023	0.0006	0.0011
13	0.0032	0.0024	0.0008	0.0011
14	0.0030	0.0025	0.0005	0.0012
15	0.0028	0.0016	0.0012	0.0012
16	0.0031	0.0035		0.0013
17	0.0031	0.0028	0.0003	0.0014
18	0.0037	0.0026	0.0011	0.0014
19	0.0036	0.0026	0.0010	0.0017
20	0.0032	0.0020	0.0012	0.0015
21	0.0038	0.0024	0.0014	0.0016
22	0.0033	0.0029	0.0004	0.0017
23	0.0034	0.0024	0.0010	0.0018
24	0.0034	0.0025	0.0009	0.0019
25	0.0033	0.0027	0.0006	0.0019
26	0.0034	0.0032	0.0002	0.0019

Table III-2 (NIES-780302)

Dry air alone, the chamber was evacuated without baking after the run of  $C_3H_6$  (2ppm)- $NO_2$  (1ppm)-dry air,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ .

time (hr)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.0042	0.0024	0.0018	0.0000
1	0.0042	0.0027	0.0015	0.0032
2	0.0041	0.0031	0.0028	0.0052
3	0.0045	0.0029	0.0016	0.0068
4	0.0052	0.0030	0.0022	0.0087
5	0.0046	0.0029	0.0017	0.0106
6	0.0049	0.0026	0.0023	0.0124
7	0.0058	0.0026	0.0032	0.0143
8	0.0055	0.0023	0.0032	0.0160
9	0.0053	0.0027	0.0026	0.0170
10	0.0054	0.0026	0.0028	0.0187
11	0.0053	0.0024	0.0029	0.0195
12	0.0042	0.0023	0.0019	0.0209
13	0.0053	0.0028	0.0025	0.0222
14	0.0053	0.0028	0.0025	0.0228
15	0.0057	0.0031	0.0026	0.0241
16	0.0057	0.0026	0.0031	0.0247
17	0.0061	0.0028	0.0033	0.0259

Table III-3 (NIES-780315)

Humidified air (R.H. = 40%) alone, the chamber was vacuum baked and ozone treated,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ .

time (hr)	$NO_x$ (ppm)	NO (ppm)	$NO_x-NO$ (ppm)	$O_3$ (ppm)
0	0.0107	0.0033	0.0074	0.0000
1	0.0105	0.0030	0.0075	0.0105
2	0.0103	0.0028	0.0075	0.0153
3	0.0100	0.0027	0.0073	0.0179
4	0.0099	0.0026	0.0073	0.0199
5	0.0098	0.0025	0.0073	0.0213
6	0.0096	0.0024	0.0072	0.0224
7	0.0092	0.0025	0.0067	0.0235
8	0.0092	0.0024	0.0068	0.0240
9	0.0091	0.0024	0.0067	0.0244
10	0.0089	0.0025	0.0064	0.0245
11	0.0089	0.0024	0.0065	0.0244
12	0.0089	0.0024	0.0065	0.0241
13	0.0088	0.0023	0.0065	0.0243
14	0.0087	0.0022	0.0065	0.0240
15	0.0086	0.0023	0.0063	0.0240

Table III-4 (NIES-780223)

NO<sub>2</sub>-dry air system, the chamber was vacuum baked  
and ozone treated,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ .

time (hr)	NO <sub>x</sub> (ppm)	NO (ppm)	NO <sub>x</sub> -NO (ppm)	O <sub>3</sub> (ppm)
0.00	0.0868	0.0035	0.0833	0.0000
0.05	0.0862	0.0231	0.0631	0.0218
0.5	0.0849	0.0231	0.0618	0.0223
1.0	0.0829	0.0229	0.0600	0.0218
1.5	0.0810	0.0227	0.0583	0.0214
2.0	0.0790	0.0226	0.0564	0.0208
2.5	0.0778	0.0221	0.0557	0.0203
3.0	0.0763	0.0224	0.0539	0.0195
3.5	0.0749	0.0225	0.0524	0.0196
4.0	0.0736	0.0228	0.0508	0.0190
4.5	0.0722	0.0226	0.0496	0.0186
5.0	0.0707	0.0226	0.0481	0.0180
5.5	0.0694	0.0224	0.0470	0.0177
6.0	0.0679	0.0224	0.0455	0.0172

Table III-5 (NIES-780120)

NO<sub>2</sub>-humidified air (R.H. = 40%) system, the chamber  
was vacuum baked and ozone treated,  $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$ .

time (hr)	NO <sub>x</sub> (ppm)	NO (ppm)	NO <sub>x</sub> -NO (ppm)	O <sub>3</sub> (ppm)
0.00	0.0810	0.0050	0.0760	0.0000
0.05	0.0792	0.0216	0.0576	0.0210
0.5	0.0723	0.0204	0.0519	0.0202
1.0	0.0650	0.0182	0.0468	0.0208
2.0	0.0555	0.0139	0.0416	0.0244
3.0	0.0474	0.0111	0.0363	0.0290
4.0	0.0390	0.0087	0.0303	0.0348
5.0	0.0328	0.0064	0.0264	0.0412
6.0	0.0273	0.0046	0.0227	0.0484
7.0	0.0221	0.0037	0.0184	0.0605
8.0	0.0180	0.0028	0.0152	0.0683
9.0	0.0154	0.0025	0.0129	0.0735
10.0				0.0752
11.0				0.0737
12.0				0.0708
13.0				0.0667
14.0				0.0619
15.0	0.0090	0.0021	0.0069	0.0577



国立公害研究所特別研究成果報告

- 第1号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として。(1977)  
第2号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究  
——昭和51/52年度 研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- 第3号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of  
the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)  
第4号 スモッグチャンバーによる炭化水素——窒素酸化物系光化学反応の研究  
——昭和52年度中間報告。(1978)

RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 4

国立公害研究所研究報告第4号

(R-4-78)

---

昭和53年8月31日発行

編集・発行 国立公害研究所  
茨城県筑波郡谷田部町大字館野

---

印刷 株式会社 イセブ印刷  
茨城県筑波郡筑波町北条31

Published by the National Institute for Environmental Studies

Tsukuba, Yatabe, Ibaraki 300-21, Japan.

August, 1978