

R-9-79

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53年度 中間報告 —

Smog chamber studies on photochemical reactions
of hydrocarbon-nitrogen oxides system
Progress report in 1978

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

国立公害研究所研究報告 第9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53年度 中間報告 —

正 誤 表

頁	行	誤	正
7	上から3行	(1076)	(1976)
8	上から6行	奥田 <u>伸明</u>	奥田 <u>典夫</u>
8	上から15行	研究発表 <u>会</u>	研究発表 <u>会</u>
15	表2	PAC	PAN
30	下から2行	行く方 <u>行</u>	行く方 <u>方</u>
31	上から1行	prpo-	prop-
37	上から2行	Porapark	Porapack
62	下から13行	オ <u>ゾ</u> ン量	オ <u>ゾ</u> ン量
72	上から5行	(C ₃ H ₀) ₀	(C ₃ H ₆) ₀
88	上から2行	Sterm-	Stern-
95	下から2行	番二高調波	第二高調波
99	上から2行	長波 <u>長</u>	長波 <u>長</u>

序

昭和52年度に国立公害研究所ではスモッグチャンバーを建設した。この装置を用いて大気中に起こる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究を昭和52年度から特別研究として3か年計画で行っている。

スモッグチャンバーの設計、それに関係のある測定方法等については前回の報告(国立公害研究所研究報告第4号)にまとめておいたが、今回は昭和53年度の研究成果をまとめて発表する。

本報告書には6編の報文を集録してあるが、最初の2編は反応生成物の分析に関するもので、続く2編は光化学反応性に関するもので、最後の2編は中間体ラジカルに関する研究である。

特にこの中でオゾン生成の研究は前報告書にも含まれているが、生成オゾンの最高濃度に関するわれわれの見いだした法則が湿度の高い空気系においてもそのまま成立することを示している。

光化学反応はその反応機構が極めて複雑で理論的にも、実験的にも、今後さらに精力的に研究をする必要がある。実際の大気中における光化学反応をすべて理解するまでには、なお多くの努力の蓄積を必要とされようが、ひとまず1年間の研究成果をまとめて中間報告の形で印刷する次第である。

わが国においては大型のスモッグチャンバーも数少なく、この方面の研究者も決して多くはないが、以下の研究成果が光化学スモッグに対するわれわれの知識を多少でも深めることができるならば甚だ幸とするところである。

1979年8月

国立公害研究所副所長

近藤次郎

目 次

序 (近藤 次郎)

I 研究成果の概要と意義 (奥田典夫)	1
---------------------	---

II 報 文

1. 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応生成物に関する研究	9
秋元 肇・坂東 博・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・奥田典夫	
2. 新しい光化学二次汚染物質, プロピレングリコール1,2-ジナイトレート (PGDN), およびニトロキシパーオキシプロピルナイトレート (NPPN) の実験室的検出とその生成機構	29
坂東 博・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・緒方隆之・手塚敬裕・奥田典夫・秋元 肇	
3. プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応におけるプロピレンの減衰速度とOHラジカル濃度の推定	47
秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫	
4. プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系光酸化反応におけるオゾン生成の研究	61
酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫	
5. 光イオン化質量分析計による炭化水素の酸化反応に関する研究	75
鷲田伸明	
6. CH ₃ Oラジカルのレーザーけい光法による検出	93
井上 元・秋元 肇・奥田典夫	

資 料

表 I. プロピレン-窒素酸化物-空気系における光酸化反応生成物に関する実験データ (報文1参照)	103
表 II. プロピレン-窒素酸化物-空気系における [O ₃] _{max} の湿度依存性に関する実験データ (報文4参照)	109
表 III. プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系における [O ₃] _{max} の [C ₃ H ₆] ₀ , [NO _x] ₀ に対する依存性の実験データ (報文4参照)	121

CONTENTS

Preface

J. KONDO

I. Outline and Significance of the Studies	1
M. OKUDA	

II. Papers

1. Photooxidation of the Propylene-Nitrogen Oxides-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry	9
H. AKIMOTO, H. BANDOW, F. SAKAMAKI, G. INOUE, M. HOSHINO and M. OKUDA	
2. Detection and Formation Mechanism of New Photochemical Secondary Pollutants, Propylene Glycol 1, 2-Dinitrate (PGDN) and Nitroxyperoxypropyl Nitrate (NPPN)	29
H. BANDOW, M. HOSHINO, G. INOUE, F. SAKAMAKI, T. OGATA, T. TEZUKA, M. OKUDA and H. AKIMOTO	
3. Decay Rate of Propylene and Estimation of OH Radical Concentration in the Photooxidation of Propylene-Nitrogen Oxides-Dry Air System	47
H. AKIMOTO, F. SAKAMAKI, G. INOUE and M. OKUDA	
4. Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxides-Humidified Air System	61
F. SAKAMAKI, H. AKIMOTO and M. OKUDA	
5. Studies on the Oxidation of Hydrocarbons by the Photoionization Mass Spectrometer	75
N. WASHIDA	
6. Detection of CH_3O Radical by Laser Fluorescence Method	93
G. INOUE, H. AKIMOTO and M. OKUDA	

Data

Table I. Experimental Data on the Photooxidation Products in the Propylene-Nitrogen Oxides Air System	103
Table II. Experimental Data of the Dependence of $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ on Humidity in the Propylene-Nitrogen Oxides-Air System	109
Table III. Experimental Data of the Dependence of $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ on $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ and $[\text{NO}_x]_0$ in the Propylene-Nitrogen Oxides-Humidified Air System	121

研究 成 果 の 概 要 と 意 義

奥 田 典 夫 (大 気 環 境 部)

1. はじめに

光化学大気汚染は研究が進むにつれて、それが特殊な大気汚染ではなく、極めて一般的な現象であることが認識されるようになった。この認識は光化学大気汚染に対処するために極めて重要である。太陽光の照射下では大気中の汚染物質は紫外線を吸収して多種多様の光化学反応を起している。その際、環境大気中では酸素が関与して、種々の酸化性汚染質が生成する。ここ数年間、問題になっているように、光化学大気汚染は対流圏だけでなく、成層圏でも発生している。最近、明らかにされた光化学大気汚染にはSO₂の光酸化反応による硫酸塩エアロゾル（浮遊粉塵の一種）の生成がある。米国では、この研究のために年間30億円もの研究費を投入している。

光化学スモッグは昭和53年から再び被害が増加し、本年もすでに埼玉県で発生している。原因物質であるNO_xの環境濃度が横ばい状態であり、炭化水素の規制が緒についたばかりで、これらの原因物質の規制が成功するまでは光化学大気汚染の被害はさけられないだろう。

特に、最近、エネルギー資源の転換にせまられ、石炭の再使用が問題になり始めている。エネルギー問題に対応するために、より能率的なオキシダント規制方法の開発、SO₂の環境濃度が再び増加した際の対策が緊急に要求される。

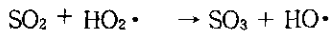
これらの光化学大気汚染の将来課題に対して、本研究部では環境大気濃度のような低濃度の汚染質によって生ずる光化学大気汚染の化学反応をシミュレートする光化学スモッグチャンバーを開発し、それをを用いた特別研究によって2年間の実験成果を蓄積した。その中にはオキシダント規制戦略にとって重要な多くの知見が含まれている。例えば、種々の大気環境下の光化学オキシダントの生成速度、新しく発見された光化学反応生成物などである。本報告書では昭和53年度における成果の一部を取りまとめた。本年度は新たに光化学スモッグのスモッグ状態を研究するためのエアロゾルチャンバーを建設中であり、現在のガス状光化学汚染質のためのスモッグチャンバーと協力して光化学大気汚染全般を研究する体制が出来上がる予定である。

2. 光化学大気汚染とその研究の現況

(1) 硫酸塩、硝酸塩エアロゾルの発生

最近認められるようになった新しい光化学大気汚染として、SO₂の光酸化反応による硫酸塩エア

ロゾルの生成がある。この光化学反応は NO の光酸化反応と同様に、NO_x-炭化水素-空気系の光酸化反応によって生じた酸素原子や過酸化ラジカル (HO₂・, RO₂・) が SO₂ と反応して SO₃ を生成する^{1), 2)}。



この SO₃ が水滴中で硫酸ミストとなり、またアンモニアと反応して硫酸アンモニウムのエアロゾルとなる。このような知見によって、酸性雨も光化学大気汚染の一つとして考察する必要が生じてきた。

最近、米国の EPA は硫酸ミストおよび硫酸塩エアロゾルの生体影響の研究を勢力的に行っている³⁾。また日米光化学大気汚染専門家会議の議題の一つになっている⁴⁾。

(2) 重症被害について

光化学スモッグの重症被害の原因を解明しようとする努力は種々行われているが、近年、重症被害は殆んど発生しないためにその原因を追求することは非常に困難である。原因解明の方向として、既知の有毒物質が特定の気象条件下で重症被害を引き起こしたという考え方に基づいて気象条件を検討する方向と未知の有毒物質に原因を求めて、光化学汚染質の分析に一層の努力をする方向がある。前者にはシアン説、硫酸ミスト説などがあり、後者にはガスクロによる環境大気分析に関する多くの研究が含まれる。本研究でもスモッグチャンバーを用いて未知物質の発見に努力を続けており、確認された物質の毒性テストは環境生理部において行われている⁵⁾。

(3) 情 況

光化学大気汚染の被害は発生源の付近よりも田園地域に多発するようになってきている。昨年度の統計によれば、埼玉県被害が顕著である。また発生源の少ない長野県でオキシダントが比較的高濃度となっている。

このような光化学大気汚染の地域的な発生源については、特別研究のサブテーマとして、昭和54年8月に行われたフィールド調査に基づく汚染解析の報告の中で論じられている^{6, 7)}。

3. オキシダント規制戦略の変遷

オキシダントの濃度と原因物質の濃度との相関関係については多くの研究があるが、その定量的関係は現在なお明らかでない。

原因物質の濃度からオキシダントの生成量を予測するために、拡散方程式中に反応項を含めた方程式をコンピューターによって数値解析する方法が行われているが、発生源のデータが不十分であったりして、定量的な予測をするだけの精度をえるに至っていない。米国の EPA でも4種のモデルを St. Louis 市でテストしているが、まだいずれも実用化していない⁸⁾。

そのため、オキシダント最高値曲線（米国では Appendix J 曲線と呼ばれる）を用いて、炭化水素の規制値が決定されたが、この方法は都市域には適用されても、田園地域には適用できないことが明らかになってきた。また NO_x 濃度の影響を無視しているので、 NO_x と炭化水素の両者を考慮した EKMA 法が新たに注目され、米国ではこの方法による規制が試みられ⁹⁾、OECD でも問題になっている。我国でもオキシダント最高値曲線よりも正確な予測法を開発する必要がある。

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、その両者の現象の研究だけでなく、両者が同時に起こる際の相互作用の研究を行わなければならない。両者を別々に研究することは、従来数多く行われており、例えば大気拡散現象については SO_2 の濃度予測の研究が、光化学スモッグについてはスモッグチャンバーによる生成反応の研究が行われてきた。

しかしながら、大気乱流中の化学反応については、最近、研究が開始されたばかりで、まだ方法論が確立されていない。この分野は排煙中の NO と環境大気中のオゾンの反応や都市ブルーム中の SO_2 の硫酸塩への変換反応によって注目され、新たにブルーム化学 (plume chemistry) と呼ばれるようになった¹⁰⁾。本研究部においても大気環境計画研究室の経常研究の一つとして、風洞を用いた NO と O_3 の化学反応の研究を取り上げている。これに対応して、フィールドにおけるこの種の化学反応の研究が必要となるだろう。

昭和52年度の間接報告で述べたように、光化学大気汚染の研究プロジェクトは以上の新たな問題を考慮して、次のように構成される。

- (1) 現象の解析—環境大気中の現象についてフィールド調査を行い、その化学的側面と気象学的側面を分離する。
- (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な閉じた系の中や風洞のような大気乱流中において反応条件を正確に設定して、実験的に生成反応をシミュレートする。
- (3) 理論的シミュレーション
 - (i) スモッグチャンバー実験は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) 上記の反応モデルに大気乱流、光強度のふらつきのような気象要素の影響を考慮する。
 - (iii) 反応モデルと拡散モデルを組み合わせ、実際の環境大気中の光化学大気汚染を理論的にシミュレートする。
 - (iv) 理論的シミュレーションの結果とフィールド調査の結果を比較し、その不一致の原因を研究しながら、両者が一致するようなモデルをつくる。これによって初めて汚染予測が可能になる。

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、したが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五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-窒素酸化物系の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

光化学大気汚染のフィールド調査（分担課題5）は主として大気環境計画研究室、エアロゾル研究班、大気物理研究室の研究者によって構成された研究グループによって53年度から開始された。その他の分担課題は大気化学研究室によって研究された。

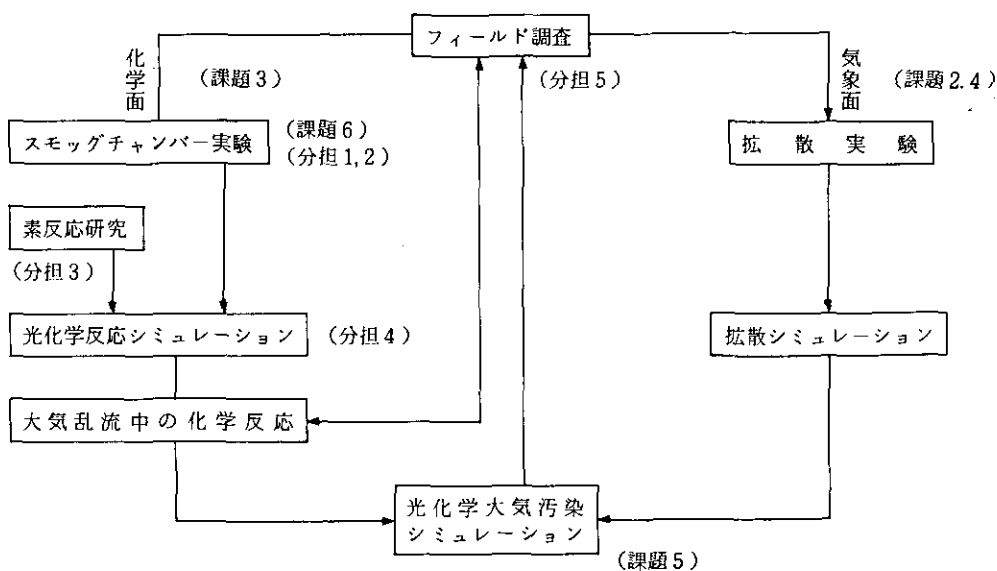


図1 研究プロジェクトの構成
 課題はEPA環境科学研究所の課題
 分担は本研究プロジェクトの分担課題

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する光化学反応の機構を明らかにし、生成した各種の汚染質（オゾン、NO₂、PAN、アルデヒド、ギ

酸、硝酸、硝酸塩など)の生成条件を定量的に把握して、光化学大気汚染の規制戦略の方法論を確立することである。

本報告では53年度に行われた研究のうち、本スモッグチャンバーの特徴であるフーリエ変換赤外分光器の長所を有効に用いた研究2報(分担課題1)、光化学大気汚染の陰の主役である遊離ラジカル(酸素原子、OHラジカル、CH₃Oラジカルなど)の反応および検出に関する報告3報(分担課題3)、前報告集に引きつづきオゾン生成能に対する湿度の影響に関する研究1報(分担課題2)を取り上げた。化学反応モデルの研究について若干の学会報告が行われているが、今回は省いた。

(1) フーリエ変換赤外分光器(FTIR)による環境大気の研究

この種の研究は米国EPAの環境科学研究所のHanst博士によって始められた。7m長のスモッグチャンバー内に8枚の反射鏡をセットすることによって500mの長光路赤外分光器がつくられ、10ppb以下の検出感度で多くの大気汚染質を測定することが可能となった¹¹⁾。同博士はカリフォルニア州パサデナ市の実際の環境大気の測定にも成功した¹²⁾。現在、カリフォルニア大学リバーサイド分校には光路4kmの赤外分光器が動いている¹³⁾。

本スモッグチャンバーに内蔵するFTIRは新しく設計された8枚の多重反射鏡が用いられただけでなく、高温、高真空のチャンバーにセットするために多くの工夫がなされた。反射鏡は3トンのセメント製の光学台上にベローズを用いることによってチャンバー本体とは独立にセットされており、チャンバー本体の変形の影響を受けないように画期的な設計が行われている(第1報)。分光器と反射鏡はBlock社からの輸入品であるが、このようなチャンバーの製作に成功したことは日本の技術水準の高さを示すものである。

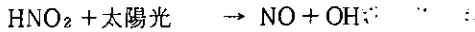
この赤外線分光器を用いることによって初めて光化学スモッグ生成過程におけるアルデヒド類、硝酸、ギ酸などの二次汚染質の化学的挙動を明かにすることができた(報文1)。また新しい光化学二次汚染質、プロピレングリコール1,2ジナイトレート(PGDN)およびニトロキシパーオキシプロピルナイトレート(NPPN)をスモッグチャンバー内で発見することができた(報文2)。これらの物質は労働衛生上、有毒であることがわかっているので、両者が実際の環境大気中に存在するかどうか今後、検証する必要がある。

(2) 遊離ラジカルの反応

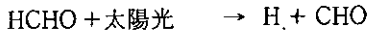
光化学大気汚染の反応機構モデルは1970年代の後半になって大きく変化した^{1, 14)}。従来、光化学大気汚染の開始反応はNO₂が太陽光を吸収して酸素原子を生成する反応



であると考えられていたが、最近、化学反応のシミュレーションの研究から、この反応だけでは説明しきれなくなってきた。むしろ環境大気中の亜硝酸の光分解



もしくはアルデヒドの光分解



によって生じた OH ラジカルや HO₂ ラジカルが大気中の炭化水素と速く反応して酸素を含んだ有機物の遊離ラジカル、例えば CH₃O ラジカルなどを生成すると考えられるようになった。

現在、大気汚染に関与する遊離ラジカルの研究は次の方向に進んでいる。

- (i) 大気中に ppt 程度の低濃度で存在するラジカルの検出法を開発する。
- (ii) 遊離ラジカルと他の汚染質との反応について、反応の速さ、反応生成物、反応機構を解明して、大気汚染における遊離ラジカルの役割を明かにする。

本特別研究では室内実験で CH₃O ラジカルをレーザーけい光法で検出することに成功した（報文 6）。この方法が実際の環境大気中のラジカルの検出に適用できるかどうか、他の汚染物質による消光作用の研究が必要である。

ラジカルと汚染物質の化学反応に関して、酸素原子と種々の炭化水素との反応の速さが光イオン化質量分析計を用いて決定された（報文 5）。このような反応速度論の基礎データは光化学大気汚染の予測モデルをつくるために不可欠であるが、これまで我が国の研究者による実測値は極めて微々たるものである。今後、この分野の研究は我が国でも強力に行う必要がある。

最近、光化学大気汚染に関与する最も重要な遊離ラジカルと認められるようになった OH ラジカルについて、スモッグチャンバー実験の速度論的解析から環境大気中の濃度が推定された（報文 3）。これは環境大気中の濃度を実測する際に重要な参考データである。それとともに、OH ラジカルの光化学反応中の挙動についても重要な知見がえられた。

(3) 炭化水素の光化学反応性

炭化水素の光化学反応性の測定法は種々あるが、主としてオゾンの生成能を尺度としてはかられている。本研究においても種々の NO_x、炭化水素の初期濃度条件下でオゾン濃度の最大値が測定された。52年度報告において炭化水素 / NO_x 比の特定の範囲内でオゾン濃度の最高値が NO_x 濃度の平方根に比例することを見出したが、53年度の研究によって湿気を含んだ空気中でも同様の関係が成立することを確認した（報文 4）。湿気を含む空気を取扱えるようになったので、スモッグチャンバー実験はさらに現実的な光化学大気汚染のシミュレーションを行えるようになった。

最後に、これらの研究成果をあげるために、スモッグチャンバーのスムーズな運転管理に協力頂いた技術部に対して、厚くお礼申し上げたい。

参 考 文 献

- 1) Calvert, J.G., McQuigg, R.D., Int. J. Chem. Kinet., 7, 113 (1975).
- 2) Sander, S.P., Seinfeld, J.H., Environ. Sci. Technol., 10, 1115 (1976).
- 3) Office of Research and Development, U.S.E.P.A., EPA-600/8-77-004 (1977).
- 4) 第4回日米光化学大気汚染専門家会議, 講演要旨, ホノルル (1978).
- 5) 国立公害研究所研究報告, 第5号 (1978).
- 6) 奥田典夫・小川 靖・若松伸司・村野健太郎・鶴田治雄・五井邦宏・油本幸夫・紀本岳志, 第20回大気汚染学会講演要旨 (1979).
- 7) 国立公害研究所研究報告, 発表予定 (1979).
- 8) Seinfeld, J.H., EPA-600/3-77-118 (1977).
- 9) Dodge, M.C., EPA-600/3-77-048 (1977); Trijonis, J., Hunsaker, D., EPA-600/3-78-019 (1978).
- 10) 例えば, Davis, D.D., Klauber, G., Int. J. Chem. Kinet., Symp., 1, 543 (1975); Wilson, W.E., Atmos. Environ., 12, 537 (1978).
- 11) Hanst, P.L., Appl. Opt., 17, 1360 (1978); Hanst, P.L., Adv. Environ. Sci. Technol., Pitts, J.N., Metcalf, R.L., Eds., Wiley, New York, 1971, p.91.
- 12) Hanst, P.L., Wilson, W.E., Patterson, R.K., Gay, B.W. Jr., Chaney, L.W., Burton, C.S., EPA-650/4-75-006 (1975).
- 13) Pitts, J.N., Finlayson-Pitts, B.J. and Winer, A.M., Environ. Sci. Technol. 11, 568 (1977).
- 14) 例えば, Heicklen, J., "Atmospheric Chemistry" Academic Press, New York, 1976.

