

# オゾン (O<sub>3</sub>) 濃度の簡易測定

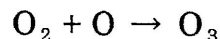
生産工学技術系 齋藤 浩

## 1 緒言

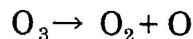
成層圏におけるオゾン層は、地球に降り注ぐ紫外線の量を減少させる役割を果たしているが、近年、大気に放出されたフロンによるオゾン層の破壊により、地上における紫外線の量が急速に増加している。この現象は欧米諸国を中心に重大な社会問題に発展し、その対策として世界的規模におけるフロン放出の削減が必要不可欠になっている。しかし、地上におけるオゾンの役割については、あまり関心が持たれていない。

オゾン (O<sub>3</sub>) は、強力な酸化作用があり、除菌、消臭等による空気や水の浄化作用があるが、除菌、消臭の際に有機化合物と反応してトリハロメタン等を生成する塩素のような人体を害する有害物質の副生はない。

オゾンは酸素の同素体で、主に紫外線、放電、電気分解などの外部エネルギーにより生成する。中でも紫外線は成層圏におけるオゾンの発生要因としてよく知られている。その生成機構の一例として、外部エネルギーにより酸素分子 (O<sub>2</sub>) が酸素原子 (O) に解離し、その酸素原子が別の酸素分子と結合することにより、次式にしたがってオゾンの生成する機構が提案されている。



他方、地上では常温下において、オゾンは次式により酸素分子と酸素原子に分解する。



これらの式による平衡反応が、宇宙より紫外線の降り注ぐ成層圏においてつねに成り立っていれば、成層圏におけるオゾン濃度は一定値を保持することができる。

ところで、人為的なオゾンの生成方法としては、通常、放電現象が利用されている。この方法は、紫外線を利用する方法に比べてエネルギー密度が高いため、短時間で高濃度のオゾンを発生させることができる。

ところが、オゾンには様々な利用価値がある反面、その強力な酸化作用がさまざまな障害をもたらすことがある。たとえば、人体に及ぼす影響としては、表 I に示したように呼吸器系障害による咳、胸痛、頭痛の発生が挙げられ、気管支炎、肺水腫などを引き起こすことが知られている。

表 I オゾンの暴露による人体への影響

濃度 (ppm)	作用
0.01~0.02	多少の臭気を覚える (やがて馴れる)。
0.1	明らかな臭気があり、鼻や喉に刺激を感じず。
0.2~0.5	3~6時間暴露で視覚を低下する。
0.5	明らかに上部気道に刺激を感じず。
1~2	2時間暴露で頭痛・胸部痛・上部気道の渇きと咳が起こり、暴露を繰り返せば慢性中毒にかかる。
5~10	脈拍増加・体痛・麻痺症状が現れ、暴露が続けば肺水腫を招く。
15~20	小動物は2週間以内に死亡する。
50	人間は1時間で生命危険となる。

また、オゾンは、金などを除くさまざまな金属を酸化する性質を持っており、とくにアルミニウム、亜鉛、真鍮に対しては強い酸化作用を示す。鉄に対してもオゾンによる酸化を防ぐには特殊な処理を行う必要がある。

さらに、有機化合物 (ゴム製品など) に対しても非常に酸化作用が強く、高濃度オゾン雰囲気中においては短時間で腐食される。これらは建物等の構造物に対してダメージを与えることを示唆している。

そこで、本研究では、除菌、脱臭効果を目的として放電現象を利用した市販の空気清浄器を用い、それより発生するオゾン濃度を、簡易でしかも正確に測定する方法について検討した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

#### ① 吸収液：中性りん酸塩緩衝 KI 水溶液

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  13.61g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  35.85g および KI 10.0g を脱イオン水に溶解して 800ml とし、10% NaOH 水溶液または 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液を加えて pH を 6.8~7.2 に調整し、脱イオン水を加えて吸収液 1,000ml を調製した。

#### ② 標準溶液

約 0.05M のよう素水溶液 10.0ml を取り、HCl 10.5ml を加え、でんぷんを指示薬として 0.05M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液 (力価 F) で滴定する。この滴定量を Xml とする。0.05M のよう素水溶液  $89.3/(X/F)$  ml をとり、水を加えて 1,000ml とし、さらに吸収液で 100 倍に希釈して標準溶液を調製した。

### 2.2 装置

オゾンの発生は空気清浄器 (共立電器産業社製、KO-108 型) を用いた。オゾン捕集用密閉容器 (容積：100l) はアクリル板製である。

装置の概略を図1に示す。Aは空気清浄器、Bは吸収ビン、Cはオゾン捕集用密閉容器、Kは恒温槽、Pはエア・ポンプであり、これらはビニル管で接続されている。また、Mはオゾンの濃度を測定するために用いた吸光光度計である。

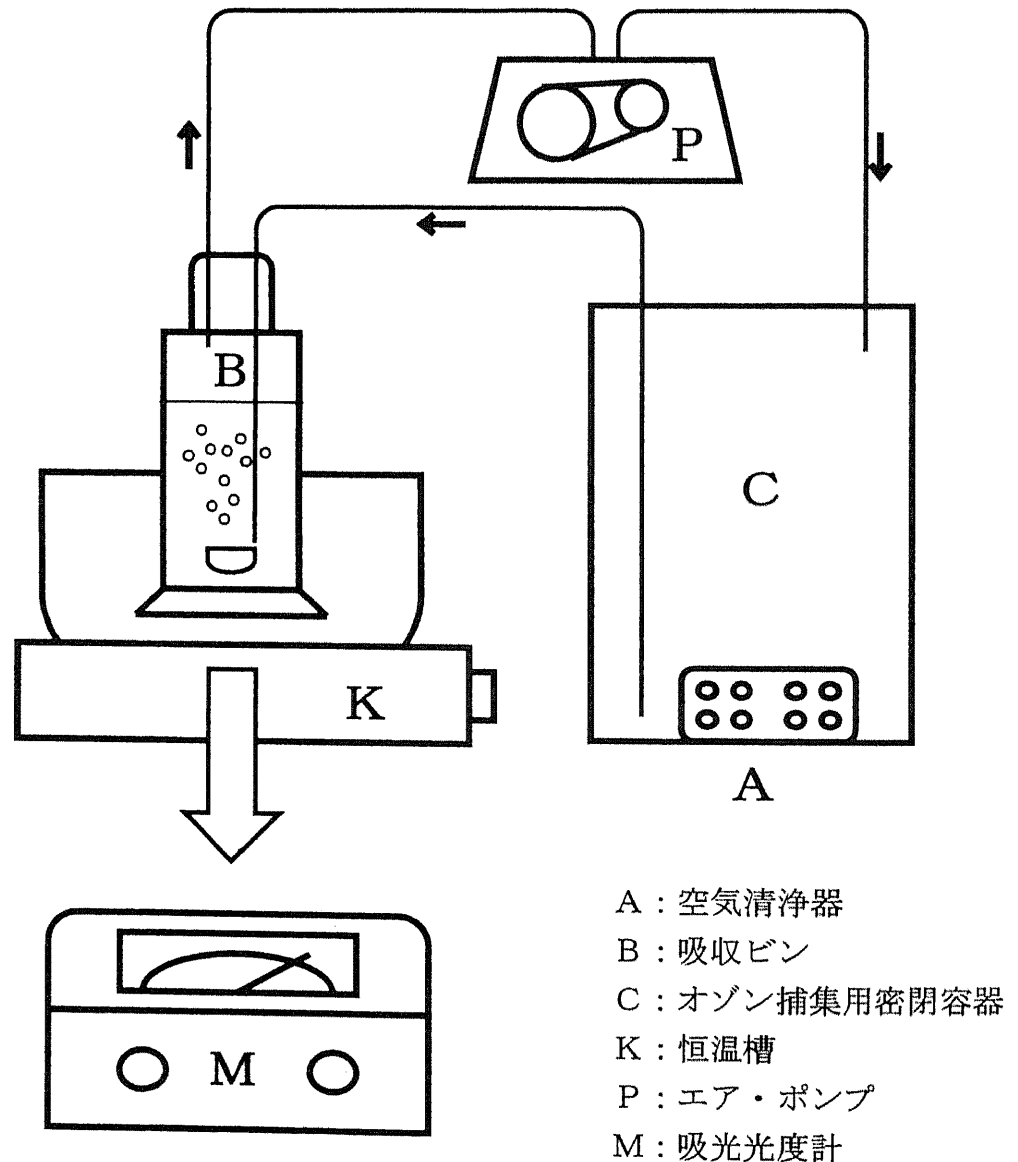


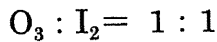
図1 オゾン濃度測定装置

### 2.3 方法

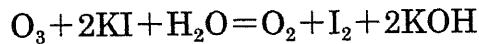
オゾンの濃度測定法にはヨウ素法、紫外線吸収法、発色（脱色）法などが上げられるが、今回は低濃度での分析が可能なヨウ素法、中でも吸光光度法を用