研究発表*

(講演)

- 1) 秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・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(3), プロピレン- NO_x 系における O_3 生成量の初期濃度および光量依存性, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 2) 酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・坂東 博・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(4), プロピレン- NO_x 系における湿度の影響, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 3) 星野幹雄・緒形隆之・秋元 肇・奥田典夫: プロピレンと N_2O_5 の気相反応における反応生成物, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 4) 井上 元・星野幹雄・酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫: プロピレン- NO_x 系光化学反応における硝酸エステルの生成, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 5) 高木博夫・鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: $\text{NO}-\text{H}_2\text{O}$ -空気系でのシグロアルカンの光酸化反応, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 6) 鷺田伸明: プロパンおよびプロピルラジカルの酸化反応, 大気汚染学会第19回大会, 札幌. (53.9)
- 7) 秋元 肇: 光化学スモッグチャンバーによる大気中有機化合物の反応に関する研究, 日本地球化学会年会, 函館. (53.10)
- 8) 坂東 博・井上 元・酒巻史郎・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内での $\text{C}_3\text{H}_6-\text{NO}_x$ -空気系の光酸化反応生成物, 光化学討論会, 京都. (53.11)
- 9) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: $\text{H}+\text{NO}+\text{M}$ の反応系での HNO 分子, 光化学討論会, 京都. (53.11)
- 10) 井上 元・中田嘉夫・白井義春・秋元 肇・奥田典夫: N_2O_4 の光分解に伴う NO_2 の発光, 光化学討論会, 京都. (53.11)
- 11) 高木博夫・鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫: $\text{NO}-\text{H}_2\text{O}$ -空気系でのオルト, メタ, パラキシレンの光酸化, 光化学討論会, 京都. (53.11)

* 関連論文を含む

- 12) 秋元 肇・坂東 博・奥田典夫：フーリエ変換赤外分光によるプロピレンとオゾンの気相反応の研究。高速反応討論会，大阪。（53.12）
- 13) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫： $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ の反応速度の決定。高速反応討論会，大阪。（53.12）
- 14) 鷺田伸明・秋元 肇・奥田典夫： O ， H ， N ， NO と O_3 の反応で一重項酸素分子は生成するの。高速反応討論会，大阪。（53.12）
- 15) 井上 元・奥田伸明：Photofragment spectroscopy 装置の作製とその性能。高速反応討論会，大阪。（53.12）
- 16) Bandow, H., H. Akimoto, F. Sakamaki and M. Okuda: Products and Mechanism of the Reaction of N_2O_5 with Olefins in the Gas Phase. The ACS/CSJ Chemical Congress: 1979, Honolulu, April 1979.
- 17) Washida N., H. Akimoto and M. Okuda: Reaction of Methyl Radicals with Ozone. The ACS/CSJ Chemical Congress: 1979, Honolulu, April 1979.
- 18) Yamazaki, H., and H. Akimoto: An Analytical Treatment of Photochemical Smog Reactions: Time Dependence of Reactants and Products. The ACS/CSJ Chemical Congress: 1979, Honolulu, April 1979.
- 19) 秋元 肇：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の研究で光化学スモッグについて何がわかったか。国立公害研究所研究発表，筑波。（54.5）
(印刷)
- 1) N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda, "Formation of Singlet State Molecular Oxygen in the Reaction of $\text{H} + \text{O}_2$," 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_2 ," Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2215 (1978).
- 5) H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda and N. Washida, "Reaction Mechanism of the Photooxidation of the Toluene- NO_2 - O_2 - N_2 System in the Gas Phase," Bull. Chem. Soc. Jpn., **51** 2496 (1978).
- 6) N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda, "HNO Formed in the $\text{H} + \text{NO} + \text{M}$ Reaction System," J. Phys. Chem. **82**, 2293 (1978).
- 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. **13**, 53 (1979).
- 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，赤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，大気汚染学会誌，**13**, 266 (1978).
- 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," Environ. Sci. Technol., **13**, 471 (1979).
- 10) M. Hoshino, T. Ogata, H. Akimoto, G. Inoue and M. Okuda, "Gas Phase Reaction of N_2O_5 with Propylene," Chem. Lett., **1978**, 1367.
- 11) H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, H. Bandow and M. Okuda, "Formation of Propylene Glycol 1, 2-Dinitrate in the Photooxidation of a Propylene-Nitrogen Oxides-Air System," J. Environ. Sci. Health, **A13**, 677 (1978).
- 12) G. Inoue, Y. Nakata, Y. Usui, H. Akimoto and M. Okuda, "Emission of NO_2^* Formed in the Photodissociation of N_2O_4 ," J. Chem. Phys., **70**, 3689 (1979).
- 13) G. Inoue, H. Akimoto and M. Okuda, "Laser Induced Fluorescence Spectra of CH_3O ," Chem. Phys. Lett., **63**, 213 (1979).

II - 1

長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン
—窒素酸化物—空気系光酸化反応生成物に関する研究

Photooxidation of the Propylene-Nitrogen Oxides-Air System Studied
by Long-path Fourier Transform Infrared Spectrometry

秋元 肇¹・坂東 博¹・酒巻史郎¹・
井上 元¹・星野幹雄^{1,2}・奥田典夫¹

Hajime AKIMOTO¹, Hiroshi BANDOW¹, Fumio SAKAMAKI¹,
Gen INOUE¹, Mikio HOSHINO^{1,2} and Michio OKUDA¹

要 旨

真空排気型光化学スモッグチャンバーを用いて、NO_x存在下でのC₃H₆の光酸化反応を、乾燥空気(H₂O < 1 ppm)および加湿空気(R. H. ≒ 40%, 30°C)中で研究した。生成物の定量分析は、主として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光度計を用いて行われ、C₃H₆、NO、NO₂、O₃、HCHO、CH₃OHO、HCOOH、CO、CO₂、PAN、PGDN (1,2-propanediol dinitrate)、HNO₃およびN₂O₅の濃度が照射時間の関数として決定された。本研究により空気を加湿することによって、HCOOHの生成量が顕著に増加することが認められ、またプロピレンのNO₃ラジカルによる消費反応の重要性が指摘された。さらにNO減少量および、アルデヒド生成量のプロピレン減少量に対する化学量論的關係、炭素原子、窒素原子についての物質収支について議論が行われた。

Abstract

The photooxidation of C₃H₆ in the presence of NO_x has been studied in dry (H₂O < 1 ppm) and humid air (R.H. ≒ 40%) at 30°C, using an evacuable photochemical smog chamber. Quantitative analysis of products was made in situ by a long-path Fourier transform infrared spectrometer. The concentrations for C₃H₆,

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
2. 現住所：理化学研究所 〒351 埼玉県和光市広沢2-1
Present address: The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama, 35T

NO, NO₂, O₃, HCHO, CH₃CHO, HCOOH, CO, CO₂, PAN, PGDN (1,2-propanediol dinitrate), HNO₃ and N₂O₅ were determined as a function of irradiation time. Addition of H₂O vapor was found to increase the yield of HCOOH markedly. The importance of the NO₃ radical reaction in the reaction system was discussed. Stoichiometric factors of NO oxidation and aldehyde formation as well as carbon balance and nitrogen balance are also discussed.

はじめに

プロピレン-NO_x-空気系の光酸化反応は、光化学大気汚染のモデル反応として重要であり、計算機シミュレーションによる反応のモデル化も最もしばしばこの反応系に対して試みられている¹⁻⁵⁾。最近、光化学大気汚染に関与する重要な素反応の速度定数が精度よく求められるようになり、それらを用いた反応モデルの開発が行われるようになってきたが、これに伴ってスモッグチャンバー実験のデータもまた従来より精度の高いものが要求されてきている。計算機シミュレーションの妥当性は、そのようなスモッグチャンバーデータとの比較によってのみ検証され得るものだからである。

スモッグチャンバーによるプロピレンの光酸化反応は既に数多く研究されている⁶⁻¹⁰⁾が、オキシダント(オゾン)、PAN, NO₂ 以外の生成物についての定量的研究は極くわずかし報告されていない。生成物の全分析を試みた研究例としてはAltshullerら⁷⁾の報告があり、生成物としてHCHO, CH₃CHO, PAN, CH₃ONO₂およびCOが定量されている。これら以外の生成物としては、SpicerとMiller⁸⁾によるHNO₃, Spicerら⁹⁾によるHCOOHなどが報告されている。

本研究では真空排気型スモッグチャンバーを用いたプロピレン-NO_x-空気系の光酸化反応の生成物について報告する。定量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光度計(LP-FTIR)を用いて行われ、Altshullerら⁷⁾によって報告された生成物の他にHCOOH, CO₂, PGDN (1,2-propanediol dinitrate, 慣用名 propylene glycol 1,2-dinitrate), HNO₃ および N₂O₅ が同時に定量された。

実 験

本実験で使用された真空排気型光化学スモッグチャンバーの詳細については既に報告した^{10,11)}。本研究では生成物の同定および定量には主としてスモッグチャンバー組み込みのLP-FTIR (Block Engineering社-日本分光機)が用いられた。多重反射鏡はHanst¹²⁾による8枚鏡より成り、鏡間距離1.7 m, 全光路数130, 全光路長221.5 mである。赤外吸収スペクトルは分解能1 cm⁻¹, 積算回数512回で約20分ごとに測定された。1回の測定に要する時間は約17分であるので、得られたスペクトル、およびこれから算出された濃度は17分間の平均値である。

吸収スペクトルから濃度を算出するのに必要な吸光係数は、NO, NO₂, CO, CO₂, HCHO, CH₃CHO, HCOOH および PGDN について当研究室で測定された。吸光係数の測定にあたっては

40mの長光路赤外セル（石英製，内径12cm，長さ約100cm，容積11ℓ）を用い，FTIRの光路をスモッグチャンバー組み込みの多重反射鏡から40mセルの多重反射鏡へ切り換えた。測定にあたってはまずそれぞれの気体の圧力を一定体積内でMKSバラトロン圧力計を用いて測定した後，精製空気でフラッシュしながら40mセルに導入し，セル内の濃度を0.1-10ppm，全圧を1気圧に調製した。同一気体について数点の異なった濃度で吸収スペクトルを測定し，濃度に対する吸光度（absorbance）のプロットの傾きから吸光係数を算出した。このようにして測定された吸光係数の一覧を表1に掲げる。CO，CO₂については，吸光係数は吸光度と共に変化するので図1に示した曲線を用いて濃度を算出した。PAN，HNO₃，N₂O₅については文献値を使用した。本研究で用いられた測定波数および吸光係数を表1に同時に掲げた。また実際の吸収スペクトルからの吸

表1 本研究で用いられた赤外吸光係数と得られた濃度に対する誤差の見積り
Table 1. Infrared Absorptivities Employed and Estimated Errors in Concentration Determined in This Study

Compound	Measurement Wavenumber (cm ⁻¹)	Absorptivity ^(a) (x10 ⁻⁴ ppm ⁻¹ m ⁻¹)	References	Notes ^(b)	Estimated Error ^(c) in Concentration (±ppm)
NO	1876(Q)	0.821 ± 0.012	this work		0.03
NO ₂	1603	11.7 ± 0.6	this work		0.002
CO	2177(R(8))	see Fig. 1a ^(d)	this work	peak to valley	0.007
CO ₂	2362	see Fig. 1b ^(d)	this work		0.01
HCHO	2780	1.86 ± 0.06	this work	peak to valley	0.06
CH ₃ CHO	2706	0.468 ± 0.006	this work	(e)	0.1
HCOOH	1105	9.21 ± 0.31	this work	peak to valley	0.01
HNO ₃	1326	10.5	(f)	peak to Q-R valley	0.01
N ₂ O ₅	1245	17	Hanst(12)	(g)	0.005
PAN	1160	13.9	Stephens(13)	(g)	0.01
PGDN	1280	26.6 ± 2.5	this work		0.01

- (a) Spectral Resolution 1 cm⁻¹, Base 10, 30°C. Given uncertainties are 2σ of scattered error only. Errors caused by adsorption on walls are not included.
- (b) Peak to base line unless otherwise noted.
- (c) Errors estimated from base line noise and absorbance reading only ($\Delta C = \Delta A / a\ell$). Errors caused by uncertainty in base line due to overlap of absorption, and uncertainty in absorptivity are not included. Errors associated with the concentration of NO determined by chemiluminescent analyzer is estimated to be ±0.001 ppm.
- (d) Absorptivity changes with absorbance.
- (e) Peak to sloped base line connecting between a valley at 2720 cm⁻¹ and an envelope at 2670 cm⁻¹. Absorptivity for peak to base line is $1.11 \pm 0.01 \times 10^{-4}$ ppm⁻¹ m⁻¹ at 2706 cm⁻¹.
- (f) Integrated absorption intensity for 1275 ~ 1350 cm⁻¹ given by Goldman et al.(14) was allocated to observed spectrum at 1 cm⁻¹ resolution.
- (g) Values given in the literature were used without correction for difference in resolution since these bands are broad.

光度の読み取り方法については本研究で用いられた方法を図2に示した。

プロピレンとPANについてはそれぞれFID, ECD付のガスクロマトグラフによっても分析を行った。プロピレンはOV-1 2% / Shimalite 80-100メッシュのステンレスカラム (2 m × 3 mm 径), 100°C, サンプリグ量 5 μ l, PANはPEG 400 5% / chromosorb AW 80-100メッシュ, テフロンカラム (30 cm × 3 mm 径), 室温, サンプリグ量 1 μ lの条件で分析を行った。硝酸メチルはPANの分析時に同時に検出されたが, 生成量はPANの数%以下であったので定量は行わなかった。O₃, NO, NO_xの濃度は市販の化学発光法連続測定器を用いて行った。これら分析機器の較正法については以前に報告した通りである^{10,16)}。

本実験に使用した精製空気中のH₂OおよびCO₂濃度はそれぞれ1ppm以下であり, 必要に応じて改めて加湿を行った。実験は全てチャンバー壁面30°Cで行った。また実験に用いられた光量はk₁値で0.27 μ in⁻¹である。

結果

生成物の同定 図3にはC₃H₆ (3.05ppm) - NO (1.48ppm) - 乾燥空気混合物を257分光照射した時のFTIRスペクトル (反応物添加前の試料空気に対する比スペクトル)を示す。このような

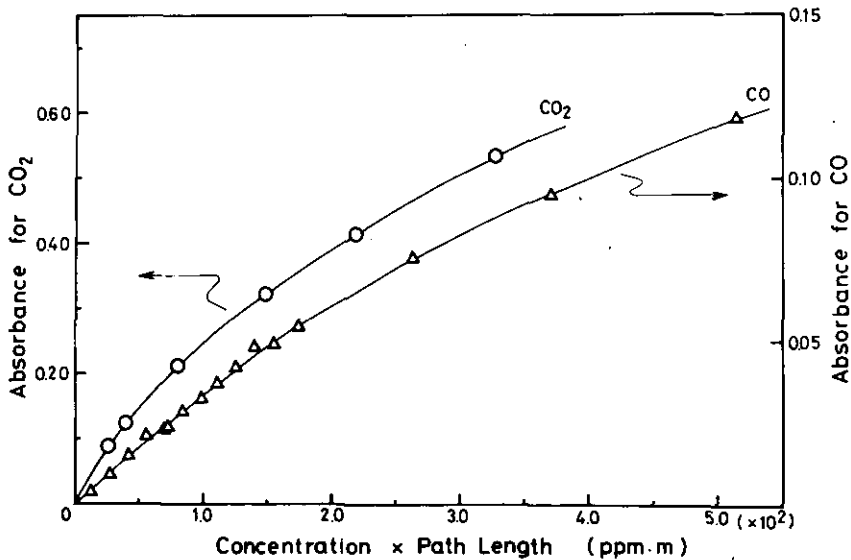


図1 CO (2177 cm^{-1}), CO₂ (2362 cm^{-1}) に対する absorbance 対 (Concentration x Length) のプロット。分解能 1 cm^{-1} , 1 気圧 (空気), 30°C。

Fig. 1 Absorbance vs. (Concentration x Path Length) for CO (2,177 cm^{-1}) and CO₂ (2,362 cm^{-1}). Spectral resolution 1 cm^{-1} , 1 atm, 30°C.

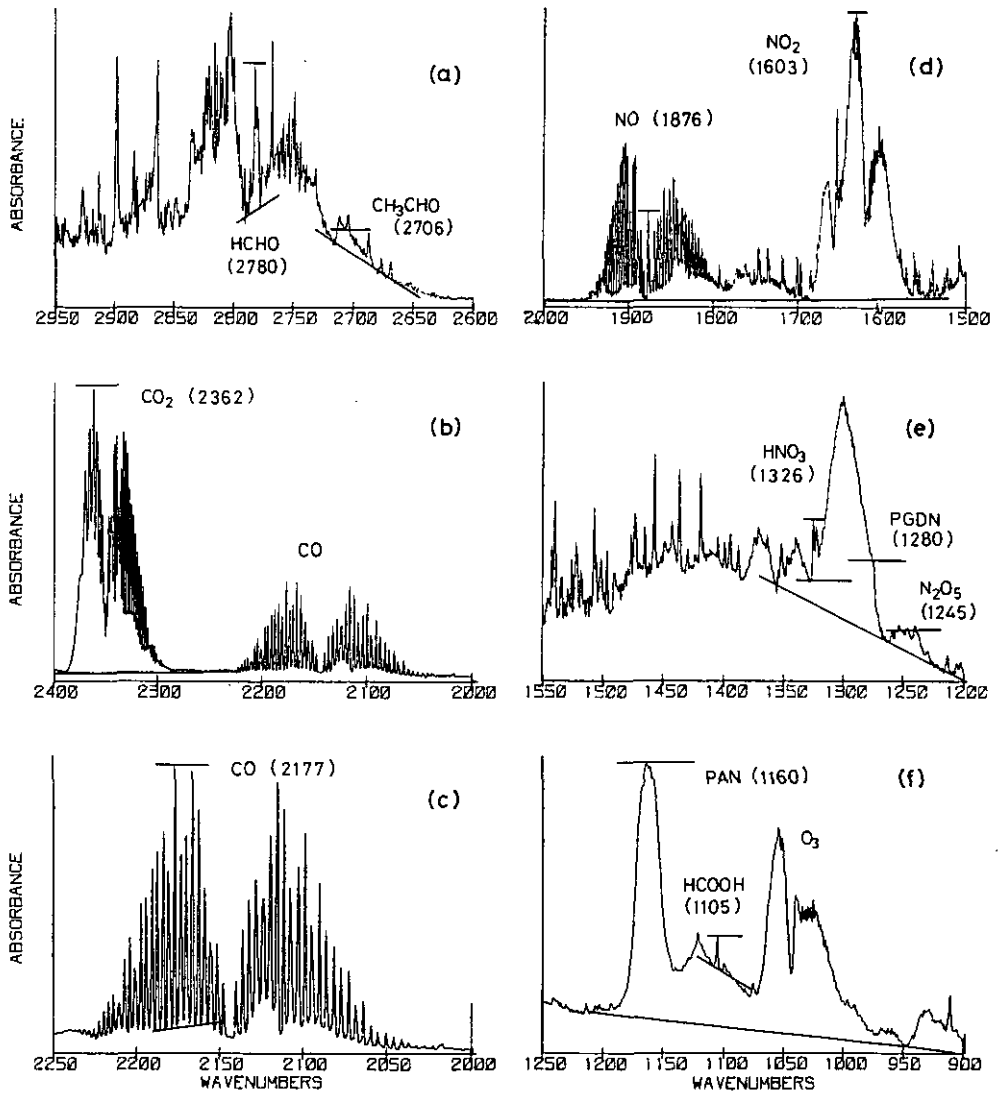


図2 本研究における赤外吸収スペクトルからの吸光度の読み取り方法
 Fig. 2 Absorbance readings of IR spectra employed in this study

IR 吸収スペクトルから同定された反応物および生成物は C_3H_6 , NO, NO_2 , O_3 , HCHO, CH_3CHO , CO, CO_2 , CH_2CO , HCOOH, PAN, PGDN, N_2O_5 および HNO_3 であった。 N_2O_5 の同定は 1245 cm^{-1} の赤外吸収ピークに基づくが、後に述べるようにこのピークの時間に対する挙動は N_2O_5 に対して期待される挙動とよく一致している PGDN の同定については既に報告した¹⁷⁾ が、本報告書の報文 2 においても詳しく述べられる。

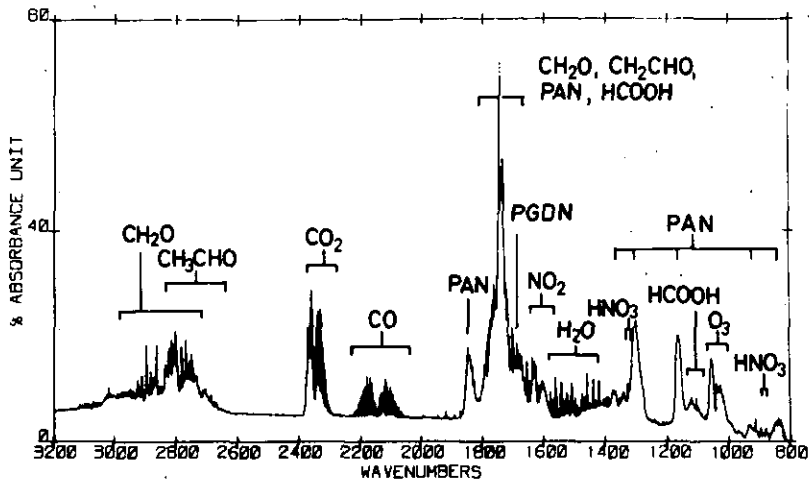


図3 C_3H_6 (3.05 ppm) - NO (1.48 ppm) - NO_2 (0.02 ppm) - 乾燥空気系照射実験における生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトル。分解能, 1 cm^{-1} 積算回数 512 回 照射時間 257 分 $k_1 = 0.27\text{ min}^{-1}$ 。

Fig. 3 Product spectrum in the photooxidation of C_3H_6 (3.05 ppm) - NO (1.48 ppm) - NO_2 (0.02 ppm) - dry air system. Resolution, 1 cm^{-1} , number of scans 512. Irradiation time, 257 min; $k_1 = 0.27\text{ min}^{-1}$.

C_3H_6 - NO_x - 空気系における CH_2CO および $HCOOH$ の生成についてはそれぞれ Pitts ら¹⁸⁾ および Spicer ら⁹⁾ によって FTIR を用いた実験により報告されている。また HNO_3 の生成は Spicer と Miller⁸⁾ により電量法による同定が報告されているが, Spicer ら⁹⁾ および本研究によりこの反応系において HNO_3 がガス状生成物として生成していることが赤外吸収により確認された。

図3にもみられるように, $HCOOH$ の吸収ピークに重なって $1090 - 1150\text{ cm}^{-1}$ 領域に未同定の物質によるピークが存在することがわかった。この吸収は O_3 , $cis-2-C_4H_8$, $HCHO$ の暗反応での生成が Niki ら¹⁹⁾ により報告されているオゾンナイドに基づくものではないかと思われる。赤外吸収により同定された以上の化合物の他に微量の硝酸メチルが ECD-GC により検出されたが, この結果は Altshuller ら⁷⁾ の結果とよく一致している。

生成物濃度 本研究においては C_3H_6 , NO_x 初期濃度をそれぞれほぼ 3.0 ppm , 1.5 ppm と一定にし, C_3H_6 - NO - 乾燥空気, C_3H_6 - NO - 加湿空気, C_3H_6 - NO_2 - 乾燥空気, C_3H_6 - NO_2 - 加湿空気の四つの反応系についての光照射実験を行った。これら四つの実験における初期濃度条件および O_3 , $HCHO$, CH_3CHO , PAN, PGDN, N_2O_5 , HNO_3 の最大生成濃度を表2に示した。 1326 cm^{-1} における HNO_3 の吸収は H_2O の存在によって妨害を受け, また 896 cm^{-1} の吸収ピークは S/N 比が悪かったので, 本研究では加湿系については HNO_3 の定量は行なわなかった。

図4にはいくつかの照射時間に対応する C_3H_6 - NO - 乾燥空気系 (Run 1) の生成物スペクト

表2 $C_3H_6-NO_x$ -空気系光酸化反応における反応物の初期濃度と生成物の最大生成濃度

Table 2. Initial Concentrations of Reactants and Maximum Yields of Products in the Photooxidation of the $C_3H_6-NO_x$ -Air System

Run	Initial Concentration (ppm)					Maximum Yield (ppm)						
	C_3H_6	NO_x	NO	NO_2	$H_2O^{(a)}$	O_3	HCHO	CH_3CHO	PAC	PGDN	N_2O_5	HNO_3
1	3.02	1.500	1.477	0.023	<1	1.20	1.75	1.30	0.75	0.10	0.03	0.23
2	3.04	1.403	1.358	0.045	1.7×10^4	1.04	1.82	1.32	0.64	0.11	0.05	n.d. ^(b)
3	3.06	1.583	0.016	1.567	<1	1.30	1.92	1.18	0.76	0.10	0.06	0.19
4	3.01	1.516	0.012	1.504	1.7×10^4	1.15	1.82	1.32	0.59	0.09	0.04	n.d. ^(b)

(a) R.H. \approx 40% at 30°C.

(b) Not determined due to H_2O interference.

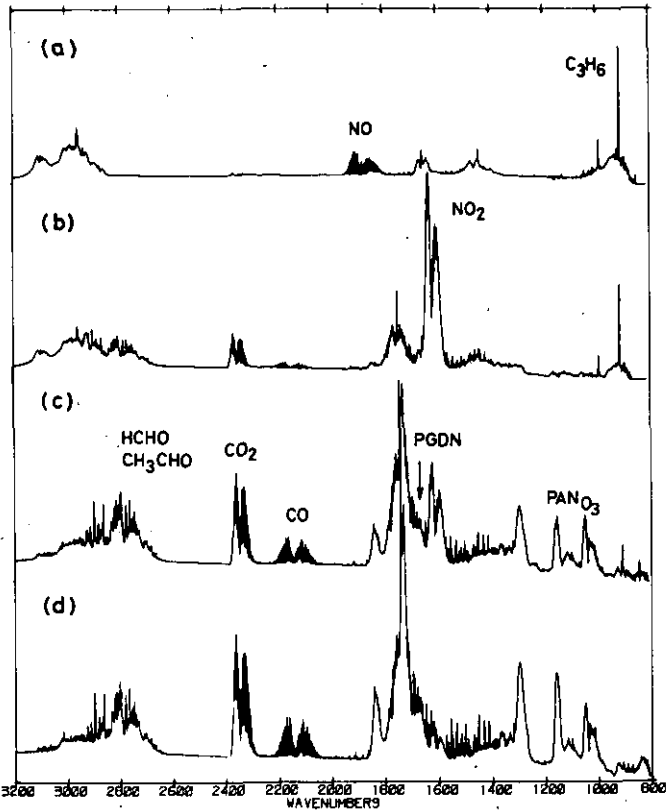


図4 C_3H_6-NO -乾燥空気系 (Run 1)における各照射時間ごとのフーリエ変換赤外吸収スペクトル。(a)光照射前, (b)136分, (c)189分, (d)240分。

Fig. 4 Fourier transform infrared spectra in the photooxidation of C_3H_6-NO -dry air system (Run 1). (a) before irradiation, (b) 136 min. (c) 189 min. (d) 240 min.

ルを示す。このようなスペクトルから図2に示した方法で、表1および図1に掲げた吸光係数を用いて各照射時間におけるそれぞれの生成物の濃度を決定した。Run 1 - 4 についての反応物および生成物の時間変化を図5~8および表3~6に示した。(よりくわしい生データは巻末の資料I参照)。これらの図表中でNO, NO_xおよびO₃の濃度は化学発光法連続測定器による値, C₃H₆の濃度はFID-GCによる値を示した。

HO₂の1603 cm⁻¹における赤外吸収ピークは加湿空気系ではH₂Oの強い吸収により妨害されてしまうので、これらの系ではNO_x- (NO + PAN + PGDN + N₂O₅)から算出される値をNO₂の推定値として図および表に示した。表3-6中のΣC₃およびΣNは、生成物中のC₃換算の炭素原子濃度の和および生成物(NO, NO₂以外)中の窒素原子濃度の和で後に議論される。

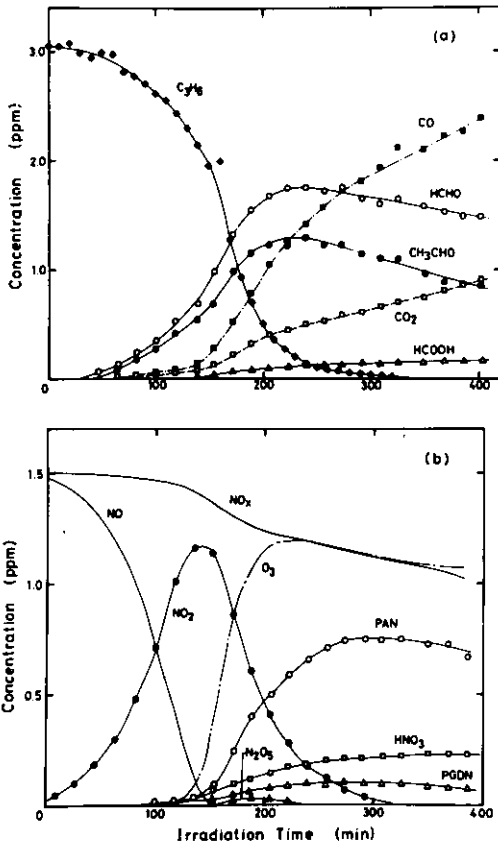


図5 C₃H₆-NO-乾燥空気系 (Run 1) に対する反応物、生成物の経時変化

Fig. 5 Concentrations of reactants and products vs. irradiation time for the C₃H₆-NO-dry air system (Run 1).

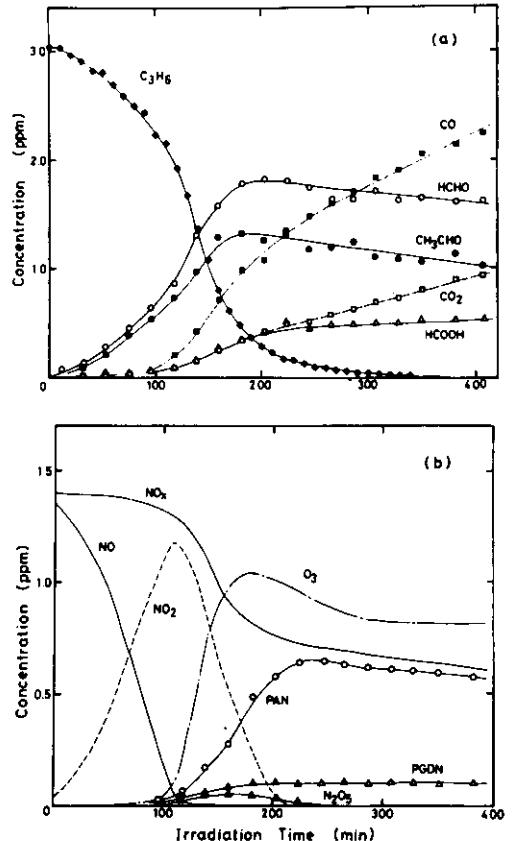


図6 C₃H₆-NO-加湿空気系 (Run 2) に対する反応物、生成物の経時変化

Fig. 6 Concentrations of reactants and products vs. irradiation time for the C₃H₆-NO-humid air system (Run 2).

表3 C₃H₆-NO-乾燥空気系の光酸化反応 (Run 1, NIES-780705)
 Table 3. Photooxidation of the C₃H₆-NO-Dry Air System (Run 1, NIES-780705)

Compound	Time (min)	Concentration (ppm)										
		0	64	100	136	154	172	189	206	240	274	309
C ₃ H ₆	3.05	2.87	2.61	2.18	1.83	1.21	0.70	0.41	0.13	0.06	0.03	0.00
NO	1.477	1.185	0.723	0.139	0.010	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
NO ₂	0.023	0.30	0.71	1.16	1.13	0.86	0.60	0.41	0.18	0.07	0.04	0.00
NO _x	1.500	0.486	1.467	1.412	1.356	1.296	1.257	1.233	1.190	1.147	1.109	1.067
O ₃	-	0.001	0.007	0.088	0.398	0.842	1.086	1.170	1.191	1.157	1.109	1.081
HCHO	-	0.13	0.35	0.69	0.97	1.32	1.55	1.68	1.75	1.75	1.60	1.58
CH ₃ CHO	-	0.08	0.26	0.54	0.68	0.98	1.15	1.22	1.30	1.22	1.10	0.97
HCOOH	-	-	-	0.013	0.032	0.062	0.088	0.097	0.122	0.131	0.134	0.149
CO	-	-	0.06	0.14	0.28	0.52	0.79	1.05	1.42	1.74	1.94	2.10
CO ₂	-	0.02	0.04	0.08	0.13	0.22	0.32	0.40	0.50	0.58	0.66	0.74
PAN	-	-	0.012	0.033	0.097	0.245	0.395	0.497	0.658	0.739	0.744	0.726
PGDN	-	-	0.008	0.024	0.026	0.042	0.058	0.078	0.097	0.103	0.093	0.078
N ₂ O ₅	-	-	-	-	0.009	0.027	0.028	0.020	-	-	-	-
HNO ₃	-	-	-	0.03	0.07	0.09	0.12	0.14	0.18	0.21	0.22	0.23
ΣC ₃	-	0.10	0.34	0.71	1.01	1.57	2.00	2.30	2.67	2.81	2.77	2.73
ΔC ₃ H ₆	0.00	0.15	0.41	0.84	1.19	1.81	2.32	2.61	2.89	-	-	-
Σ'N	-	-	0.03	0.11	0.24	0.47	0.69	0.83	1.03	1.16	1.15	1.11
Δ(NO+NO ₂)	0.00	0.02	0.07	0.201	0.36	0.62	0.90	1.09	1.32	1.43	1.46	1.50

表4 C₃H₆-NO-加湿空気系の光酸化反応 (Run 2, NIES-780707)
 Table 4. Photooxidation of the C₃H₆-NO-Humid Air System (Run 2, NIES-780707)

Compound	Time (min)	Concentration (ppm)										
		0	32	75	118	139	160	182	203	245	287	329
C ₃ H ₆	3.04	2.90	2.60	1.98	1.38	0.80	0.42	0.26	0.10	0.04	0.02	0.00
NO	1.358	1.154	0.594	0.030	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
NO ₂ (a)	0.045	(0.24)	(0.75)	(0.15)	(0.92)	(0.52)	(0.24)	(0.09)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
NO _x	1.403	1.389	1.368	1.271	1.118	0.916	0.810	0.767	0.708	0.680	0.648	0.608
O ₃	0.000	0.001	0.010	0.220	0.691	0.985	1.040	1.008	0.905	0.840	0.817	0.811
HCHO	-	0.13	0.44	0.86	1.31	1.58	1.78	1.82	1.74	1.64	1.63	1.61
CH ₃ CHO	-	0.09	0.38	0.73	0.97	1.29	1.32	1.26	1.18	1.24	1.09	1.14
HCOOH	-	0.031	0.048	0.095	0.163	0.268	0.345	0.401	0.444	0.487	0.500	0.528
CO	-	-	-	0.20	0.42	0.72	0.99	1.18	1.48	1.71	1.91	2.14
CO ₂	-	0.01	0.03	0.09	0.15	0.25	0.34	0.42	0.52	0.63	0.73	0.90
PAN	-	-	0.008	0.064	0.169	0.341	0.488	0.578	0.637	0.621	0.601	0.573
PGDN	-	-	0.023	0.024	0.051	0.080	0.095	0.099	0.095	0.095	0.097	0.094
N ₂ O ₅	-	-	-	0.025	0.044	0.050	0.044	0.035	-	-	-	-
ΣC ₃	-	0.12	0.45	0.97	1.49	2.11	2.45	2.60	2.70	2.82	2.81	2.96
ΔC ₃ H ₆	0.00	0.14	0.44	1.06	1.66	2.24	2.62	2.78	2.94	3.00	3.02	3.04

(a) Estimated from NO_x - (NO + PAN + PGDN + N₂O₅)

表5 C₃H₆-NO₂-乾燥空気系の光酸化反応 (Run 3, NIES-780704)

Table 5. Photooxidation of the C₃H₆-NO₂-Dry Air System (Run 3, NIES - 780704)

Compound	Time (min)	Concentration (ppm)										
		0	10	27	45	62	79	97	131	166	200	234
C ₃ H ₆	3.06	2.78	1.74	0.89	0.46	0.24	0.14	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00
NO	0.016	0.018	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
NO ₂	1.567	1.36	0.99	0.66	0.45	0.30	0.20	0.08	0.05	0.02	0.01	0.00
NO _x	1.583	1.500	1.356	1.278	1.228	1.184	1.152	1.098	1.054	1.002	0.963	0.925
O ₃	-	0.324	0.901	1.230	1.300	1.301	1.286	1.221	1.164	1.121	1.092	1.071
HCHO	-	0.33	1.08	1.62	1.77	1.90	1.92	1.83	1.76	1.70	1.62	1.58
CH ₃ CHO	-	0.19	0.77	1.08	1.14	1.17	1.15	1.11	1.05	0.99	0.93	0.88
HCOOH	-	-	-	0.092	0.112	0.136	0.097	0.146	0.142	0.183	0.180	0.194
CO	-	0.05	0.31	0.66	0.95	1.19	1.36	1.66	1.89	2.07	2.24	2.43
CO ₂	-	0.02	0.13	0.27	0.36	0.42	0.48	0.56	0.63	0.73	0.83	0.91
PAN	-	0.115	0.133	0.300	0.471	0.530	0.621	0.771	0.827	0.713	0.653	0.651
PGDN	-	0.012	0.040	0.065	0.083	0.095	0.086	0.101	0.087	0.089	0.083	0.076
N ₂ O ₅	-	0.011	0.057	0.047	0.033	0.021	-	-	-	-	-	-
HNO ₃	-	-	0.03	0.09	0.12	0.14	0.16	0.19	0.19	0.18	0.18	0.17
ΣC ₂	-	0.35	1.15	1.87	2.22	2.44	2.55	2.75	2.81	2.79	2.76	2.80
ΔC ₃ H ₆	0.00	0.28	1.32	2.17	2.60	2.82	2.92	3.01	3.04	3.06	3.06	3.06
Σ'N	-	0.16	0.36	0.61	0.82	0.90	0.95	1.16	1.19	1.07	1.00	0.97
Δ(NO+NO ₂)	0.00	0.21	0.56	0.90	1.13	1.28	1.38	1.50	1.53	1.56	1.57	1.58

表6 C₃H₆-NO₂-加湿空気系の光酸化反応 (Run 4, NIES-780706)

Table 6. Photooxidation of the C₃H₆-NO₂-Humid Air System (Run 4, NIES - 780706)

Compound	Time (min)	Concentration (ppm)										
		0	17	28	39	50	61	72	95	126	154	206
C ₃ H ₆	3.01	2.48	1.76	1.25	0.88	0.62	0.46	0.25	0.12	0.07	0.02	0.01
NO	0.012	0.006	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000
NO ₂ (a)	1.504	(1.23)	(0.96)	(0.68)	(0.47)	(0.34)	(0.22)	(0.10)	(0.02)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
NO _x	1.516	1.314	1.115	0.961	0.868	0.807	0.770	0.728	0.693	0.675	0.647	0.620
O ₃	-	0.582	0.912	1.093	1.144	1.133	1.101	1.022	0.904	0.838	0.779	0.763
HCHO	-	0.64	1.10	1.49	1.59	1.67	1.84	1.81	1.77	1.89	1.72	1.65
CH ₃ CHO	-	0.43	0.72	0.96	1.21	1.29	1.31	1.31	1.31	1.31	1.30	1.20
HCOOH	-	0.103	0.168	0.268	0.324	0.371	0.423	0.475	0.539	0.577	0.564	0.613
CO	-	0.12	0.31	0.51	0.68	0.80	0.98	1.18	1.39	1.64	1.84	2.01
CO ₂	-	0.02	0.06	0.13	0.23	0.29	0.34	0.45	0.57	0.79	0.81	0.95
PAN	-	0.037	0.111	0.219	0.318	0.393	0.472	0.542	0.586	0.625	0.558	0.534
PGDN	-	0.028	0.045	0.061	0.075	0.075	0.078	0.082	0.091	0.093	0.088	0.090
N ₂ O ₅	-	0.024	0.040	0.030	0.019	0.019	-	-	-	-	-	-
ΣC ₂	-	0.64	1.15	1.65	2.04	2.24	2.46	2.62	2.78	3.02	2.97	2.99
ΔC ₃ H ₆	0.00	0.53	1.25	1.76	2.13	2.39	2.55	2.76	2.89	2.94	2.99	3.00

(a) Estimated from NO_x - (NO + PAN + PGDN + N₂O₅)

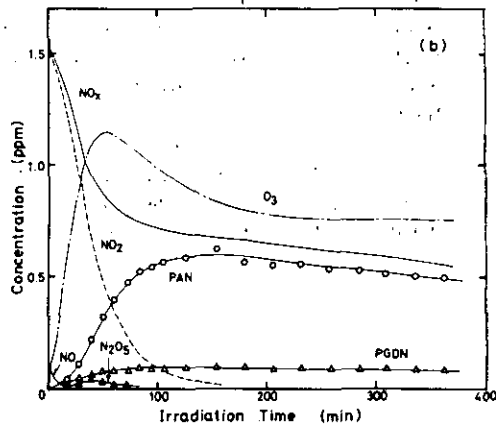
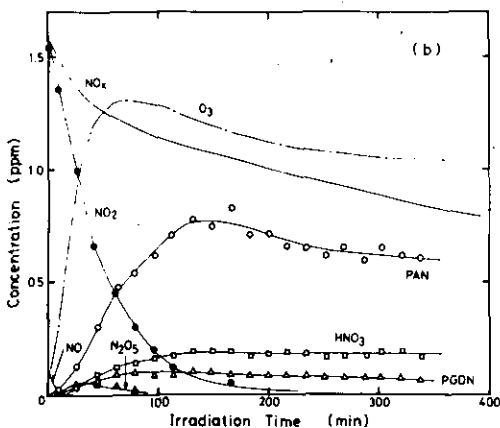
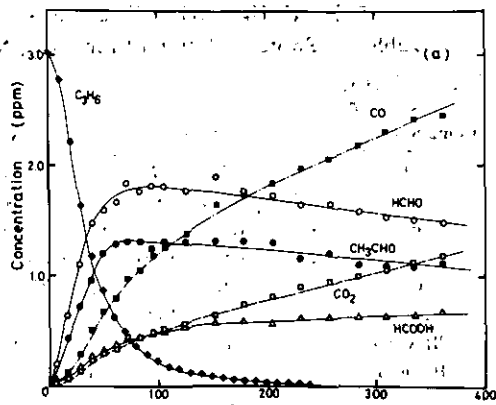
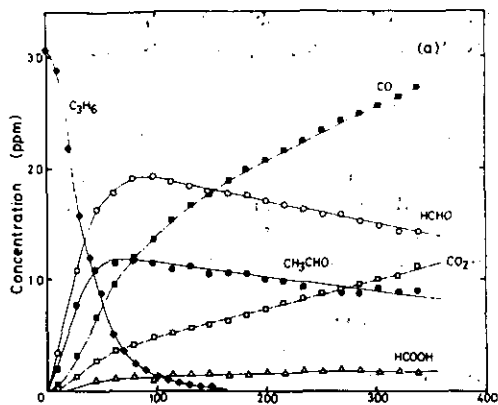


図7 C₃H₆ - NO₂ - 乾燥空気系 (Run 3) に対する反応物, 生成物の経時変化
Fig. 7 Concentrations of reactants and products vs. irradiation time for the C₃H₆ - NO₂ - dry air system (Run 3).

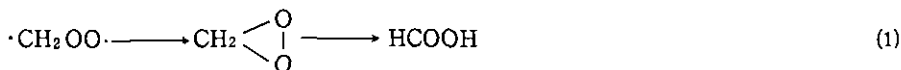
図8 C₃H₆ - NO₂ - 加湿空気系 (Run 2) に対する反応物, 生成物の経時変化
Fig. 8 Concentrations of reactants and products vs. irradiation time for the C₃H₆ - NO₂ - humid air system (Run 4).

考 察

ギ酸生成に及ぼす水蒸気の影響 一般に炭化水素 - NO_x - 空気系の光酸化反応は水蒸気存在する場合、乾燥空気系に対して反応が加速されることはよく知られており、これは通常、NO, NO₂, H₂O の暗反応により HNO₂ が生成され、その光分解反応によって OH が供給されるためと考えられている²⁻⁵)。しかし反応生成物の生成比に対する水蒸気の影響については従来報告されていない。

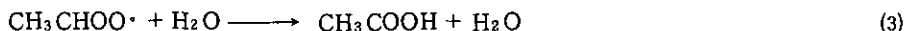
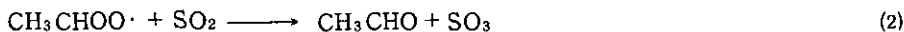
図5(a)と図6(a), 図7(a)と図8(a)を比較すると、いずれの場合にも加湿空気系では乾燥空気系に対して HCOOH の生成量が顕著に増加していることがわかる。HCOOH の生成は図の経時変化から C₃H₆ のオゾン反応で生成していることが容易に予想される。逆にオゾン-オレフィン反応にお

ける HCOOH の生成は従来よく知られており²⁰⁻²³⁾、その生成機構として中間体ビラジカル $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ の異性化反応が示唆されている²³⁻²⁵⁾。

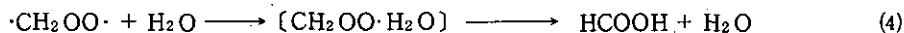


オゾン-オレフィン反応における HCOOH 生成の他の可能性としては、ある種の過酸化物の加水分解²¹⁾、ケテンの酸化反応²⁶⁾なども示唆されている。

当研究室における最近の研究結果によれば $\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{O}_3 - \text{C}_3\text{H}_6$ 系の暗反応に水蒸気を加えた場合、HCOOH の生成量が明らかに増大することが見出された²⁷⁾。したがって本研究において $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x$ - 空気系の光酸化反応について見いだされた水蒸気効果は $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{O}_3$ 反応に対する水蒸気効果であるともみなすことができる。オゾン反応における水蒸気効果については Cox と Penkett²⁸⁾ による報告があり、彼らは $\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 - \text{O}_3 - \text{SO}_2$ 系において水蒸気の影響は SO_2 の酸化を顕著に抑制することを報告している。この効果を説明するために Calvert ら²⁹⁾ は



の競争反応を提唱し、ビラジカルと H_2O 分子間のコンプレックスの存在を仮定している。本研究で見いだされた H_2O 添加による顕著な HCOOH 生成量の増大は、少なくともその一部は



のようなコンプレックス生成反応によるのではないかと考えられる。最近 HO_2 ラジカルと H_2O 分子間でコンプレックスが生成することが報告されている^{30,31)}。理論計算で求められた $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ ビラジカルの双極子モーメント、3.03 D は HO_2 ラジカルの双極子モーメント³²⁾、2.34 D よりずっと大きいので、 $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ と H_2O 分子間のコンプレックスの生成は非常に可能性の高いものと考えられる。

他方図 5-8 にみられるように HCOOH の濃度は C_3H_6 が完全に消費された後も増加し続けることが見いだされた。このことは HCOOH の少なくとも一部は、過酸化物、ケテンのようなかなり安定な生成物から、二次的に生成されていることを示唆している。水蒸気の影響はそのような中間生成物の加水分解、酸化反応などを加速する可能性があり、実際室温におけるオゾナイドの分解は水蒸気の影響で加速されることが最近、当研究室で見いだされている²⁷⁾。

NO₃ 反応の重要性 本研究において N_2O_5 および PGDN が検出されたことは、一般にオレフィン- NO_x -空気系の光酸化反応では NO_3 の反応が無視し得ない重要性をもっていることを強く示唆している。図 5(b)~8(b)にみられるように N_2O_5 は NO_2 、 O_3 が共存する時間領域でのみ検出さ

れ、NO₂が消費されるにつれてN₂O₅も減少している。N₂O₅のこの挙動は既知の反応



から予想されるものとよく一致している。NO₃ラジカルはC₃H₆と反応速度定数、(5.3 ± 0.3) × 10⁻¹⁵ cm³ molecule⁻¹ sec⁻¹で反応することが知られている³³⁾。反応生成物については従来知られていなかったが、O₂存在下の反応でPGDNが生成することが当研究室で明らかとなった³⁴⁾。C₃H₆とNO₃ラジカルとの反応でPGDNの生成する反応機構については本報告書の報文2で報告される。

反応(6)の平衡定数 K = k₋₆ / k₆ = 0.8 × 10¹¹ molecule cm⁻³を用いると、図5に示したRun 1に対し測定されたN₂O₅、NO₂の濃度からNO₃ラジカルの最大濃度として3.9 × 10⁹ molecule cm⁻³が得られる。同じ実験に対してOHラジカルの最大濃度は6.6 × 10⁶ molecule cm⁻³と推定されている³⁵⁾のでC₃H₆のOHによる減衰速度に対するNO₃による減衰速度は

$$\frac{k_8 \{\text{NO}_3\}}{k_{11} \{\text{OH}\}} = \frac{5.3 \times 10^{-15} \times 3.9 \times 10^9}{2.5 \times 10^{-11} \times 6.6 \times 10^6} = 0.13 \quad (9)$$