いて行った。この測定法の原理は中性 KI 水溶液からオゾンによって遊離した  $I_3^-$  の吸光度を測定して定量する方法で、環境大気の測定に用いられている。

ヨウ素とオゾンの関係は

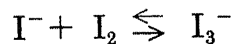


であり、吸収液にオゾンを吹き込むと



の反応式にしたがって  $I_2$  が生成する。

なお、 $I_2$  は水にはわずかに溶解、KI 水溶液では次式により  $I_3^-$  として溶解、352nm で極大吸収を示す。



この反応の平衡は温度が高いと左にずれるので吸収液の液温は 20℃前後で一定させた。

オゾン濃度の評価は次のように行なった。通気前、開始直後、0.5 時間間隔で採取したオゾン通気試料および標準溶液をそれぞれ 10ml 採取し、吸光度計にて吸光度を測定した。なお、通気試料は測定後吸収ビンに戻した。0.5 時間当たりの吸光度の増加分を求め、以下の式より 0.5 時間において増加したオゾン濃度 (ppm) を算出した。

$$C = \frac{A \times v}{A_s \times V \times \frac{273}{273 + \theta}}$$

V : 通気空気量(l)

v : 吸収液量(ml)

A : 0.5 時間当たりの吸光度の増加分

$A_s$  : 標準液吸光度

$\theta$  : 収集液温度(°C)

C :  $O_3$  濃度(ppm)

### 3 結果、考察

まず、吸光度のオゾン発生時間依存性を図 2 に示す。図より、実験時間内においては、吸光度はつねに増大しており、オゾン捕集用密閉容器内のオゾン濃度が増大していることがわかる。また、曲線の勾配、すなわち吸光度の増加率は、オゾン発生時間に対応して増大し、約 4 時間経過後、破線で示した勾配でほぼ一定値を示した。このことは、オゾン捕集用密閉容器内およびオゾン濃度測定系におけるオゾン濃度がほぼ均一になるのに約 4 時間を要することを示唆している。