と求められる。ここでk₁₁は



の反応速度定数であり、k₈、k₁₁の値としてはそれぞれJaperとNiki³³⁾、AtkinsonとPitts³⁶⁾による値を使用した。上式(9)はNO₂とO₃が共存するような光酸化の段階ではC₃H₆のNO₃による消費反応はOHによる消費反応の13%に達することを示している。したがってNO₃ラジカルとオレフィンの反応は一般に炭化水素の消費に対してかなりの寄与をすると同時にPGDNのような新しい型の含窒素化合物を与えるという意味で重要であり、将来反応のモデル化を行う場合には明らかに考慮すべきであろうと思われる。

オゾンの最大濃度 我々は以前の研究で、低濃度領域 ([C₃H₆]₀ = 0.1 - 0.5 ppm, [NO_x]₀ = 0.009 - 0.29 ppm) におけるC₃H₆ - NO₂乾燥空気系光化学反応で、究極的に生成するO₃の最大濃度、[O₃]_{max}は[C₃H₆]₀ / [NO_x]₀ ≧ 3の領域では、

$$[\text{O}_3]_{\text{max}} = (12.4 \pm 1.5) \times \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4 k_1 k_2 [\text{NO}_x]_0}}{2 k_2} \quad (11)$$

で近似できることを示した¹⁰⁾。ここで k_1 、 k_2 はそれぞれ NO_2 光分解の一次反応速度定数および O_3 と NO の反応の二次反応速度定数である。本研究で実験された $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \approx 2$ の時の $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は(1)式から期待される値の約80%と考えられる¹⁰⁾ので、 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 、 $k_2 = 27.5 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ の値を使用すると、本研究の Run 1 および 3 に対する $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の期待値として 1.16 ± 0.14 および $1.19 \pm 0.14 \text{ ppm}$ が計算される。これらの値は表 2 に示した実測値 1.20 および 1.30 ppm と誤差内でよく一致しているといえよう。したがって $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x - \text{乾燥空気系}$ における O_3 の最大生成量は一般に k_1 と $[\text{NO}_x]_0$ の値が与えられれば式(1)から予測することができるものと考えられる。
 加湿空気系においては表 2 にみられるように乾燥空気系に対して $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の値は多少小さくなることを見いだされた。

・NO から NO_2 への変換 図 9 は $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{乾燥空気}$ および $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{加湿空気系}$ について、光酸化の初期段階における NO の減少量を、 C_3H_6 の減少量に対してプロットしたものである。直線の傾きから C_3H_6 1 分子当たり NO の NO_2 への酸化される分子数は、水蒸気存在するしないにかかわらず 1.7 ± 0.1 であることがわかる。この結果は $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{H}_2\text{O} - \text{空気系}$ について、小型のパイレックス製反応容器 (約 67 L) で実験した我々の以前の結果、 $1.8 - 2.3$ および $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{HONO} - \text{NO}_x - \text{H}_2\text{O} - \text{空気系}$ における Niki ら³⁷⁾ の結果、 ~ 2 とかなりよく一致している。

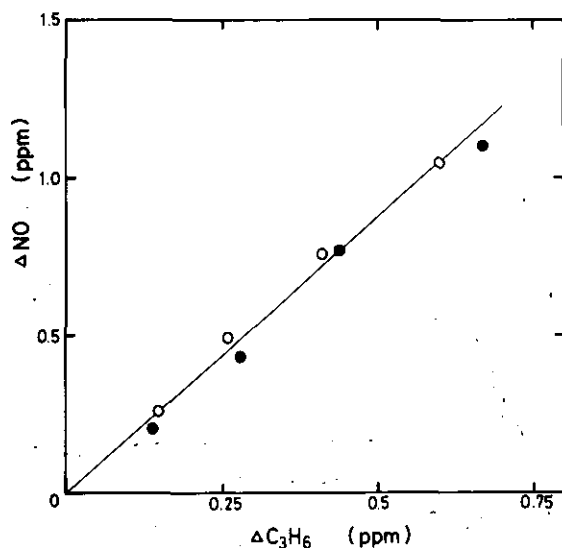


図 9 NO の減少量、 ΔNO 対 C_3H_6 の減少量、 $\Delta \text{C}_3\text{H}_6$ のプロット。
 $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{乾燥空気系}$ (○) ; $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{加湿空気系}$ (●)。

Fig. 9 Plot of NO consumed, ΔNO vs. C_3H_6 consumed, $\Delta \text{C}_3\text{H}_6$ for the $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{dry air}$ (○) and $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{humid air system}$ (●).

Altshuller ら⁷⁾による以前のスモッグチャンバー実験では、この比は種々の初期濃度条件により1~8の間でばらついているが、最近のデータから判断してこのばらつきは分析誤差によるものではないかと思われる。実験条件にあまりよらず近似的に化学量論比として2付近の値が得られるということは、OHラジカル連鎖反応に関し提案されている反応スキーム³⁷⁻³⁹⁾と矛盾しない。

アルデヒドの生成 $C_3H_6 - NO_x$ - 空気系の光酸化反応で HCHO と CH_3CHO が生成することはよく知られているが^{6,7,37)}、スモッグチャンバー実験におけるこれらの収量についてはまだ確立されていない。図10は本研究で実験された Run 1~4 について、 C_3H_6 の消費量に対して HCHO と CH_3CHO の生成量をプロットしたものである。図10から C_3H_6 の消費量に対する HCHO および CH_3CHO の生成量は、初期 NO_x の成分、 H_2O の存在には左右されず、本研究の四つの実験条件下ではほぼ一定であることがわかる。図8のプロットの初期こう配から $(\Delta HCHO / \Delta C_3H_6)_i = 1.0 \pm 0.1$ 、 $(\Delta CH_3CHO / \Delta C_3H_6)_i = 0.75 \pm 0.1$ が得られる。また C_3H_6 の初期濃度に対する HCHO CH_3CHO の最大濃度の比の平均は $[HCHO]_{max} / [C_3H_6]_0 = 0.60 \pm 0.02$ 、 $[CH_3CHO]_{max} /$

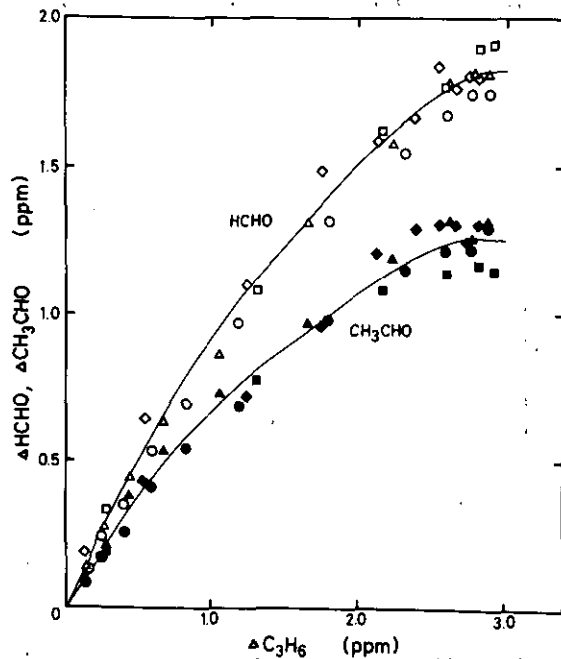


図10 HCHO および CH_3CHO の生成量対 C_3H_6 の消費量のプロット。
 $C_3H_6 - NO$ - 乾燥空気系 (○, ●), $C_3H_6 - NO$ - 加湿空気系 (△, ▲), $C_3H_6 - NO_2$ - 乾燥空気系 (□, ■), $C_3H_6 - NO_2$ 加湿空気系 (◇, ◆)

Fig. 10 HCHO and CH_3CHO formed vs. C_3H_6 consumed for the $C_3H_6 - NO$ - dry air (○, ●), $C_3H_6 - NO$ - humid air (△, ▲), $C_3H_6 - NO_2$ - dry air (□, ■) and $C_3H_6 - NO_2$ - humid air (◇, ◆) systems.

$[C_3H_6] \approx 0.42 \pm 0.02$ と得られる。

Altshuller ら⁷⁾ のスモッグチャンバー実験では, $[CH_3CHO]/[HCHO] \approx 1.0$, $[CH_3CHO]_{max} / [C_3H_6]_0 = 0.35$ を報告している。本研究の結果と比較すると $[CH_3CHO]_{max}$ については実験誤差内で一致しているといえるが HCHO については彼らの値は小さすぎるように思われる。他方 Niki ら³⁷⁾ は C_3H_6 -HONO- NO_x -空気系の光酸化反応で O_3 生成以前の OH 連鎖反応のみの段階では $\Delta HCHO / \Delta C_3H_6 \approx \Delta CH_3CHO / \Delta C_3H_6 \approx 1$ を報告している。本研究における HCHO の初期生成量は彼らの結果とよく一致しているが, CH_3CHO の生成化学量論比は彼らの値より小さい。本研究で用いられた光源の Xe アークランプは他の研究に用いられているブラックライトやけい光灯と比較して短波長成分 (< 340 nm) に富んでいるので CH_3CHO の光分解がより効率よく起こり⁴⁰⁾, HCHO を生成するため本研究の場合 CH_3CHO に対する HCHO の生成比が高くなっているのではないかと考えられる。しかし表 1 にみるように HCHO, CH_3CHO については赤外吸収による定量の誤差が大きいので, 本研究と他の研究の結果の不一致の一部は実験誤差に帰せられるかもしれない。

炭素の物質収支 図 11 は ΔC_3H_6 に対する ΣC_3 のプロットを示す。ここで ΣC_3 は C_3 分子とし

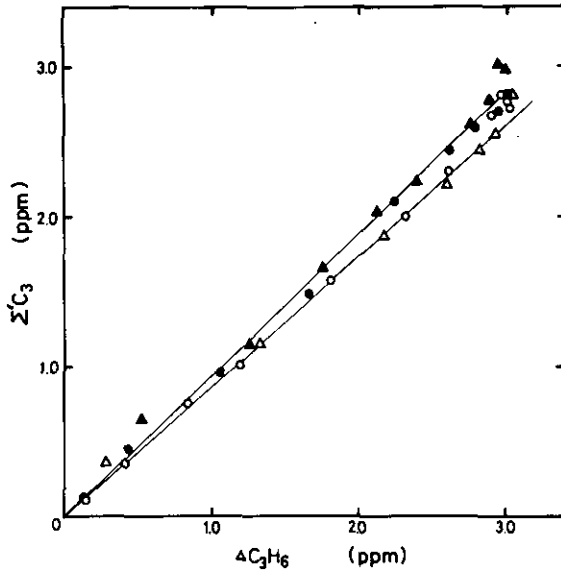


図 11 炭素原子の物質収支。生成物中の C_3 炭素濃度の和, ΣC_3 対 C_3H_6 消費量のプロット。 C_3H_6 -NO-乾燥空気系 (○), C_3H_6 -NO-加湿空気系 (●), C_3H_6 - NO_2 -乾燥空気系 (△), C_3H_6 - NO_2 -加湿空気系 (▲)。

Fig. 11 Plot of carbon balance. Sum of carbon as C_3 in the products vs. C_3H_6 consumed for the C_3H_6 -NO-dry air (○), C_3H_6 -NO-humid air (●), C_3H_6 - NO_2 -dry air (△) and C_3H_6 - NO_2 -humid air (▲) systems.

て数えた時の生成物中の炭素数濃度の和である。図11にみられるように加湿空気系において反応した炭素原子の内の、それぞれ95%、87%は生成物中に回収されていることになる。Altshullerら⁷⁾はC₃H₆が消費された段階で約80%の炭素の物質収支を報告しているが、本研究でより良い収支が得られたのは、HCOOH、CO₂、PGDNの生成物としての定量の他に、アルデヒド類の収率が彼らのものより高いためと考えられる。

図11にみられるように加湿空気系では乾燥空気系より、良い収支が得られているが、これは明らかに加湿空気系においてはHCOOHが高収率で生成しているためである。このことは乾燥空気系ではHCOOHの前駆体となるような未同定の過酸化物などが生成していることを示唆している。

窒素原子の物質収支 スモッグチャンバー実験における窒素の物質収支は長い間、論議の対象であったが、SpicerとMiller⁸⁾が電量法によってHNO₃を定量したことによって最大の問題点は解決されたように思われる。本研究において、赤外吸収によりHNO₃がより直接的な手段で同定されたことにより、C₃H₆-NO_x-空気系の光化学反応におけるHNO₃の生成が確認されたものといえる。しかし定量的には、彼らの実験ではC₃H₆ (3.2 ppm) - NO_x (1.12 ppm) - 加湿空気系 (R.

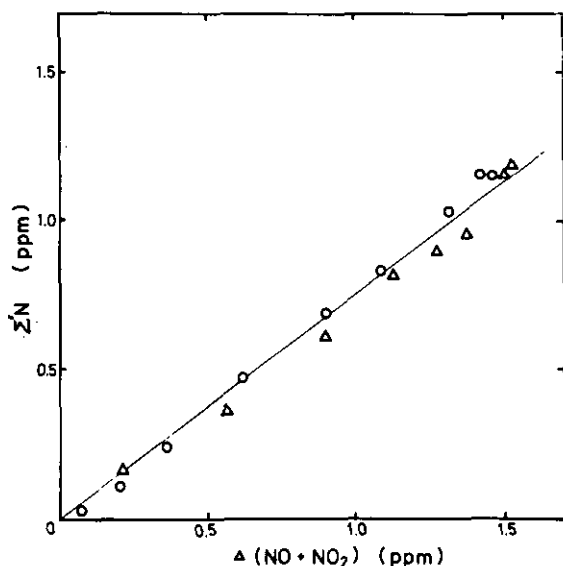


図12 窒素原子の物質収支。生成物中の窒素原子濃度の和、 $\Sigma'N$ 対
(NO + NO₂)の消費量のプロット。C₃H₆-NO-乾燥空気系
(○)、C₃H₆-NO₂-乾燥空気系(△)。

Fig. 12 Plot of nitrogen balance. Sum of nitrogen atom in the products vs.
(NO + NO₂) consumed for the C₃H₆ - NO - dry air (○) and C₃H₆ -
NO₂ - dry air (△) systems.

H ~ 50%) での HNO_3 、および PAN の最大生成量はそれぞれ 0.24、0.77 ppm であり、ほぼ 100% の窒素の物質収支を報告しているが、本研究の結果はこれとは一致しない。図 12 は消費された NO および NO_2 の和に対し、生成物中の窒素原子濃度の和、 ΣN をプロットしたものであるが、これから本実験における窒素の物質収支は約 $75 \pm 5\%$ であることがわかる。表 2 に示した本研究における C_3H_6 (3.0 ppm) - NO_x (1.5 ppm) - 乾燥空気系に対する HNO_3 と PAN の最大生成量は上に示した NO_x 1.12 ppm に対する彼らの値とほぼ等しい。本研究で用いられたスモッグチャンバーには表面積で約 10% の石英およびパイレックスガラス製の窓があり、これらがテフロンに比べて HNO_3 をより吸着しやすいため、本実験における HNO_3 の見かけの生成量が小さくなった可能性が考えられる。一方、彼らの研究に本研究で見いだされた PGDN の生成量を加えた場合には窒素の物質収支は 100% を越えてしまうので、彼らによって報告されている HNO_3 、PAN の濃度は多少過大に見積もられている可能性もある。パイレックスガラスチャンバーを用いた彼らの最近の実験では窒素収支は約 60% であり、本研究の場合より悪い。この差はやはりガラス表面上の HNO_3 の吸着によるものであろう。

引用文献

- 1) Niki, H., Daby, E.E., Weinstock, B., *Adv. Chem. Ser.* **113**, 16 (1972).
- 2) Hecht, T.A., Seinfeld, J.H., *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 47 (1972).
- 3) Demerjian, D.L., Kerr, J.A., Calvert, J.G., *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **4**, 1 (1974).
- 4) Falls, A.H., Seinfeld, J.H., *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1398 (1978).
- 5) Carter, W.P., Lloyd, A.C., Sprung, J.L., Pitts, J.N. Jr., *Int. J. Chem.* **11**, 45 (1979).
- 6) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., *Photochem. Photobiol.*, **4**, 97 (1965), and references therein.
- 7) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W. A., Becker, T.L., Slater, R., *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 889 (1967).
- 8) Spicer, C.W., Miller, D.F., *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, **26**, 45 (1976).
- 9) Spicer, C.W., Ward, G.F., Gay, B.W. Jr., *Anal. Lett.*, **A11**, 85 (1978).
- 10) (a) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53 (1979).
- (b) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫：国立公害研究所研究報告，第 4 号，p. 53. 1978.
- 11) (a) Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471 (1979).
- (b) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷲田伸明・奥田典夫：国立公害研究所研究報告，第 4 号，p. 17. 1978.
- 12) Hanst, P.L., *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **2**, 91 (1971).
- 13) Hanst, P.L., Wilson, W.E., Patterson, R.K., Gay, B.W. Jr., Chaney, S.W., Burton, C.S., *A Spectroscopic study of California Smog*, Environmental Protection Agency, EPA Publication No. 650/4-75-006, Research Triangle Park, N.C., 1975.
- 14) Stephens, E.R., *Anal. Chem.* **36**, 928 (1964).

- 15) Goldman, A., Kyle, T.G., Bonomo, F.S., *Appl. Opt.* **10**, 65 (1971).
- 16) Akimoto, H., Inoue, G., Sakamaki, F., Hoshino, M., Okuda, M., *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **13**, 266 (1978).
- 17) Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Bandow, H., Okuda, M., *J. Environ. Sci. Health*, **A13**, 677 (1978).
- 18) Pitts, J.N. Jr., Lloyd, A.C., Sprung, J.L., "Chemical Reactions in Urban Atmospheres and their Application to Air Pollution Control Strategies", Proceedings of the International Symposium on Environmental Measurements, Geneva, October 1973.
- 19) Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 327 (1977).
- 20) Scott, W.E., Stephens, E.R., Hanst, P.L., Doerr, R.C., *Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. 3*, **37**, 171 (1957).
- 21) Vrbaski, T., Cvetanovic, R.J., *Can. J. Chem.*, **38**, 1063 (1960).
- 22) Atkinson, R., Finlayson, B.J., Pitts, J.N. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7592 (1973).
- 23) Kühne, H., Vaccani, S., Ha, T.K., Bauder, A., Günthard, Hs. H., *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 449 (1976).
- 24) Martinez, R.I., Huie, R.E., Herron, J.T., *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 457 (1977).
- 25) Wadt, W.R., Goddard, W.A., III., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3004 (1975).
- 26) Walter, T.A., Bufalini, J.J., Gay B.W. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 382 (1977).
- 27) Bandow, H., Akimoto, H., Okuda, M., unpublished data.
- 28) Cox, R.A., Penkett, S.A., *J. Chem., Soc. Faraday Trans. I*, **68**, 1735 (1972).
- 29) Calvert, J.G., Su, F., Bottenheim, J.W., Stransz, O.P., *Atmos. Environ.*, **12**, 197 (1978).
- 30) Hamilton, E.J. Jr., Lü, R. -R., *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 875 (1977).
- 31) Hamilton, E.J. Jr., Naleway, C.A., *J. Phys. Chem.*, **80**, 2037 (1976).
- 32) Carsky, P., Machacek, Zahradnik, R., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3067 (1973).
- 33) Japer, S.M., Niki, H., *J. Phys. Chem.*, **79**, 1629 (1975).
- 34) Bandow, H., Akimoto, H., Sakamaki, F., Okuda, M., paper presented at the ACS/CSJ Chemical Congress Honolulu, Hawaii, April 1979.
- 35) Akimoto, H., Sakamaki, F., Inoue, G., Okuda, M., "Estimation of OH Radical Concentration in Propylene - Nitrogen Oxides - Dry Air System", submitted to *Environ. Sci. Technol.*
- 36) Atkinson, R., Pitts, J.N. Jr., *J. Chem. Phys.*, **63**, 3591 (1975).
- 37) Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., *J. Phys. Chem.*, **82**, 135 (1978).
- 38) Washida, N., Inoue, G., Akimoto, H., Okuda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2215 (1978).
- 39) Giychell, A., Simonaitis, R., Heicklen, J., *Air Pollut. Contr. Assoc.*, **24**, 357 (1974).
- 40) Pitts, J.N. Jr., Calvert, J.G., "Photochemistry", Wiley Interscience, New York, 1966, p. 368.

II - 2

新しい光化学二次汚染物質, プロピレングリコール
1,2-ジナイトレート(PGDN), およびニトロキシパー
オキシプロピルナイトレート(NPPN)の実験室的検出
とその生成機構*

Detection and Formation Mechanism of New Photochemical Secondary
Pollutants, Propylene Glycol 1,2-Dinitrate (PGDN) and Nitroxy-
peroxypropyl Nitrate (NPPN)*

坂東 博¹・星野幹雄^{1,2}・井上 元¹・酒巻史郎¹・
緒形隆之³・手塚敬裕³・奥田典夫¹・秋元 肇¹

Hiroshi BANDOW¹, Mikio HOSHINO^{1,2}, Gen INOUE¹,
Fumio SAKAMAKI¹, Takayuki OGATA³, Takahiro TEZUKA³,
Michio OKUDA¹ and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

プロピレン-窒素酸化物-空気系の光酸化反応で新しい型の光化学二次汚染物質である
プロピレングリコール1,2-ジナイトレート(PGDN)が同定された。PGDNの最大生成
量は、 C_3H_6 3.0 ppm, NO_x 1.5 ppmの初期濃度に対し約0.10 ppmで、初期 NO_x 中のNO, NO_2
の比率および空気中の加湿の有無によってほとんど影響されなかった。

PGDNの生成機構を調べる為 N_2O_5 -プロピレン系の暗反応について実験を行った。酸
素が存在する場合、主反応生成物はPGDNとニトロキシパーオキシプロピルナイトレート
(NPPN)であり、反応の経時変化の様子から前者は後者を経由して生成していることが
わかった。これら以外の生成物としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピレン
オキシド、および1-ホルミルエチルナイトレートと思われる物質が同定された。

* 本研究の一部は下記雑誌に発表。

A part of this study has been published in; J. Environ. Sci. Health, A13, 677 (1978), and
Chem. Lett., 1978, 1367.

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
2. 現住所: 理化学研究所 〒351 和光市広沢2-1
Present address: The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama, 351
3. 筑波大学化学系 〒300-21 茨城県新治郡
The University of Tsukuba, Department of Chemistry, Niiharigun, Ibaraki, 300-21

また、プロピレンのかわりにエチレン、および cis-2-ブテンを用いた場合、 N_2O_5 との反応で、それぞれ相当するエチレングリコールジナイトレート (EGDN) およびブテングリコール 2,3 ジナイトレート (2,3-BGDN) が生成物として得られることがわかった。

これらの結果から、光酸化反応の場合にも暗反応の場合にも PGDN は NO_3 ラジカルと、 C_3H_6 との反応で生成するものと考えられ、 $NO_3-C_3H_6-O_2-N_2$ 系の反応機構が提案された。

Abstract

A new type of photochemical secondary pollutant, propylene glycol, 1,2-dinitrate (PGDN) was identified as a product in the photooxidation of a propylene-nitrogen oxides-air system. The maximum yield of PGDN was about 0.10 ppm when the mixtures of 3.0 ppm of C_3H_6 and 1.5 ppm of NO_x were irradiated in air. The yield of PGDN was not affected by the initial ratio of NO and NO_2 , and also by the presence of water vapor in the air.

Dark reaction of N_2O_5 and C_3H_6 was studied in order to elucidate the formation mechanism of PGDN. In the presence of O_2 , the main products were PGDN and nitroxypoxypropyl nitrate (NPPN). The former product was found to be formed via NPPN. Other products observed were formaldehyde, acetaldehyde, propylene oxide and tentatively identified 1-formylethyl nitrate.

The reactions of N_2O_5 with ethylene and cis-2-butene in the presence of air gave corresponding dinitrates, ethylene glycol dinitrate (EGDN) and butene glycol 2,3-dinitrate (2,3-BGDN), respectively, as main products.

The reaction is thought to be initiated by the addition reaction of NO_3 radicals to propylene to give PGDN as a final product, both in the photooxidation and the dark reaction. The reaction mechanism in the $NO_3-C_3H_6-O_2-N_2$ system is proposed.

はじめに

光化学スモッグ中のガス状二次汚染物質としてはオゾン、PAN、アルデヒドの他、ギ酸¹⁻⁴⁾、硝酸^{1,2,5-7)}などの存在がスモッグチャンバー内、および野外交中で確認されている。しかし、光化学スモッグの急性被害症状をもたらす物質についてはオゾン以外、いまだはっきりわかっておらず、最近未同定二次汚染物質の健康影響についての関心が高まっている⁸⁾。この点から新しい型の光化学二次生成物を同定することは非常に重要であると思われる。

一方、スモッグチャンバーを用いた炭化水素-窒素酸化物-空気系光酸化反応における窒素原子の物質収支は、一般に炭素原子の物質収支に比べて悪いことが知られている⁹⁻¹¹⁾。最近、含窒素化合物として硝酸が同定された^{5,6)}ことにより、この問題はかなり解決されたものと思われるが、窒素酸化物中の窒素原子の行く方行の問題としても、新しい含窒素二次生成物を同定することは、非常に興味あることと思われる。

本研究では $C_3H_6-NO_x$ - 空気系の光酸化反応における新しい型の含窒素二次生成物 propylene glycol 1,2-dinitrate (慣用名 propylene glycol 1,2-dinitrate, PGDN) の検出, およびその生成機構の解明のため行った N_2O_5 - オレフィン系暗反応実験の結果について報告する。

実 験

$C_3H_6-NO_x$ - 空気系の光化学反応は, 真空排気型光化学スモッグチャンバーを用いて行われた。本研究で解析した実験は本報告書, 報文1と同一の実験であるので, 実験方法, 実験条件については報文1に記されている。実験番号1~4は報文1の実験1~4と共通である。

PGDN および同族体である 1,2-ethanediol dinitrate (慣用名, ethylene glycol 1,2-dinitrate, EGDN) および 2,3-butanediol dinitrate (慣用名, butene glycol 2,3-dinitrate, 2,3-BGDN) の標準サンプルは Crater¹²⁾ の方法に従ってグリコール類のニトロ化反応によって合成した。すなわち, まず相当するグリコールを混酸を用いてニトロ化したのち分離した粗生成物を重炭酸ナトリウムの希釈水溶液および水で数回洗浄し, さらに硫酸ナトリウム上で乾燥した。精製は通常の蒸留は硝酸ポリエステルに対しては危険であるので, 液体窒素を冷媒として使用し, trap-to-trap の方法で真空蒸留を行った。このようにして合成されたサンプルについては, その NMR, IR または, MS スペクトルから, それらがそれぞれ相当するジナイトレートであることを確認した。図1(a)および(b)には, 合成された PGDN の NMR スペクトルおよび IR スペクトル (neat liquid) を示す。図1(b)の IR 吸収帯の波数は, Urbanski ら¹³⁾ の文献に与えられている値と非常によく一致した。

N_2O_5 - オレフィン - O_2 - N_2 系の暗反応の実験は長さ約 100 cm, 内径 12 cm, 内容積約 11 l の石英製セルを用いて室温で行われた。このセルには 40 回反射の赤外用多重反射鏡が組み込まれており, フーリエ変換赤外分光器内の光路を, スモッグチャンバーの多重反射鏡から切り換えることにより, 40 m の長光路赤外吸収スペクトルをとることができる。測定は分解能 1 cm^{-1} , 積算回数 64 回で行われた。

また, N_2O_5 - オレフィン - 空気系反応生成物の GCMS による同定には, 容積約 3 l のパイレックス製反応容器を用い, N_2O_5 , C_3H_6 それぞれ 300 ppm の高濃度条件で実験を行った。GCMS 用分離カラムとしては, SE-30 5% / Shimalite W ステンレスカラム (3 mm × 2 m), 120 °C, および Porapak Q, ステンレスカラム (3 mm × 2 m), 90 °C を使用した。

結果および考察

$C_3H_6-NO_x$ - 空気系光酸化反応における PGDN の検出 図2にはスモッグチャンバー内で C_3H_6 (3.05 ppm) - NO (1.48 ppm) - 乾燥空気混合物を約 5 時間照射した後のフーリエ変換赤外スペクトルを示す。反応物である C_3H_6 および NO_x はすでに消費されて対応する吸収はみられず, カルボニル化合物 ($HCHO$, CH_3CHO , PAN, $HCOOH$), PAN, HNO_3 , $HCOOH$, および O_3 に帰

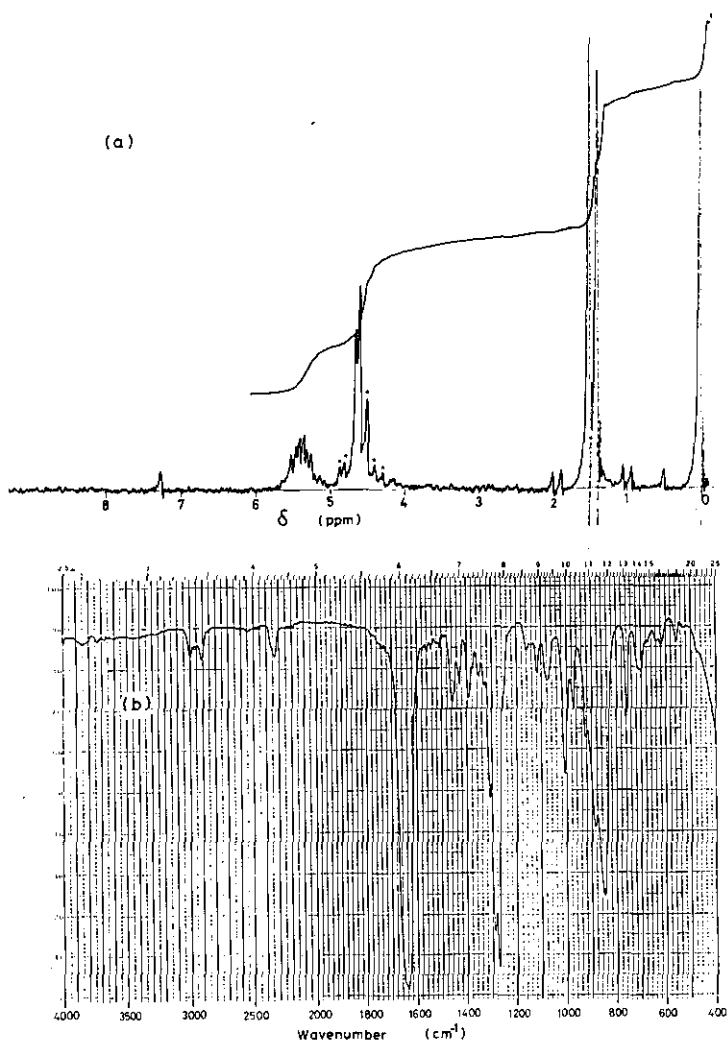


図1 合成したPGDNの(a)NMRスペクトル。*印は不純物によると思われるピーク。(b)IRスペクトル(neat liquid)。

Fig. 1 (a) NMR spectrum (peaks with * may be due to an impurity) and (b) IR spectrum (neat liquid) of synthesized PGDN.

属される生成物の吸収スペクトルが明らかにみられる。これら帰属の明らかな吸収帯の他に、図2には1670, 1280, および 840 cm^{-1} の位置に斜線で示したような、未同定物質による吸収帯がみられる。これら三つの吸収帯は有機硝酸エステル類の NO_2 反対称伸縮振動 ($1660\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$)、 NO_2 対称伸縮振動 ($1285\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$) および N-O 伸縮振動 ($870\text{--}840\text{ cm}^{-1}$) の吸収帯¹⁴⁾に類似しており、ある種の硝酸エステルであることを強く示唆している。しかし、より詳しく吸収波数を検討すると、未知物質の吸収帯の波数は単純な硝酸アルキル¹⁴⁾のものとは明らかに異なっている。 C_3

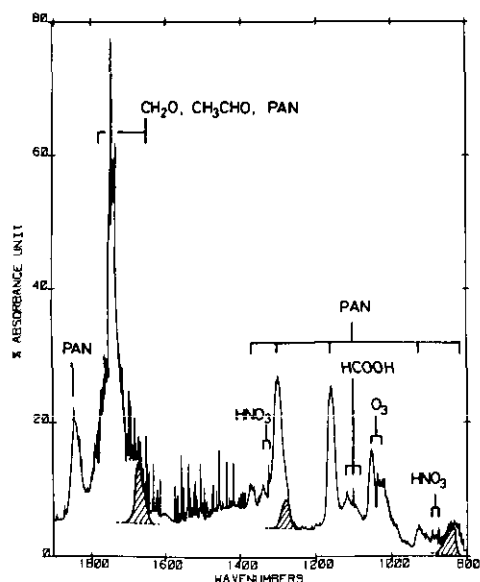


図2 C_3H_6 -NO-乾燥空気系光酸化反応生成物のフーリエ変換赤外スペクトル。斜線は本研究でPGDNに同定された未知物質による吸収帯。 $[C_3H_6]_0 = 3.05$, $[NO]_0 = 1.48$, $[NO_2]_0 = 0.02$ ppm, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, 照射時間 309分。

Fig. 2 Fourier transform IR spectrum of the products in the photooxidation of C_3H_6 -NO-dry air system. Hatched bands are due to the unknown product which is identified as PGDN in this study. $[C_3H_6]_0 = 3.05$, $[NO]_0 = 1.48$, $[NO_2]_0 = 0.02$ ppm, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, irradiation time 309 min.

H_6 - NO_x -空気系の光酸化反応生成物中の硝酸エステルとしては、PANの他に、硝酸メチルの生成が知られているが、その収量はPANの2%以下と報告されており⁹⁾、この結果は我々の研究¹⁾でもECDガスクロマトグラフによる分析で確認された。また硝酸エチル、硝酸プロピルなどは検出されなかった。したがって、図2の斜線の吸収帯に対応する新しい生成物は硝酸アルキルではないと結論される。

報文1の図5(b)-8(b)にみられるようにこの新しい二次生成物質(PGDN)の生成は NO_2 の減少および O_3 の生成に伴ってみられる。ここで我々は、この未知物質は



の反応で生成する新しい型の硝酸エステル、PGDNではないかと仮定した。仮定の根拠としては；(1)反応(3)の素反応速度としてはかなり大きな値 $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ がJaperとNiki¹⁵⁾に

より報告されている。(ii)次節以下に述べるように $\text{N}_2\text{O}_5-\text{C}_3\text{H}_6$ 系暗反応において、反応 (3) により進行すると考えられる反応の主生成物は PGDN であることが見いだされた、ことなどである。

図 3(a) は図 2 のスペクトルから既知物質、 CH_3CHO 、PAN、 HNO_3 および H_2O の標準スペクトルを差し引いたものである。図 3(b) は合成された PGDN の気相における IR スペクトルであり、 1672 、 1280 、および 838 cm^{-1} に強い吸収ピークを、また 1024 cm^{-1} に弱い吸収ピークをもっていることがわかる。これらの吸収帯は、それぞれ NO_2 の反対称伸縮振動、 NO_2 の対称伸縮振動、 $\text{N}-\text{O}$ の伸縮振動および $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動に帰属されるものと思われるが、図 1(a) の液相スペクトルと気相におけるスペクトルとはかなり異なっていることに注意すべきである。図 3(a)(b) の両スペクトルの比較から

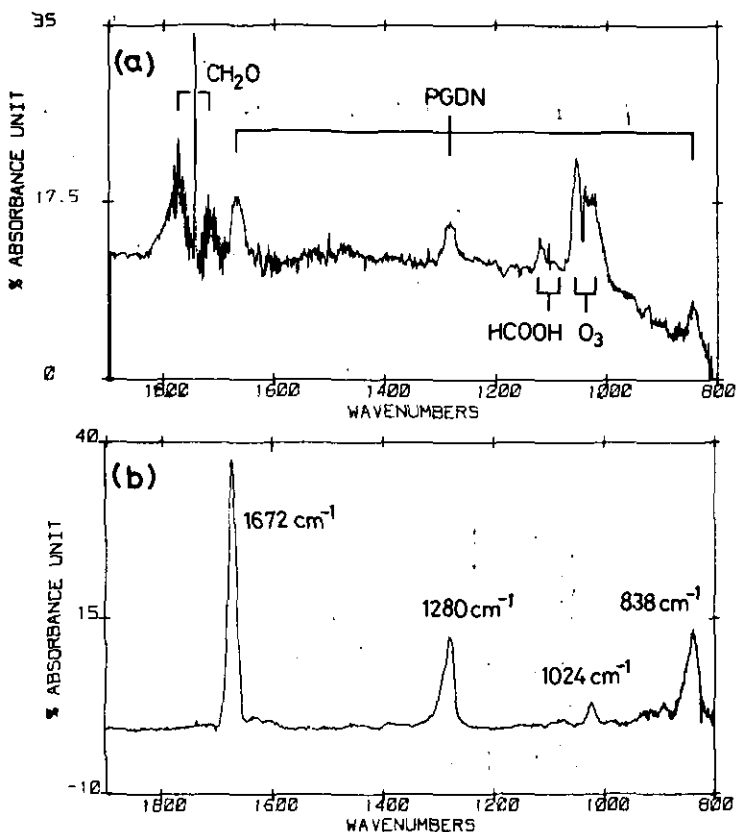


図 3 $\text{C}_3\text{H}_6-\text{NO}$ -乾燥空気系光酸化反応における未知生成物の赤外スペクトルと、PGDNの標準スペクトルの比較。(a)図2のスペクトルからPAN、 CH_3CHO 、 HNO_3 、 H_2O の標準スペクトルを差し引いたもの。(b)合成されたPGDNの標準スペクトル。

Fig. 3 Comparison of the product spectrum in the photooxidation of the $\text{C}_3\text{H}_6-\text{NO}$ -dry air system and a standard spectrum of PGDN. (a) Product spectrum obtained by subtracting standard spectra of PAN, CH_3CHO , HNO_3 , and H_2O from the spectrum shown in Fig. 1, (b) Standard spectrum of the authentic sample of PGDN.

$C_3H_6-NO_x$ -空気系光酸化反応における未知物質の IR スペクトルが PGDN のものとよく一致することがわかる。

この新しい光化学二次生成物の同定をさらに確認するために ECD-GC による分析を行った。六方バルブを用いたスモックチャンバーからガスクロマトグラフへの直接導入によっては PGDN は検出されなかった。そこでスモックチャンバー内の反応混合物を、真空排気されたシリコンゴム栓付の 1 ml フラスコに採取した後、ガラス-テフロン製ガスタイトシリンジを用いて ECD-GC へ注入を行った。PGDN を含む硝酸ポリエステル類の製造工場内における汚染空気の ECD-GC による分析においても、同様のサンプリング管内吸着の問題が指摘されている¹⁶⁾。図 4 は $C_3H_6-NO_2$ -空気系 5 時間照射後の反応混合物 5 ml を注入したときの ECD-GC クロマトグラムである。保持時間は合成された PGDN のものと完全に一致し、この未知物質が PGDN であることが確認された。ECD-GC クロマトグラムから乾燥空気系、加湿空気系における PGDN の生成量はほぼ等しいことが確認されたが、上に述べた吸着の問題があるので GC による定量は行わなかった。

表 1 には長光路フーリエ変換赤外分光器により決定された PAN および PGDN の最大濃度を示す。表から明らかなように PGDN の生成量は C_3H_6 3.0 ppm, NO_x 1.5 ppm の反応条件下では初期 NO_x 中の NO, NO_2 の比率、空気中の加湿の有無にかかわらずほぼ 0.10 ppm と一定であり、PAN の数分の 1 程度であることがわかる。これらの結果から実際の野外大気中の PGDN 濃度としては数 ppb 以下と推定される。

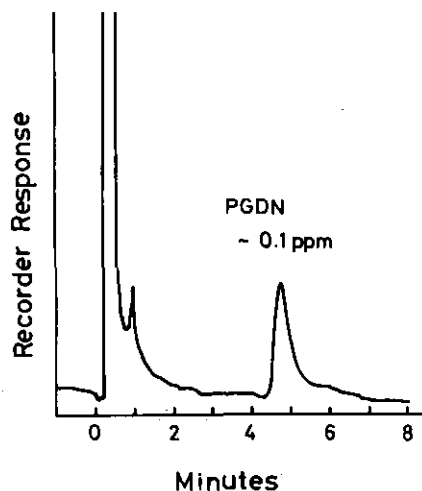


図 4 $C_3H_6-NO_x$ -空気系光酸化反応生成物の ECD-GC クロマトグラム。カラム：SE-30 5%/Shimalite W, 2 m, 120°C；キャリアガス； N_2 , 85 ml min⁻¹；試料採取量 5 ml。

Fig. 4 ECD-gas chromatogram of 5 ml sample of the photooxidation product in the $C_3H_6-NO_x$ -air system. Column; 5% SE-30 on Shimalite W, 2 m, 120°C; Carrier gas; N_2 , 85 ml min⁻¹.

表1 C₃H₆-NO_x-空気系光酸化反応におけるPANとPGDNの最大生成量

Table 1. Yields of PAN and PGDN in the Photooxidation of a C₃H₆-NO_x-Air System

Run	Initial concentration (ppm)				Yield (ppm)	
	C ₃ H ₆	NO	NO ₂	H ₂ O	PAN	PGDN
1	3.05	1.48	0.02	<1	0.75	0.10
2	3.04	1.36	0.05	1.7 x 10 ⁴ a)	0.64	0.11
3	3.06	0.02	1.57	<1	0.76	0.10
4	3.01	0.01	1.50	1.7 x 10 ⁴ a)	0.59	0.09

a) R.H. = 40% at 30°C.

炭化水素-NO_x-空気系光酸化反応におけるジナイトレート類の生成は今までに報告されていない。Stephens¹⁷⁾は内部オレフィン-NO_x-空気中の光酸化反応においてPAN同族体とはほぼ同量の硝酸エステルの生成を報告している。NO₃ラジカルと内部オレフィン類との反応速度定数はプロピレンに対する値より10倍以上大きいことが知られている¹⁵⁾ので、本研究の結果から判断してStephens¹⁷⁾によって報告されている硝酸エステル類はPGDNの同族体であるジナイトレート類ではないかと思われる。

ジナイトレート類の生体毒性 PGDNおよびその関連物質は爆薬および推進剤として、大量に使用されているため、その人体^{18,19)}、および実験動物²⁰⁻²²⁾に対する毒性はかなり良く調べられている。これらの研究によると過度に曝露された場合、PGDNは疲労を伴う激しい頭痛、鼻づまり、めまい、眼痛、血管運動の弛緩(vasomotor collapse)および意識喪失などの症状をもたらすとされている^{18,19)}。人体曝露の場合0.2 ppm以上で大多数の被験者に視覚誘発反応の変調(disruption of visual evoked response)および頭痛がみられることが報告されている。1970年のAmerican Conference of Governmental Industrial Hygienistsによる空气中汚染物のthreshold limitの表²³⁾によればPGDNと毒性が同程度であることが知られている¹⁸⁾EGDNについて大気中濃度のしきい値として0.02 ppm、これ以上では個人的防護が必要であると記されている。この表に記されている化合物中でしきい値が大気中のEGDNのしきい値、0.02 ppmより低いものは、ニッケルカルボニル(0.01 ppm)とペンタボラン(0.005 ppm)のみであり、これらの点からも光化学二次生成物としてのジナイトレート類は注目さるべきものと思われる。

GC-MSによるN₂O₅-オレフィン系反応生成物の分析 図5(a)(b)は1気圧の空気存在下でC₃H₆、N₂O₅それぞれ300 ppmを内容積約3ℓのパイレックス製反応容器内で反応させ、反応混合物の10mlをガスタイトシリンジでFID-GCに注入したときのクロマトグラムを示す。図5(a)(b)はそれぞれカラムとしてSE-30を用いた60°Cおよび100°Cにおけるクロマトグラムであるが、生成物

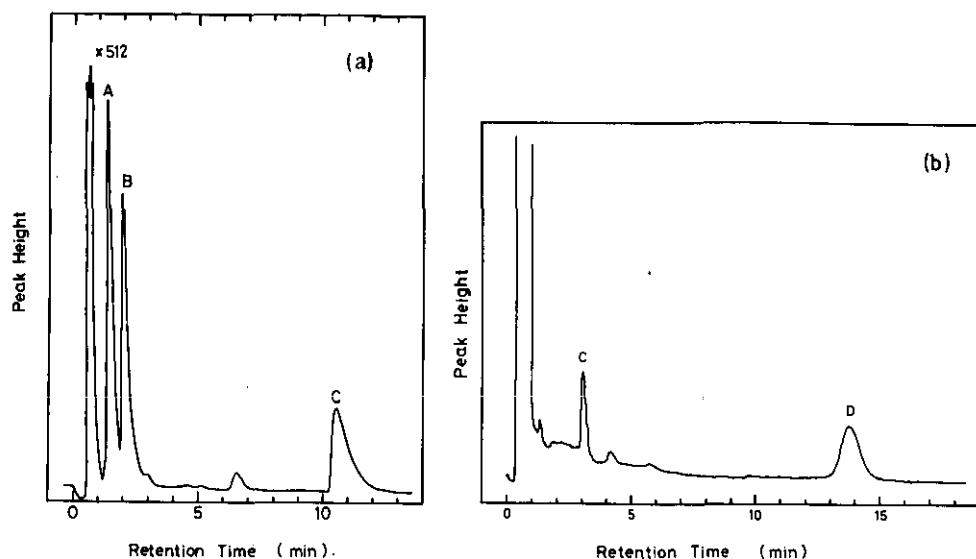


図5 C_3H_6 (300 ppm) - N_2O_5 (300 ppm) - 空気系反応生成物の FID-GC クロマトグラム。カラム SE-30 5%/Shimalite W, 2 m: キャリアガス; N_2 , 80 ml min^{-1} 。カラム温度; (a) 60°C , (b) 100°C 。
 Fig. 5 FID - gas chromatogram of the reaction mixture in the C_3H_6 (300 ppm)- N_2O_5 (300 ppm)-air system. Column; 5% SE-30 5%/Shimalite W, 2 m: Carrier gas; N_2 80 ml min^{-1} . Column temperature; (a) 60°C , (b) 100°C .

として低沸点化合物 **A**, **B**, 高沸点化合物 **C**, **D**, の少なくとも4種が生成していることがわかる。これらのうち、低沸点化合物 **A**, **B** については EI-GCMS, および Porapark を用いた GC 分析により、それぞれアセトアルデヒドおよびプロピレンオキシドであることがわかった。

図5(b)の FID-GC クロマトグラムより主生成物は、高沸点化合物 **D** であると思われるが、この化合物の EI および CI-GCMS スペクトルを図6(a)(b)に示した。一般に有機硝酸エステルでは EI では親ピークはほとんど現れないことが知られている²⁴⁾。これに対し CI では、 $M+1$ のピークが期待される²⁵⁾ が図6(b)のスペクトルでは $M/e = 167$ が強く現れ、この化合物の分子量が 166 であることを示唆している。これらの MS スペクトルから化合物 **D** は PGDN ($CH_3CH(ONO_2)-CH_2(ONO_2)$) であることが示唆され、EI-MS スペクトルの $M/e = 90, 76$ のピークはそれぞれ $CH_3CH(ONO_2)^+$ および $CH_2ONO_2^+$ に相当するものと思われる。この同定を確認する為、合成された PGDN について上と同じ条件で分析を行ったところ、その GC 保持時間および EI-MS, CI-MS スペクトルは、上に示した化合物 **D** のものと完全に一致した。PGDN の CI-MS スペクトルは従来まだ発表されていない。また、Fraser と Paul²⁴⁾ によって報告されている EI-MS スペクトルには $M/e = 90$ のピークが現れていないが、本研究では、図6(a)にみられるようにこのピークが明らかに現れている。

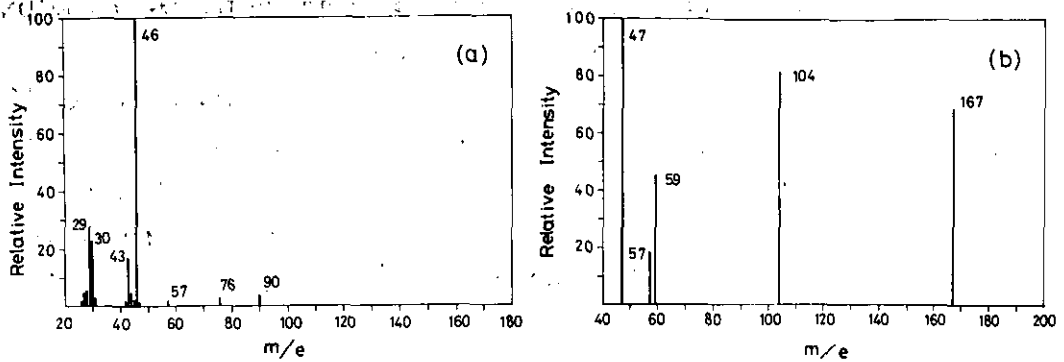


図6 PGDNに同定された図5(b)の生成物、**D**のGCMSスペクトル
(a)EIスペクトル；(b)CIスペクトル，reagent， CH_4 。

Fig. 6 GCMS spectra of the product **D** in Fig. 5(b), which is identified to PGDN
(a) EI spectrum, (b) CI spectrum using CH_4 as reagent.