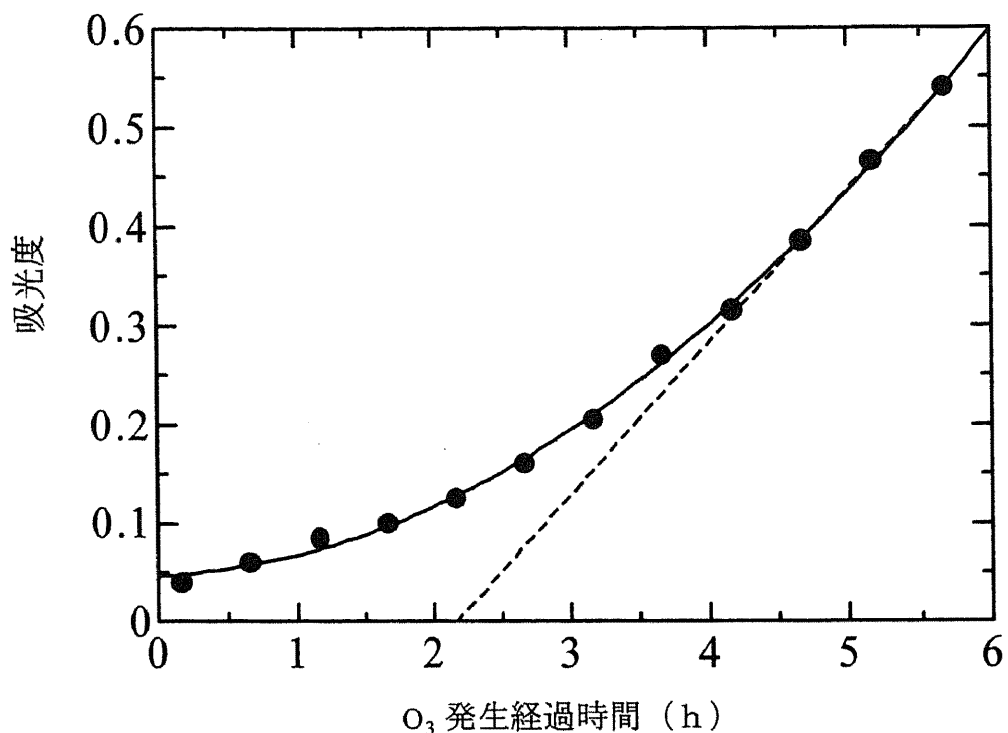


図2 O<sub>3</sub>発生経過時間における吸光度

つぎに、0.5時間当たりの吸光度の増加分より単位時間当たりにおけるオゾン濃度のオゾン発生時間依存性を算出した結果を図3に示す。図より、単位時間当たりにおけるオゾン濃度は、オゾン発生時間が4.5時間までは直線的に増大し、その後ほぼ一定値を示すことがわかる。この結果から、単位時間当たりにおけるオゾン濃度は一定であること、およびオゾン捕集用密閉容器内およびオゾン濃度測定系が細いビニル管で連結されているために、それらにおけるオゾン濃度の均一化に4.5時間を要したものと推定される。

そこで、今後、オゾン捕集用密閉容器内のオゾン濃度を短時間で正確に測定するために、オゾン捕集用密閉容器内の空気の攪拌およびオゾン濃度測定系におけるビニル管の長さを必要最小限に短縮する等の改良ののち引き続き実験を行なうとともに、空気清浄器の運転を停止し後の、オゾン濃度の減衰の過程を追跡し、室温下におけるオゾンの分解反応も追究した結果を含め報告する。

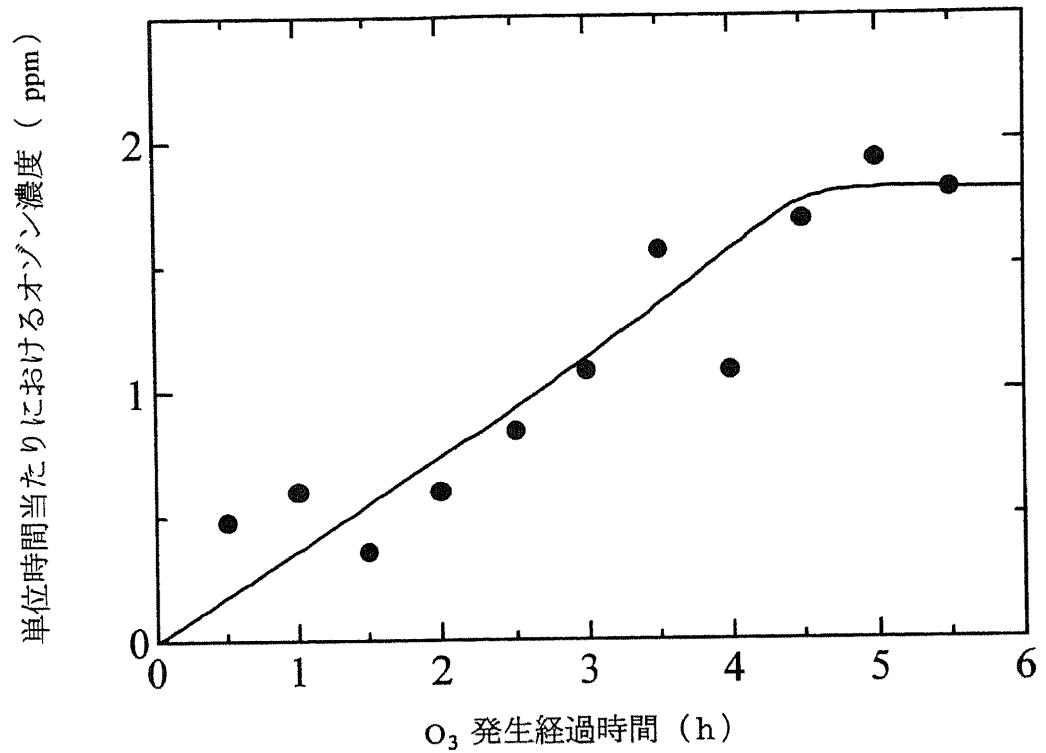


図3 O<sub>3</sub>発生経過時間における濃度の変化

#### 謝辞

本研究は、新潟大学工学部機能材料工学科、太田雅壽助教授の適切なお指導により行われたものであり、ここに深く謝意を表します。

#### 参考文献

杉光 英俊 「オゾンの基礎と応用」 光琳 (1996).