図5(b)のクロマトグラムに示された化合物**C**についてはそのEI-およびCI-MSスペクトルを図7(a)および(b)に示した。CI-MSスペクトルより分子量121が示唆され、EI-MSスペクトルの $M/e = 90$ ，29はそれぞれ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)^+$ ， CHO^+ ではないかと思われる。これから、この化合物は1-ホルミルエチルニトレート（1-formylethyl nitrate， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)-\text{CHO}$ ）に暫定的に同定されたが、標準サンプルを合成できなかったのでこれ以上の確証は得られなかった。

オレフィンとして C_3H_6 のかわりに C_2H_4 およびcis-2- C_4H_8 を反応させたときの主生成物

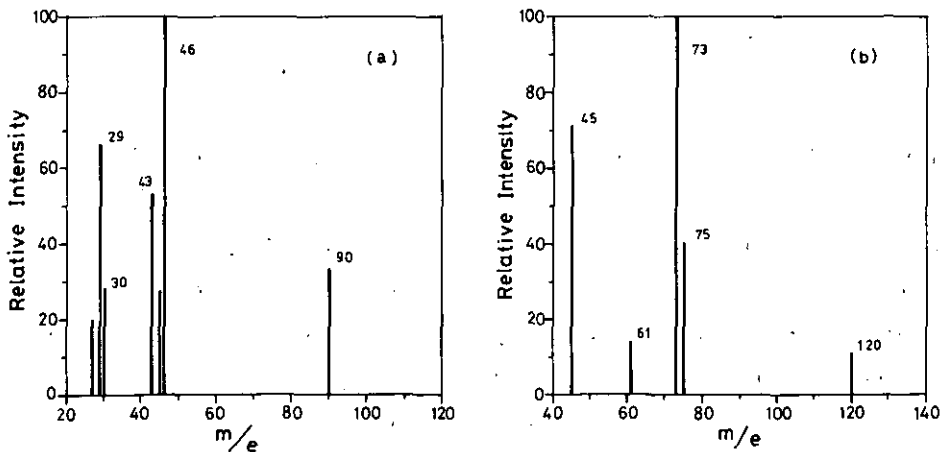


図7 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CHO}$ に暫定的に同定された図5(b)の生成物、**C**のGCMSスペクトル。(a)EIスペクトル；(b)CIスペクトル，reagent， CH_4 。

Fig. 7. GCMS spectra of the product **C** in Fig. 5(b), which is tentatively identified to $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CHO}$. (a) EI spectrum, (b) CI spectrum using CH_4 as reagent.

は、 C_3H_6 の場合と同様に相当するジナイトレート、EGDNおよび2,3-BGDNであった。EGDNおよび2,3-BGDNのEI-MSスペクトルを図8(a)および(b)に示した。

液相における N_2O_5 -オレフィン系でのジナイトレート類の生成については非常に古い報告^{26,27)}があるが、その同定は不完全である。その後の液相における $N_2O_5-C_3H_6$ 系の反応の研究²⁸⁾ではメチレンクロライド溶媒中の主生成物は1-ニトロ-2-プロピルナイトレート(1-nitro-2-propyl nitrate, 27%), ニトロオレフィン異性体混合物(16%)と報告されており、本研究の気相での結果とは明らかに異っている。液相における N_2O_5 -オレフィン系反応についても今後更に研究が必要なものと思われる。

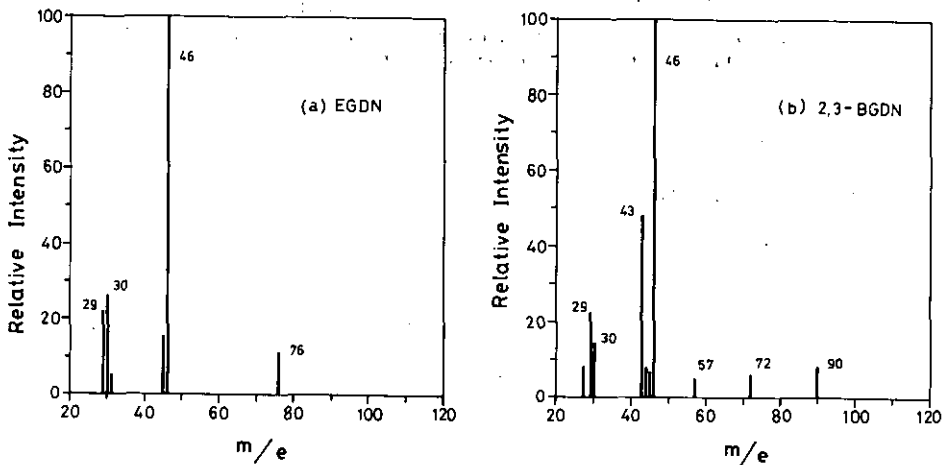


図8 (a)EGDN; (b)2,3-BGDNのEI-MSスペクトル
Fig. 8 EI-MS spectra of (a)EGDN and (b), 2,3-BGDN

FTIRによる N_2O_5 -オレフィン系反応生成物の分析 次に $N_2O_5-C_3H_6$ -空気系の暗反応においてどのような反応機構でPGDNが生成するかを明らかにする為に、40mの長光路用多重反射鏡を組み込んだ内容積約11ℓの石英セル内で反応を行った。図9(a)は O_2 100 torr, N_2 650 torr 存在下で N_2O_5 22 mtorr, C_3H_6 36 mtorr 混合7分後の生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルである。前節にみられたようにこの反応系における主生成物はPGDNであることが確認されたので、図9(b)には合成されたPGDNの赤外標準スペクトルを再掲し、図9(a)との比較を行った。図から明らかのように生成物スペクトルの主要ピークの位置はPGDNのピークとよく一致しているが、生成物スペクトルには、PGDNに帰属されないいくつかの余分な吸収ピークが存在することがわかる。そこで図9(a)の生成物スペクトルから図9(b)のPGDNの標準スペクトルを差し引くと、図10(a)に示すスペクトルが得られた。図10(b)(c)には、比較のため、硝酸メチルおよびPANの標準スペクトルをそれぞれ示した。図にみられるように、硝酸エステルと過硝酸エステルとでは、 NO_2 の非対称伸縮振

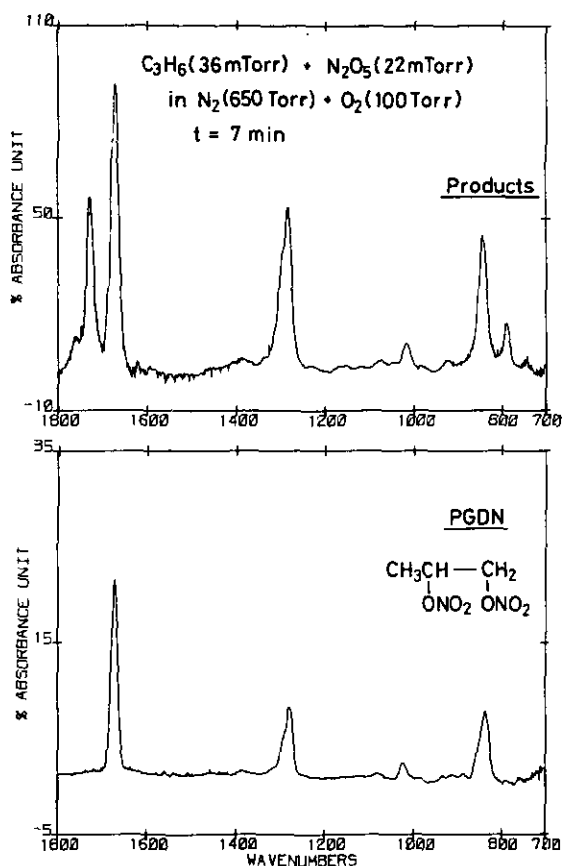


図9 (a) C_3H_6 (36 mtorr) - N_2O_5 (22 mtorr) - O_2 (100 torr) - N_2 (650 torr) 系生成物のフーリエ変換スペクトル。(b) PGDN の標準スペクトル。

Fig. 9 (a) Product spectrum of the C_3H_6 (36 mtorr) - N_2O_5 (22 mtorr) - O_2 (100 torr) - N_2 (650 torr) system. (b) Standard spectrum of PGDN.

動、対称伸縮振動、および、N-O伸縮振動の位置が異なっていることがわかる。図10(a)の生成物スペクトルのピークはこれら硝酸エステルおよび過硝酸エステルのピークの双方によく対応しており、この生成物は分子内に硝酸エステルと過硝酸エステルの両方の構造をもつニトロキシパーオキシプロピルナイトレート (nitroxyperoxypropyl nitrate, NPPN) ではないかと思われる。表2は図10(a)の生成物スペクトルのピークの波数をいくつかの硝酸エステルおよび過硝酸エステルの吸収ピークの波数とを比較したものであり、それぞれのピークの波数がよく対応していることがわかる。

また、 O_2 の存在する系において、NPPN, PGDNの他に $HCHO$, CH_3CHO が生成していることが、IRスペクトルから確認された。前節のGC-MSによる分析により暫定的に同定された $CH_3CH(ONO_2)-CHO$ については、標準物質が得られなかったため、IRによる検出は行えなかった

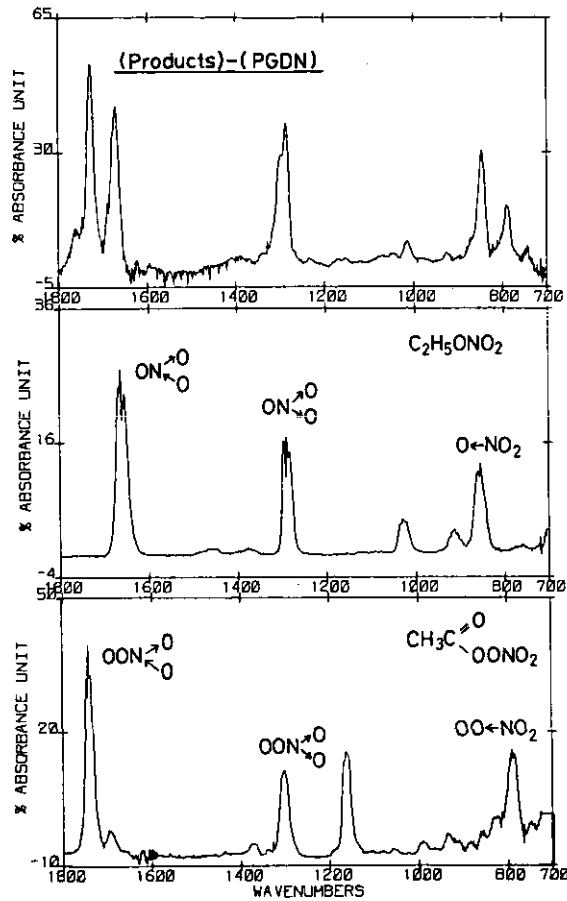


図10 (a)図9(a)からPGDNの標準スペクトルを差し引いた生成物スペクトルを差し引いた生成物スペクトル。主成分NPPNに同定された。(b)硝酸メチルの標準スペクトル, (c)PANの標準スペクトル。

Fig. 10 (a) Product spectrum obtained by subtracting standard spectrum of PGDN from Fig. 9(a). The spectrum is mainly due to NPPN. (b) Standard spectrum of methyl nitrate, (c) Standard spectrum of PAN.

が、生成物スペクトルに HCHO, CH₃CHO 以外によると思われるカルボニル基の吸収がみられることから、図10(a)のスペクトルは一部この化合物を含んでいるものと思われる。

次に NPPN および PGDN の生成経時変化を調べると図11のような結果が得られた。図11の定量において NPPN の濃度は 790 cm⁻¹ の吸光係数を PAN の 793 cm⁻¹ の吸光係数に等しいと置いて計算したものであり、PGDN は 1280 cm⁻¹ の吸光度から計算したものである。図11より NPPN は反応の初期において急速に生成され、後の段階でゆっくり減衰するのに対し、PGDN は遅れて生成し、反応の後期において主生成物となることがわかる。

さらに O₂ が存在しない場合、N₂O₅ - C₃H₆ - N₂ (1 気圧) 系における反応生成物としては主生

表2 類似した硝酸エステル、過硝酸エステルとNPPNの赤外吸収波数 (cm⁻¹) の比較

Table 2. Comparison of IR Absorption Wavenumber (cm⁻¹) between NPPN and Similar nitrates and peroxy nitrates

Compounds	asym.	asym.	sym.	sym.	O-NO ₂	OO-NO ₂
CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ OONO ₂	1726	1670	1295	1284	845	790
CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ ONO ₂	-	1672	-	1280	840	-
CH ₃ ONO ₂	-	1667	-	1291	855	-
CH ₃ OONO ₂	1723	-	1299	-	-	791
CH ₃ C(O)OONO ₂	1736	-	1302	-	-	793

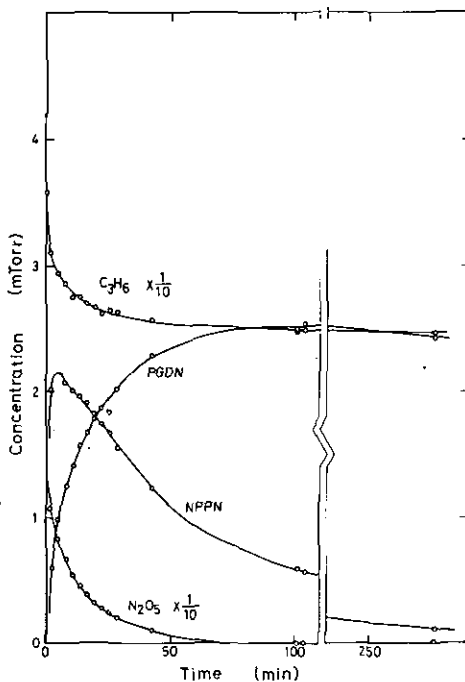


図11 C₃H₆ (36 mtorr) - N₂O₅ (22 mtorr) - O₂ (100 torr) - N₂ (650 torr) 系暗反応における反応物、生成物の経時変化。

Fig. 11 Concentrations of reactants and products as a function of reaction time in the C₃H₆ (36 mtorr)-N₂O₅ (22 mtorr)-O₂ (100 torr)-N₂ (650 torr) system.

成物として1,2-propanediol nitrate, nitrite CH₃CH(ONO₂)CH₂ONO または CH₃CH(ONO)

CH₂ONO₂と思われる物質が赤外吸収から見いだされ、その他にO₂の存在する系と同様にPGDNが生成することがわかった。O₂の存在しない場合、HCHO、CH₃CHOおよび1-formylethyl nitrateの生成はみられなかったが、プロピレンオキシドはO₂の存在する場合と同様に生成されることがわかった。

オレフィンとしてC₃H₆のかわりにC₂H₄およびcis-2-C₄H₈を反応させたときの主成物は、既にGC-MSによる分析の項で述べたようにEGDN、2,3-BGDNであることがわかったがこれらの結果はFTIRによる実験でも確かめられた。図12(a)(b)にはそれぞれ気相におけるEGDN、BGDNのスペクトルを示した。

N₂O₅ - プロピレン系反応機構 以上の結果からN₂O₅ - C₃H₆系の気相反応の機構として図13のようなスキームが提案される。すなわちこの反応系における反応活性種はNO₃ラジカルであり、

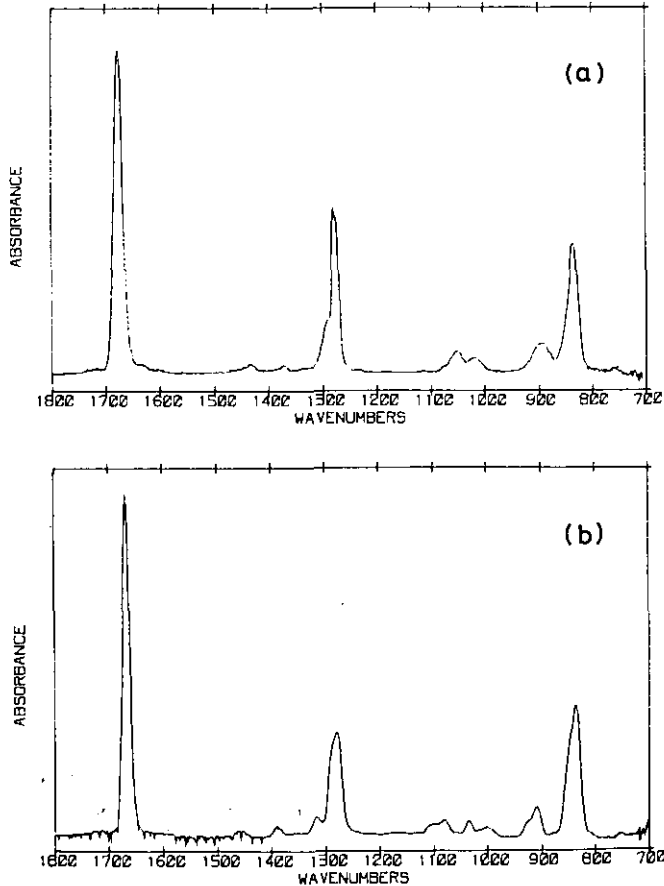


図12 気相における(a)EGDN, (b)2,3-BGDNの赤外吸収スペクトル
Fig. 12 Gas phase IR spectra of (a) EGDN, and (b) 2,3-BGDN.

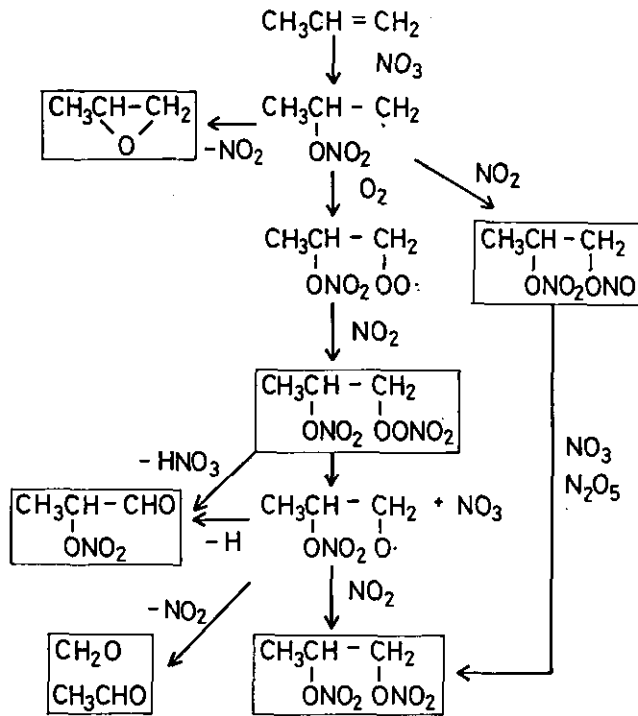


図13 $N_2O_5 - C_3H_6$ 系反応機構
 Fig. 13 Proposed reaction scheme of $N_2O_5 - C_3H_6 - O_2 - N_2$ system

オレフィンとの主反応は、二重結合への付加であると考えられる。このことはこの反応系に NO_2 を加えた場合、反応(2)の平衡が右へ移行して反応が抑制されるという Japer と Niki¹⁵⁾ の実験結果とよく一致し、本研究の O_2 の存在する場合としない場合で異なった化合物を与えるという実験事実を説明することができる。しかし本研究では C_3H_6 のような非対称オレフィンの場合、 NO_3 が二重結合の両端のどちらの炭素原子に付加するかについては明確な結論は得られなかった。

図11にみられる実験事実は O_2 の存在する場合 NPPN を前駆体として PGDN が生成していることを示唆しており図12の反応スキームでよく説明される。さらに O_2 の存在しない場合に、 $HCHO$ 、 CH_3CHO 、1-formylethyl nitrate の生成はみられないがプロピレンオキシドの生成はみられるという実験事実もまた図12のスキームと矛盾しない。

スモッグチャンバーを用いた $C_3H_6 - NO_4$ - 空気系の光化学反応では PGDN のみが確認され NPPN の確認が行われなかったが、以上の反応機構から、光化学反応系においても PGDN の前駆体として NPPN が生成していることが推定される。このような新しい型の過硝酸エステルについても、その生体影響は将来明らかにされる必要があるものと思われる。

まとめ

1) スモッグチャンバーを用いた $C_3H_6-NO_x$ - 空気系の光酸化反応において新しい型の光化学二次汚染物質、PGDN が見いだされた。その生成量は C_3H_6 (3.0 ppm), NO_x (1.5 ppm) の初期濃度に対し、PAN の数分の 1, 約 0.10 ppm であり、初期 NO_x 中の NO , NO_2 の比率, および空気中の加湿の有無によってほとんど影響されなかった。

2) $N_2O_5 + C_3H_6$ - 空気系の暗反応において PGDN は最終主生成物であり、前駆体として NPPN の生成を経由していることがわかった。この反応における活性種は NO_3 ラジカルであり、反応は NO_3 の二重結合への付加反応で開始されるものと結論された。 $C_3H_6 - NO_x$ - 空気系光酸化反応の場合も同様の反応機構で PGDN が生成するものと考えられ、その生成機構が提出された。

謝 辞

化学イオン化ガスクロ質量分析計を使わせて頂いた、千葉大学工学部鈴木伸教授、古賀修博士に深謝いたします。

引用文献

- 1) Akimoto, H., Bandow, H., Sakamaki, F., Inoue, G., Hoshino, M., Okuda, M., "Photooxidation of the Propylene-Nitrogen Oxides-Air System Studied by Long-path Fourier Transform Infrared Spectroscopy, submitted to Environ. Sci. Technol. [本報告書, 報文 1 参照]
- 2) Hanst, P.L., Wilson, W.E., Patterson, R.K., Gay, B.W. Jr., Chaney, L.W., Burton, C.S., "A Spectroscopic Study of California Smog," EPA-650/4-75-006 (1975).
- 3) Tuazon, E.C., Graham, R.A., Winer, A.M., Easton, R.R., Pitts, J.N. Jr., Hanst, P.L., Atmos. Environ., 12, 865 (1978).
- 4) Fox, D.L., Wright, R.S., "Photochemical Smog Mechanisms, HC- NO_x - SO_2 Systems," Proceedings of the Fourth International Clean Air Congress, Tokyo, 1977.
- 5) Miller, D.F., Spicer, C.W., J. Air Pollut. Contr. Assoc., 25, 940 (1975).
- 6) Spicer, C.W., Miller, D.F., J. Air pollut. Contr. Assoc., 26, 45 (1976).
- 7) Okita, T., Morimoto, S., Izawa, M., Kanno, S., Atmos. Environ., 10, 1085 (1976).
- 8) "Ozone and Other Photochemical Oxidants," National Academy of Sciences, Washington D.C., 1977.
- 9) Altshuller, A.P., Kopczynski, S.L., Lonneman, W.A., Becker, T.L., Slater, R., Environ. Sci. Technol., 1, 899 (1967).
- 10) Altshuller, A.P., Bufalini, J.J., Environ. Sci. Technol., 5, 39 (1971).
- 11) Gay, B.W. Jr., Bufalini, J.J., Environ. Sci. Technol., 5, 423 (1971).
- 12) Crater, W., deC., Ind. Eng. Chem., 21, 674 (1929).
- 13) Urbanski, T., Wintanowski, M., Trans. Faraday Soc., 59, 1039 (1963).
- 14) Colthup, N.B., Daly, L.H., and Wiberley, S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964, p.286.
- 15) Japer, S.M., Niki, H., J. Phys. Chem., 79, 1629 (1975).
- 16) Camera, E., Pravisami, D., Anal. Chem., 39, 1645 (1967).
- 17) Stephens, E.R., "The Photochemical Olefin-Nitrogen Oxides Reaction," in Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere, Interscience, New York, 1961, p. 51.

- 18) Stewart, R.D., Peterson, J.E., Newton, P.L., Hake, C.L., Hosko, H.L., Lebrun, A.J., Lawton, G.M., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **30**, 377 (1974).
- 19) Carmichael, P., Lieben, J., *Arch. Environ. Health*, **7**, 424 (1963).
- 20) Clark, D.G., Litchfield, M.H., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **15**, 157 (1969).
- 21) Jones, R.A., Strickland, J.A., Siegel, J., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **22**, 128 (1972).
- 22) Mattson, J.L., Crock, J.W., Jr., Jenkins, L.J. Jr., "Effects of Propylene Glycol 1, 2-Dinitrate on Rhesus Monkey," U.S. UTIS, AD-A0234770 (1975).
- 23) "Limits for Human Exposure to Air Contaminants," in *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th edition, CRC Press Cleveland, Ohio, 1974, p. D-87.
- 24) Fraser, R.T.M., Paul, N.C., *J. Chem. Soc. (B)*, **59**, 1039 (1963).
- 25) Suzuki, S., Koga, O., Das, R.C., *Chem. Lett.*, **1978**, 573.
- 26) Hains, L.B., Adkins, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1419 (1925).
- 27) Dem'yanov, N.Y., *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, **1930A**, 447 (1931). [*C.A.*, **25**, 1215 (1931)].
- 28) Stevens, T.E., Emmons, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6008 (1957).
- 29) Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., *Chem. Phys. Lett.*, **55**, 289 (1978).

プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応における
プロピレンの減衰速度とOHラジカル濃度の推定

Decay Rate of Propylene and Estimation of OH Radical Concentration
in the Photooxidation of Propylene-Nitrogen Oxides-Dry Air System

秋元 肇¹・酒巻史郎¹・井上 元¹・奥田典夫¹

Hajime AKIMOTO¹, Fumio SAKAMAKI¹, Gen INOUE¹
and Micho OKUDA¹

要 旨

C₃H₆-NO_x-乾燥空気系の光酸化反応におけるC₃H₆の減衰速度の解析から、この反応系における最大OHラジカル濃度、[OH]_{max}の推定を行った。得られた[OH]_{max}は、[C₃H₆]₀ = 0.1 - 0.5 ppm, [NO_x]₀ = 0.04 - 0.29 ppm, k₁ = 0.13 - 0.37 min⁻¹の実験条件下で、±30%の誤差内で(1 - 6) × 10⁻⁶ molecule cm⁻³であった。[OH]_{max}は光量に一次に比例することがわかった。また[OH]_{max}は[C₃H₆]₀/[NO_x]₀ ≥ 2 ~ 3の領域では[C₃H₆]₀によらずほぼ一定で、[NO_x]₀について0.22 ± 0.01次、すなわち[NO_x]₀のほぼ、4乗根に比例することがわかった。これに対し、O₃およびOHによるC₃H₆の全減衰速度はこの初期濃度比の領域で[NO_x]₀の平方根に比例することが見いだされた。

Abstract

The maximum concentration of OH radical, [OH]_{max} was estimated from the dissipation rate of C₃H₆ in the photooxidation of C₃H₆-NO_x-dry air (H₂O less than 1 ppm) system. The experiments were performed using an evacuable and bakable smog chamber with a volume of 6065 L. The [OH]_{max} obtained were in the range of (1 - 6) × 10⁶ molecule cm⁻³ with an error of ±30% under the experimental conditions of [C₃H₆]₀ = 0.1 - 0.5 ppm and [NO_x]₀ = 0.04 - 0.29 ppm, and k₁ = 0.13 - 0.37 min⁻¹. The [OH]_{max} was found to be proportional to light intensity. It was also shown that [OH]_{max} was independent of [C₃H₆]₀ when

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

$[C_3H_6]_0/[NO_x]_0 > 2 \sim 3$, and dependence of $[OH]_{max}$ on $[NO_x]_0$ was obtained.

はじめに

OH ラジカルが、対流圏内の汚染大気中およびバックグランド大気中に存在する有機化合物と直接反応して、それらの消費をもたらしていることが近年明らかになり、大気化学反応におけるその重要性が強調されている¹⁻¹³⁾。たとえば、汚染大気中では、OH ラジカルと炭化水素類の反応は OH から NO_2 への変換および光化学的オゾンの生成をもたらし¹⁻³⁾、バックグランド大気中ではハロカーボン類の対流圏内滞在時間は、OH ラジカル濃度によって決定されている¹⁴⁻¹⁶⁾ものと考えられている。

これらのことから炭化水素類およびハロカーボン類の減衰速度から逆に汚染大気中⁸⁾およびバックグランド大気中^{15,16)}の平均のOH濃度を推定する試みがなされている。このような方法で Calvert⁸⁾によって見積もられたロサンゼルス市の汚染大気中のOH濃度は $(1.0 \pm 0.8) \times 10^{-7}$ ppm すなわち $(2.5 \pm 2.0) \times 10^{-6}$ molecule cm^{-3} であり、一方 Wang ら¹⁷⁾によってレーザーけい光法により、デトロイト近郊で直接測定されたOH濃度は $(1 - 5) \times 10^7$ molecule cm^{-3} と報告されている。これに対しバックグランド大気中ではハロカーボンの減衰から見積もられた値^{9-11,13,15,16)}は $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ molecule cm^{-3} 、Davis¹⁸⁾らによりレーザーけい光法で直接測定された値は、 $(1 - 3) \times 10^6$ molecule cm^{-3} となっている。

大気化学におけるOHラジカルの重要性にもかかわらず、スモッグチャンバー実験において、反応物質の初期濃度や光量の変化に対してOH濃度がどのように変化するかを調べた系統的研究はまだ報告されていない。特定の条件下における実験としては Wu ら¹⁹⁾による炭化水素- NO_x -空気系について、レーザーけい光法と炭化水素の減衰からの推定の両方から、OH濃度を見積もった研究が報告されている。

本研究では、 $C_3H_6 - NO_x -$ 乾燥空気系の光酸化反応において、光量および C_3H_6 、 NO_x の初期濃度を系統的に変化させた場合の C_3H_6 の減衰速度の解析から、推定されるOHラジカル濃度が、それら反応パラメーターに対しどのように変化するかを調べ、それらの間の一般的な定量関係を確立することを試みた。

実 験

実験に用いられた真空排気型光化学スモッグチャンバーおよび実験の操作については、以前に述べられている^{20,21)}。本実験に用いられた乾燥空気中の H_2O は1ppm以下であり、実験温度は $30 \pm 2^\circ C$ である。プロピレンの分析はFIDGCを用いて行われ、 O_3 および NO_x の測定は市販の化学発光法による連続測定装置を用いて行われた。オゾン測定器の較正は、別に報告したように長光路フー

リエ変換赤外分光器を用いた赤外吸光度法により行った²²⁾。

データ解析

本研究で解析した $C_3H_6 - NO_x$ - 乾燥空気系のデータは以前に O_3 生成について報告した²¹⁾ 実験で得られたものであり、計算に用いられた、 C_3H_6 および O_3 濃度についての生データは国立公害研究所研究報告第4号²⁴⁾ に資料として掲載されている。 C_3H_6 (3.0 ppm), NO (1.5 ppm) の高濃度実験 (Run 28) は、以前の報告^{21,24)} には含まれていないが、本報告書の報文1中の Run 1 と同一の実験である。

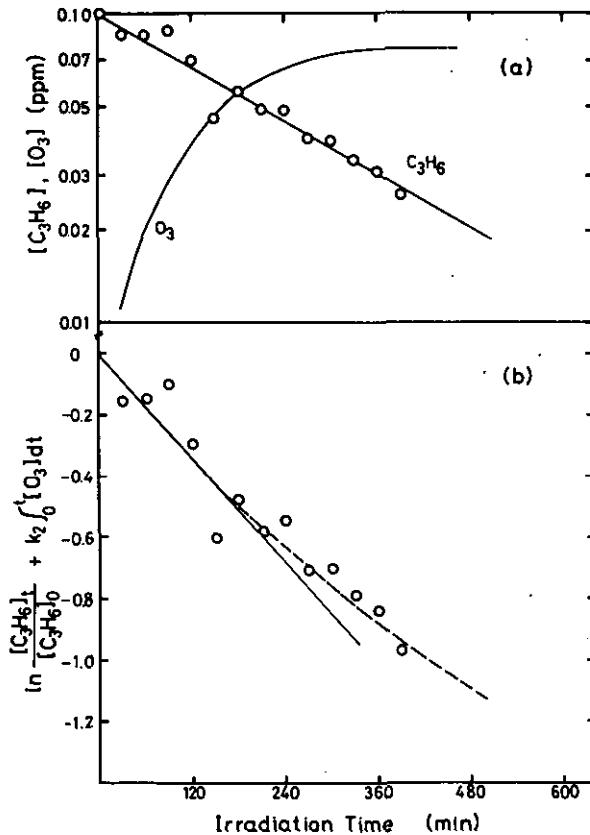


図1(a) $C_3H_6 - NO_2$ 系における照射後の C_3H_6 および O_3 の濃度変化. $[C_3H_6]_0 = 0.10$, $[NO_2]_0 = 0.021$, $[NO]_0 = 0.005$ ppm, $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$.

(b) 同上の、実験に対する式(2)のプロット。

Fig. 1 (a) Time variations of the concentration of C_3H_6 and O_3 after irradiation. $[C_3H_6]_0 = 0.10$, $[NO_2]_0 = 0.021$, $[NO]_0 = 0.005$ ppm, $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$. (b) The plot of Equation (2) for the above run.

C₃H₆-NO_x-空気系の光酸化反応では、C₃H₆は、OH、O₃、O、HO₂、NO₃などの活性種によって直接消費されるものと考えられる。これら各々の活性種によるC₃H₆消費の相対速度については計算機シミュレーションによるいくつかの研究²⁻⁵⁾が報告されているが、それらの結果によるとC₃H₆の減衰の90%以上はOHとO₃とによってもたらされることが知られている。したがってC₃H₆の減衰のうちOHとO₃以外の活性種によるものを無視すると、C₃H₆の減衰速度は

$$-\frac{d[C_3H_6]}{[C_3H_6]dt} = k_2[O_3] + k_3[OH] \quad (1)$$

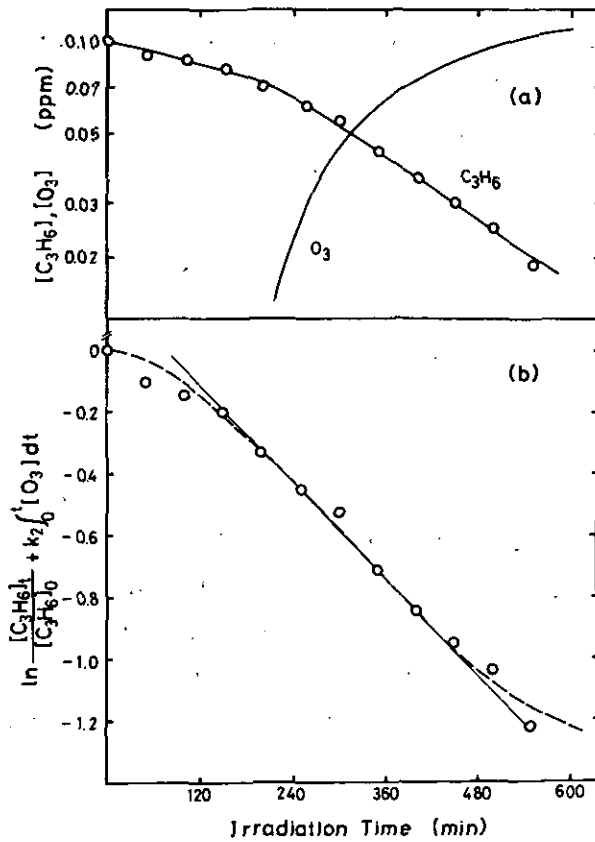


図2(a) C₃H₆-NO系における光照後のC₃H₆、おけるO₃の濃度変化
 [C₃H₆]₀ = 0.10, [NO₂]₀ = 0.001, [NO]₀ = 0.033 ppm,
 k₁ = 0.16 min⁻¹.

(b) 同上的実験に対する式(2)のプロット

Fig. 2 (a) Time variations of the concentration of C₃H₆ and O₃ after irradiation. [C₃H₆]₀ = 0.10, [NO₂]₀ = 0.001, [NO]₀ = 0.033 ppm, k₁ = 0.16 min⁻¹. (b) The plot of Equation (2) for the above run.

と表される。ここで k_2 , k_3 はそれぞれ C_3H_6 と O_3 および OH との素反応速度定数である。式(1)を積分して

$$\ln \frac{[C_3H_6]_t}{[C_3H_6]_0} + k_2 \int_0^t [O_3] dt = -k_3 [OH]_{av} t \quad (2)$$

が得られる。ここで $[OH]_{av}$ は時間0から t までの OH の平均濃度である。式(2)の左辺は C_3H_6 の全減衰量と O_3 による減衰量との差、すなわち OH による減衰量を表している。したがって式(2)の左辺を時間に対してプロットすれば、そのこう配から OH による C_3H_6 の減衰速度が得られる。計算にあたっては k_2 の値として Japer ら²³⁾ による値 $k_2 = (13.0 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた。

図1(a)および2(a)はそれぞれ C_3H_6 を NO_2 または NO とともに乾燥空气中で照射したときの C_3H_6 の減衰と O_3 の生成の典型的な経時変化を示したものである。 $C_3H_6-NO_2$ 系では図1(a)にみるように、 C_3H_6 は時間とともにほぼ指数的減衰を示すが、いくつかの実験では、照射の初期に多少の誘導期がみられた。これに対し C_3H_6-NO 系の場合には、 C_3H_6 の減衰は図2(a)にみられるようにゆっくりした誘導期の後にはほぼ指数的な減衰が続くことがわかる。

図1(b), 2(b)は、それぞれ図1(a), 1(b)に対する式(2)のプロットを示している。 $C_3H_6-NO_2$ 系の場合には図1(b)に示されるように、こう配は時間とともに単調に減少するが、 C_3H_6-NO 系の場合には図2(b)のようにこう配が最初時間とともに増加し、後に減少するという型の曲線になることがわかる。このことは $C_3H_6-NO_2$ 系では OH ラジカル濃度が照射の初期に大きくて後に減少するのに対し、 C_3H_6-NO 系では OH ラジカル濃度は反応の途中で最大となることを示している。

本研究では図1(a), 2(a)に示されたような時間 t に対する $\log [C_3H_6]_t$ のプロットの直線部分のこう配から C_3H_6 の全減衰速度 $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6] dt)_T$ を得た。また図1(b), 2(b)に示されたような式(2)のプロットの直線部分の最大こう配から C_3H_6 の OH による減衰速度 $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6] dt)_{OH}$ を得た。さらにこのこう配の値から Atkinson と Pitts²⁵⁾ によって報告されている、 $k_3 = (2.51 \pm 0.25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を用いて OH ラジカルの濃度を算出した。上に述べたように $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6] dt)_{OH}$ は式(2)のプロットの最大こう配の値をとったので、これから算出された OH 濃度は、光酸化反応において OH ラジカル連鎖反応が最も活発に起こっているときの OH の最大濃度に対応する。このようにして求められた OH の最大濃度を $[OH]_{max}$ と表すことにする。

結 果

表1は得られた解析結果を、各実験の初期濃度条件、光量条件とともに示した。実験はまず C_3H_6 の初期濃度、 $[C_3H_6]_0$ を 0.10 ppm および 0.50 ppm と一定にし NO_x 初期濃度、 $[NO_x]_0$ をそれぞれ $0.02 -$

表1 C₃H₆の減衰速度から求められたOHラジカル濃度
 Table 1. OH Radical Concentrations Determined from the Decay Rate of C₃H₆

Run ^(a)	[C ₃ H ₆] ₀	[NO _x] ₀	[NO] ₀	[NO ₂] ₀	k ₁	$\left(-\frac{d[C_3H_6]}{[C_3H_6]dt}\right)_T$	$\left(-\frac{d[C_3H_6]}{[C_3H_6]dt}\right)_{OH}$	[OH] _{max} ^(b)
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(min ⁻¹)	(x10 ⁻³ min ⁻¹)	(x10 ⁻³ min ⁻¹)	(x10 ⁶ molecule cm ⁻³)
2	0.10	0.0196	0.0154	0.0042	0.16	2.49	2.00	1.3
3	0.10	0.0255	0.0046	0.0209	0.16	3.38	2.81	1.9
4	0.10	0.0342	0.0329	0.0013	0.16	3.85	2.60	1.7
5	0.10	0.0359	0.0040	0.0319	0.16	3.76	3.36	2.2
6	0.10	0.0430	0.0217	0.0213	0.16	4.30	3.14	2.1
7	0.10	0.0516	0.0488	0.0028	0.16	4.68	2.78	1.8
8	0.10	0.0630	0.0478	0.0152	0.16	4.93	3.38	2.2
10	0.50	0.0452	0.0040	0.0412	0.16	3.74	3.00	2.0
11	0.50	0.0896	0.0082	0.0814	0.16	4.96	3.45	2.3
13	0.50	0.0901	0.0818	0.0083	0.16	5.44	2.63	1.7
14	0.50	0.187	0.0110	0.176	0.16	7.83	3.97	2.6
15	0.50	0.290	0.255	0.036	0.16	11.0	4.46	3.0
16	0.05	0.0382	0.0035	0.0347	0.16	1.91	1.51	1.0
17	0.15	0.0393	0.0035	0.0359	0.16	4.88	2.54	1.7
19	0.30	0.0391	0.0049	0.0341	0.16	4.98	2.47	1.6
20	0.40	0.0393	0.0046	0.0347	0.16	4.93	2.50	1.7
21	0.20	0.0863	0.0092	0.0771	0.16	6.07	3.54	2.4
22	0.33	0.0912	0.0077	0.0835	0.16	6.86	3.42	2.3
23	0.50	0.0850	0.0115	0.0735	0.367	10.1	8.93	5.9
24	0.50	0.0900	0.0120	0.0780	0.308	8.38	7.04	4.7
25	0.50	0.0830	0.0094	0.0736	0.247	7.36	5.00	3.3
26	0.50	0.0881	0.0087	0.0794	0.189	6.27	4.42	2.6
27	0.50	0.0889	0.0068	0.0821	0.130	5.41	2.86	1.9
28	3.02	1.500	1.477	0.0023	0.27	15.8	10.0	6.6

(a) Run numbers are in common to those in Ref. (20).

(b) The values are based on k₃ = 2.51 x 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ sec⁻¹. (Ref. 25).

(c) k₁ = 0.16 ± 0.02 for Runs 2 - 22.

0.063ppmおよび0.045 - 0.290ppmの範囲で変化させて行われ、つきに[NO_x]₀を、0.04ppmおよび0.09ppmと一定にし[C₃H₆]₀を、0.05 - 0.40ppmおよび0.20 - 0.50ppmの範囲で変化させて行った。さらに[NO_x]₀ = 0.09ppm, [C₃H₆]₀ = 0.50ppmの条件で光量をk₁値で0.13 - 0.37 min⁻¹の範囲で変化させた実験を行った。

表1に与えられた(-d[C₃H₆]/[C₃H₆]dt)_Tの値に伴う統計的ばらつき誤差は±10%, (-d[C₃H₆]/[C₃H₆]dt)_{OH}の値に伴うばらつき誤差は±20%程度である。[OH]_{max}に伴うばらつき誤差は上の(-d[C₃H₆]/[C₃H₆]dt)_{OH}についてのものと同じであるが、k₃の値に伴う誤差を考慮して、[OH]_{max}の誤差は±30%程度と思われる。

(-d[C₃H₆]/[C₃H₆]dt)_Tおよび(-d[C₃H₆]/[C₃H₆]dt)_{OH}の[C₃H₆]₀に対する依

存性を図3に, $[\text{NO}_x]_0$ に対する依存性を図4に, さらに k_1 値に対する依存性を図5にそれぞれ示した。

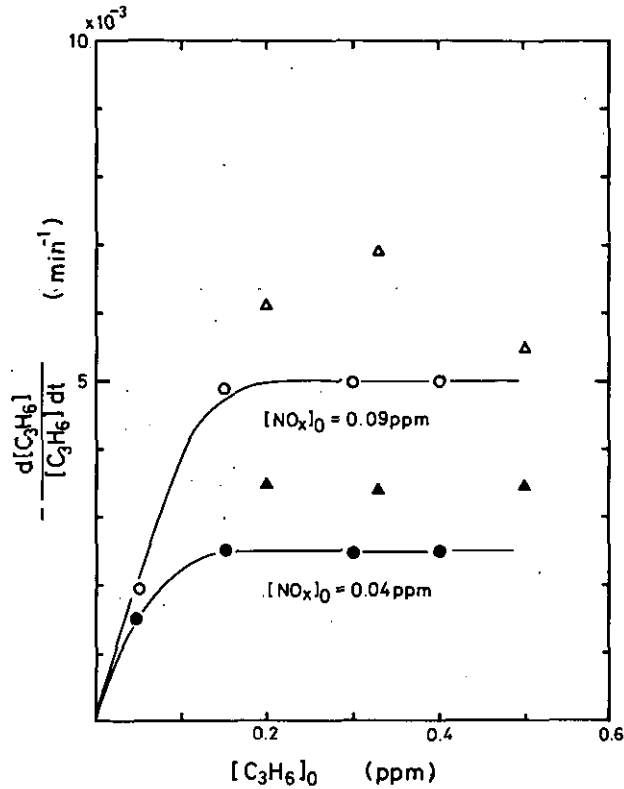


図3 $[\text{NO}_x]_0$ 一定のときの C_3H_6 減衰速度の $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対する依存性。 $[\text{NO}_x]_0 \approx 0.09 \text{ ppm}$ に対し $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_T$ (Δ), $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_{OH}$ (\circ); $[\text{NO}_x]_0 \approx 0.04 \text{ ppm}$ に対し $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_T$ (\blacktriangle), $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_{OH}$ (\bullet); $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ 。

Fig. 3 Dependences of the decay rates of C_3H_6 on $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ for the constant initial concentrations of NO_x . $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_T$ (Δ) and $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_{OH}$ (\circ) for $[\text{NO}_x]_0 \sim 0.09 \text{ ppm}$, $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_T$ (\blacktriangle) and $(-\text{d}[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_{OH}$ (\bullet) for $[\text{NO}_x]_0 \sim 0.04 \text{ ppm}$. $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ 。

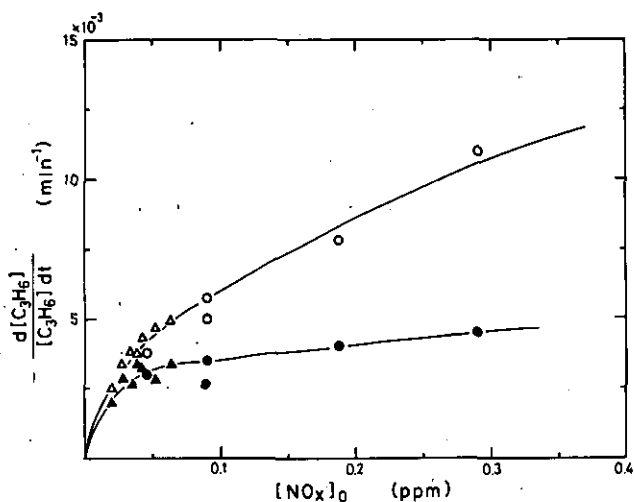


図4 $[C_3H_6]_0$ 一定のときの C_3H_6 減衰速度の $[NO_x]_0$ に対する依存性。 $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ に対し $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (○), $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (●); $[C_3H_6]_0 = 0.10 \text{ ppm}$ に対し $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (△), $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (▲); $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$

Fig. 4 Dependences of the decay rates of C_3H_6 on $[NO_x]_0$ for the constant initial concentration of C_3H_6 . $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (○) and $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (●) for $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$. $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (△) and $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (▲) for $[C_3H_6]_0 = 0.10 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$.

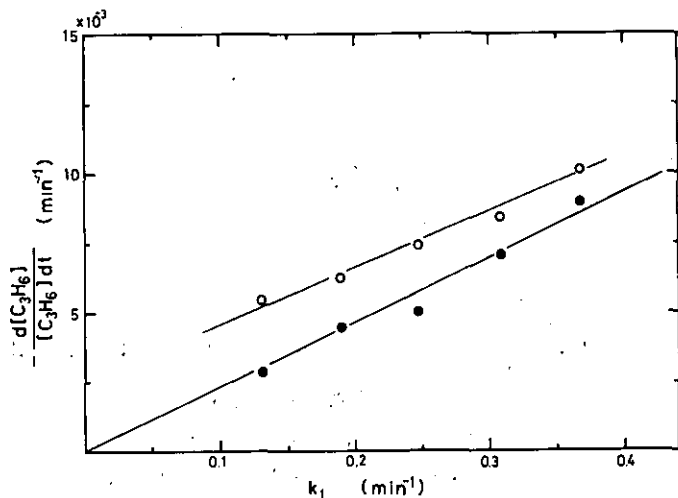


図5 C_3H_6 減衰速度の k_1 値に対する依存性。 $[C_3H_6]_0 = 0.50$, $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$; $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (○); $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (●)

Fig. 5 Dependences of the decay rates of C_3H_6 on k_1 value. $[C_3H_6]_0 = 0.50$, $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$, $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ (○), $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_{OH}$ (●).

考 察

光化学大気汚染における OH ラジカル的重要性は一般に認められているので¹⁻³⁾, $C_3H_6-NO_x$ - 空気系の光酸化反応における OH ラジカル濃度と $[C_3H_6]_0$, $[NO_x]_0$, k_1 値などの反応パラメーターとの間の一般的な関係を確立することは非常に興味あることと思われる。

図5に示されたように, プロピレンの OH ラジカルによる減衰速度, すなわち $[OH]_{max}$ は k_1 の値に一次に比例することがわかる。この結果は, 種々の炭化水素に対し, NO の酸化速度が光量に比例するという Glasson ら²⁶⁾ の実験結果と相補的なものと考えられ, 一般に炭化水素- NO_x -空気系の光酸化反応では, OH ラジカル濃度, および NO を NO_2 に酸化する, RO_2 ラジカル濃度は互いに比例しており, とともに光量の一次に比例するものと思われる。これに対し図5は, プロピレンの全減衰速度は光量に正比例しないことを示しているが, これは我々の以前の研究²⁰⁾ でみたように, 生成する最大オゾン濃度, $[O_3]_{max}$ は光量の平方根に比例し, プロピレンの減衰に対するオゾン反応の寄与度が光量によって異なる為であろう。

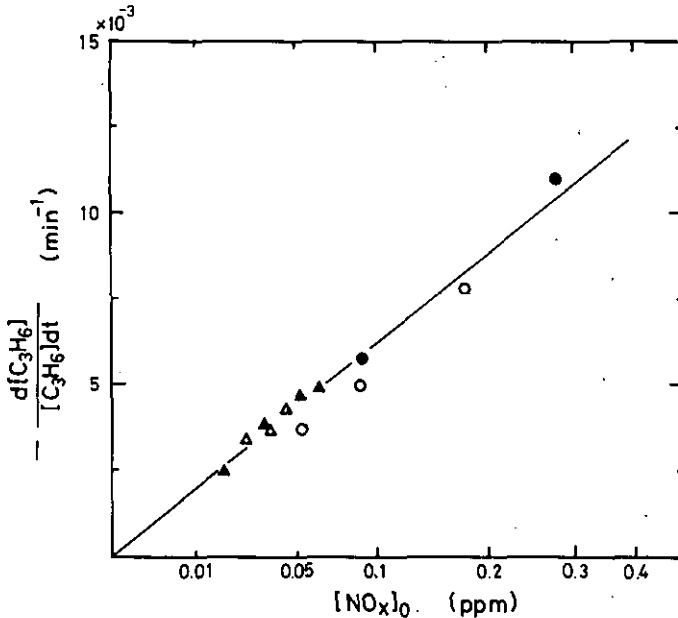


図6 $\sqrt{[NO_x]_0}$ に対する $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ のプロット。横軸は平方根スケール。 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ 。 NO_x の初期組成, 主として NO_2 (○, △), NO , NO_2 平々 (▲), 主として NO (●, ▲)。 $[C_3H_6]_0 = 0.50 \text{ ppm}$ に対し ○, ●; $[C_3H_6]_0 = 0.10 \text{ ppm}$ に対し, △, ▲, ▲。

Fig. 6 Plot of $(-d[C_3H_6]/[C_3H_6]dt)_T$ vs. $\sqrt{[NO_x]_0}$. The abscissa is in a square root scale. $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$. Initial composition of NO_x is mainly NO_2 (○, △), half and half (▲) and mainly NO (●, ▲). The circles and triangles are for $[C_3H_6]_0 = 0.50$ and 0.10 ppm , respectively.

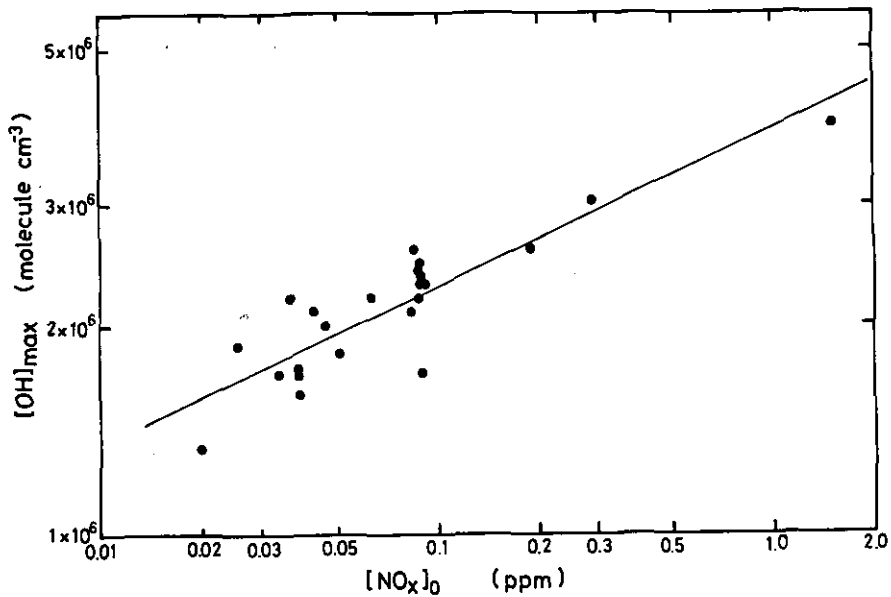


図7 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ 対 $[\text{NO}_x]_0$ の $\log - \log$ プロット。すべての $[\text{OH}]_{\text{max}}$ の値は $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$ に換算

Fig. 7 $\log - \log$ plot of $[\text{OH}]_{\text{max}}$ vs. $[\text{NO}_x]_0$. All values are adjusted to $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$.

我々の以前の研究²⁰⁾では $[\text{NO}_x]_0$ が一定の場合 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は最初 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ とともに増加するが、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 3$ の領域では $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ によらず一定となる。図3によれば $(-d[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_{\text{OH}}$ すなわち $[\text{OH}]_{\text{max}}$ もこれと全く同様の挙動を示すことがわかる。 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ についての C_3H_6 過剰領域は図3から $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 2 \sim 3$ であるが、これは上にみた $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ に対する C_3H_6 過剰領域とはほぼ等しいことは興味深い。

次に、 C_3H_6 過剰領域において、 C_3H_6 の全減衰速度 $(-d[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_3\text{H}_6]dt)_T$ を $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ に対してプロットしたものが図6である。図6では $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}$ 系、 $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_2$ 系、 $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO} - \text{NO}_2$ 系を区別してプロットしてあるが、図から C_3H_6 の全減衰速度は $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ に近似的に比例し、初期 NO_x 中の NO 、 NO_2 の比率には依存しないことがわかる。 C_3H_6 の全減衰速度についてのこの挙動は、我々の以前の研究で明らかになった $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の挙動とよく一致しており、初期 NO_x 中の NO 、 NO_2 組成は OH および O_3 が最大濃度に到達する時間のみ影響を及ぼし、 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ 、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の値自身にはほとんど影響しないことがわかった。

OH ラジカルによる C_3H_6 の減衰速度およびこれから得られる $[\text{OH}]_{\text{max}}$ の $[\text{NO}_x]_0$ に対する依存性は図4に示したように C_3H_6 の全減衰速度に対するものとは異なっている。図7は $[\text{NO}_x]_0$ に対する $[\text{OH}]_{\text{max}}$ の $\log - \log$ プロットである。図7では表1に掲げたデータのうち C_3H_6 過剰

領域でないことが明らかな Run16を除いた全てのデータがプロットされている。光量の異なっている実験のデータについては $[\text{OH}]_{\text{max}}$ と k_1 値との比例関係を用いて、 $k_1 = 0.16 \text{min}^{-1}$ の値に換算して示されている。高濃度領域における実験 ($[\text{NO}_x]_0 = 1.5 \text{ppm}$) に対するプロットが低濃度領域における実験のプロットの延長線上にのことは興味深い。図7から $\log [\text{NO}_x]_0$ に対する $\log [\text{OH}]_{\text{max}}$ のプロットの傾きは、 0.22 ± 0.01 、すなわち $[\text{OH}]_{\text{max}}$ は $[\text{NO}_x]_0$ のほぼ4乗根に比例することがわかる。ここで得られた $[\text{OH}]_{\text{max}}$ の $[\text{NO}_x]_0$ 依存性、および上で論じた k_1 値依存性から、 $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x - \text{乾燥空気系}$ の光酸化反応における $[\text{OH}]_{\text{max}}$ は、 C_3H_6 過剰領域では一般に、

$$[\text{OH}]_{\text{max}} = (2.39 \pm 0.50) \times 10^7 \cdot k_1 [\text{NO}_x]_0^{0.22 \pm 0.01} \quad (3)$$

で表されることがわかった。式(3)の誤差は95%精度に相当する値である。

Wu ら¹⁹⁾ は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.97 - 1.45 \text{ppm}$ 、 $[\text{NO}_x] = 3.2 - 4.1 \text{ppm}$ 、 $k_1 = 0.22 \text{min}^{-1}$ の条件下での OH 濃度として、 $(1.5 \pm 0.7) \times 10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$ を報告している。彼らの値は、 k_3 の値を使って計算しなおすと、 $(1.0 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$ となり、上の式(3)からの推定値 $(7.0 \pm 1.8) \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ とかなり良く一致する。しかし彼らの実験条件は本研究で定義された C_3H_6 過剰領域にはないものと思われ、詳しい比較はできなかった。

太陽光強度として $k_1 = 0.40 \text{min}^{-1}$ をとったとき実際の野外大気中の NO_x 濃度を $0.02 - 0.3 \text{ppm}$ とすると、本研究の式(3)から予想される OH 濃度は $(4.0 - 7.3) \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ となる。この値は Calvert⁸⁾ によってロサンゼルスの大気中の値として推定された $(2.5 \pm 2.0) \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ とかなり良く一致しているが、Wang ら¹⁷⁾ による直接測定値 $(1 - 5) \times 10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$ よりは、かなり低く、後者の値はやや OH 濃度を大きく見積もり過ぎているのではないと思われる。他方 NO_x を $2 - 5 \text{ppb}$ を含むバックグラウンド大気中の OH 濃度を式(3)から見積もってみると、 $k_1 = 0.40 \text{min}^{-1}$ に対して $(2.4 - 3.0) \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ となり、Davis ら¹⁸⁾ によって測定された値 $(1 - 3) \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ とかなり良く一致している。

スモッグチャンバー実験から見積もられる、OH 濃度をさらに実際の大气中の値と比較する為には、湿度の影響および OH 生成能からみた環境大気的光化学反応性を明らかにしなければならない。それらについては、現在、当研究室で研究中である。

まとめ

スモッグチャンバーを用いた $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x - \text{乾燥空気系}$ の光酸化反応における C_3H_6 の減衰速度から、系に存在する OH ラジカルの最大濃度 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ を見積もった。 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ は $[\text{NO}_x]_0$ が一定のとき $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ の増加とともに増加するが、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 2 \sim 3$ でほぼ一定となり、 C_3H_6 過剰領域に入る。この領域において $[\text{OH}]_{\text{max}}$ と $[\text{NO}_x]_0$ および k_1 値との間に次の関係が

成立することがわかった。

$$[\text{OH}]_{\max} = (2.39 \pm 0.50) \times 10^7 \cdot k_1 [\text{NO}_x]_0^{0.22 \pm 0.01}$$

本研究、および我々の以前の研究によって明らかになった $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{NO}_x - \text{乾燥空気系光酸化反応}$ における $[\text{OH}]_{\max}$ および $[\text{O}_3]_{\max}$ の $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 、 $[\text{NO}_x]_0$ および k_1 値に対する依存性をまとめると下表の通りである。

	$[\text{OH}]_{\max}$	$[\text{O}_3]_{\max}$
(i)	$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 2 \sim 3$ で $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ によらず一定	$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 \geq 3$ で $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ によらず一定
(ii)	上の領域で $[\text{NO}_x]_0^{0.22}$ に比例	上の領域で $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ に比例
(iii)	k_1 に比例	$\sqrt{k_1}$ に比例
(iv)	$[\text{NO}_x]_0 = \text{一定の時}$ $[\text{NO}_2]_0 / [\text{NO}]_0$ によらない	同左

引用文献

- 1) Heicklen, J., Westberg, K., Cohen, N., "Chemical Reaction in Urban Atmospheres," p. 55, C.S. Tuesday, Ed., American Elsevier Press, New York, 1971.
- 2) Niki, H. Daby, E.E., Weinstock, B., Adv. Chem. Ser. 113, 16 (1972).
- 3) Demerjian, K.L., Kerr, J.A., Calvert, J.G., Adv. Environ. Sci. Technol., 4, 1 (1974).
- 4) Doyle, G.J., Lloyd, A.C., Darnall, K.R., Winer, A.M., Pitts, J.N. Jr., Environ. Sci. Technol., 9, 237 (1975).
- 5) Calvert, J.G., McQuigg, R.D., Int. J. Chem. Kinet. Symp., 1, 113 (1975).
- 6) Darnall, K.R., Lloyd, A.C., Winer, A.M., Pitts, J.N. Jr., Environ. Sci. Technol., 10, 692 (1976).
- 7) Wu, C.H., Japar, S.M., Niki, H., J. Environ. Sci. Health. A11, 191 (1976).
- 8) Calvert, J.G., Environ. Sci. Technol., 10, 257 (1976).
- 9) Crutzen, P.J., Tellus, 26, 47 (1974).
- 10) Warneck, P., Planet. Space Sci., 23, 1507 (1975).
- 11) Levy, H., Planet. Space Sci., 21, 575 (1972).
- 12) Chemeides, W., Walker J.C.G., J. Geophys. Res., 78, 8751 (1973).
- 13) Crutzen, P.J. Fishman, J. Geophys. Res. Lett., 4, 321 (1977).
- 14) Davis, D.D., Machado, G., Conaway, B., Oh, Y., Watson, R., J. Chem. Phys., 65, 1268 (1976).
- 15) Singh, H.B., Geophys. Res. Lett., 4, 453 (1977).
- 16) Neely, W.B., Plonka, J.H., Environ. Sci. Technol 12, 317 (1978).
- 17) Wang, C.C., Davis, Jr., L.I., Wu, C.H., Japar, S., Niki, H., Weinstock, B., Science 189, 797 (1975).
- 18) Daves, D.D., Heaps, W., Mc Gee, T., Geophys. Res. Lett. 3, 331 (1976).
- 19) Wu, C.H., Wang, C.C., Japar, S.M., Davis, Jr., L.I., Hanabusa, M., Killinger, D., Niki, H., Weinstock, B., Int. J. Chem. Kinet., 8, 765 (1976).
- 20) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., Environ. Sci. Technol., 13, 53 (1979).

- 21) Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., *Environ. Sci. Technol.* **13**, 471 (1979).
- 22) Akimoto, H., Inoue, G., Sakamaki, F., Hoshino, M., Okuda, M., *J. Jpn. Soc. Air Pollut.* **13**, 266 (1978).
- 23) Japar, S.M., Wu, C.H., Niki, H., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2318 (1974).
- 24) Research Report from the National Institute for Environmental Studies (Tsukuba, Ibaraki, Japan), R-4-78, pp. 67-93, August 1978.
- 25) Atkinson R., Pitts, J.N. Jr., *Chem. Phys.* **63**, 3591 (1975).
- 26) Glasson W.A., Tuesday C.S., *J. Air Pollut. Control Assoc.* **20**, 239 (1970).

II - 4

プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系光酸化反応
におけるオゾン生成の研究
Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen
Oxides-Humidified Air System

酒巻史郎¹・秋元 肇¹・奥田典夫¹
Fumio SAKAMAKI¹, Hajime AKIMOTO¹
and Michio OKUDA¹

要 旨

真空排気，焼き出し可能型スモッグチャンバーを用いてプロピレン-窒素酸化物-加湿空気系での光照射実験を行い，オゾン生成に対する湿度の影響について研究した。相対湿度を0～62%と変化させてオゾン生成に対する湿度の影響を調べたところ，湿度を増加させるとO₃生成速度は早くなるが，一方生成する最大オゾン濃度は低下する，特にその傾向は相対湿度20%以下で顕著であることがわかった。また相対湿度50±10%（一定）の条件下でオゾン生成に対するプロピレン，窒素酸化物初期濃度の影響を調べたところ，プロピレン過剰な領域では，生成する最大オゾン濃度（〔O₃〕_{max}）はオゾンの光定常濃度（〔O₃〕_{ps}）に比例し，〔O₃〕_{max} = 9.2〔O₃〕_{ps}，という関係が成立することがわかった。この係数は乾燥空気系に対する値より約25%小さい。

Abstract

Photochemical experiments were performed investigating the effect of humidity on the formation of ozone in propylene-nitrogen oxides-humidified air system using an evacuable and bakable smog chamber. As the humidity increased, the ozone formation rate increased but the ultimate maximum concentration of ozone decreased. The decrease of ozone maximum was marked at the lower humidity (R.H. < 20%). When the initial concentrations of C₃H₆ and NO_x were varied investigating the formation of ozone under the condition of constant humidity (R.H. = 50 ± 10%), the relationship, [O₃]_{max} = 9.2 [O₃]_{ps}, was obtained in the

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

range of excess $[C_3H_6]_0$, where $[O_3]_{ps}$ is the photostationary state concentration of ozone in the absence of C_3H_6 for the same initial concentration of NO_x .

はじめに

いわゆる光化学大気汚染現象とは、大気中に放出された炭化水素や窒素酸化物に太陽光が照射されることにより各種光化学二次生成物を生成し、人間や動植物に被害を与える現象であるが、光化学二次生成物の中でも特にオゾンによる影響が大きいことが知られている。したがって、これまで一次汚染質である炭化水素、窒素酸化物と生成するオゾンとの間の関係を明確化するために、スモッグチャンバーを使った数多くの研究が成されてきているが、いまだに濃度間の定量的関係を一般化したものは得られていない。一方、我々は先にプロピレン- NO_x -乾燥空気系光照射実験の結果から、炭化水素過剰の領域では生成するオゾンの最大量 ($[O_3]_{max}$) は、そのときの NO_x 初期濃度と光量から導出されるオゾンの光定常濃度 ($[O_3]_{ps}$) に比例する、

$$[O_3]_{max} = (12.4 \pm 1.5) [O_3]_{ps} \quad (I)$$

という結果を得ている¹⁾。しかし、この結果は H_2O が 1 ppm 以下というほとんど水分の存在しない条件で行った結果であり、この(I)式のような関係が環境大気中でも成立しているかどうかを考える場合、環境大気中の水分すなわち湿度の影響を無視できない。これまでオゾン生成に対する湿度の影響を調べた研究がいくつか報告されているが、その定性的な傾向も、あまり明らかではない。すなわち、Rippertonら²⁾による1-ヘキセン- NO_2 系実験や柳原ら³⁾によるプロピレン- NO 系実験では生成する最大オゾンあるいはオキシダントはある湿度のところで極大を示すとされており、一方Wilsonら⁴⁾による1-ブテン- NO_x 系実験では湿度の増大とともに生成するオゾン量は低下していくと報告している。また逆にDimitriades⁵⁾によるエチレン- NO_x 系実験では生成オゾンは湿度の増加とともに微増している。そこで本研究では真空排気型スモッグチャンバーを用いてプロピレン- NO_x 系光照射実験を加湿空気中で行い、生成する最大オゾン濃度に対する湿度や、プロピレン、 NO_x 初期濃度の影響について調べることにより、加湿空気中でのオゾン生成の傾向を明らかにすることを目的とした。

実 験

実験に使用した真空排気型、焼き出し可能なスモッグチャンバーの詳細については以前に報告⁶⁾したので省略する。実験はチャンバー壁面温度 $30 \pm 1^\circ C$ で行い、光量は湿度変化実験では $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ 、初期濃度変化実験では $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ とした。試料空気への加湿は、空気精製装置により精製された乾燥空気 ($H_2O < 1 \text{ ppm}$, $NO_x < 2 \text{ ppb}$, 炭化水素 $< 100 \text{ ppbc}$) に加熱水蒸気を混合させ、チャンバーに導入することにより行った。

NO_x およびオゾンの分析は通常の化学発光型 NO_x 分析計、化学発光型オゾン分析計を使用し、

プロピレンは FID - ガスクロマトグラフ (2% OV-1 / Shimalite, 2 m, 100°C) で分析した。

結果および考察

加湿空気のバックグラウンド反応性 加湿空気のバックグラウンド反応性を調べるために NO₂

(0.084 ppm) のみを混入した相対湿度50%の空気に光を照射した結果を図1に示す。以前の報告⁶⁾では乾燥空気に比較して加湿空気の方が顕著にバックグラウンド反応性が高いと報告し、その結果からバックグラウンド反応性に与える水蒸気の効果に対して種々考察を加えた。しかし今回図1に示した結果では、光照射後約10時間にわたって光定常濃度以上のオゾンの生成はみられず約23時間後にオゾンが最大0.04 ppm生成しているものの、前報⁶⁾(ほぼ同一条件下で約11時間後に0.07 ppm生成)に比較して生成量ははるかに少ない。この違いは主に加湿操作の際の不純物炭化水素の混入度の違いのためと帰結できる。

本研究の結果から、加湿空気系の場合にも乾燥空気系の場合と同様に、炭化水素が全く存在しなければ光定常濃度以上のオゾンは生成しないものと考えられる。したがって加湿空気系において昨年の報告^{6b)}で考察した、

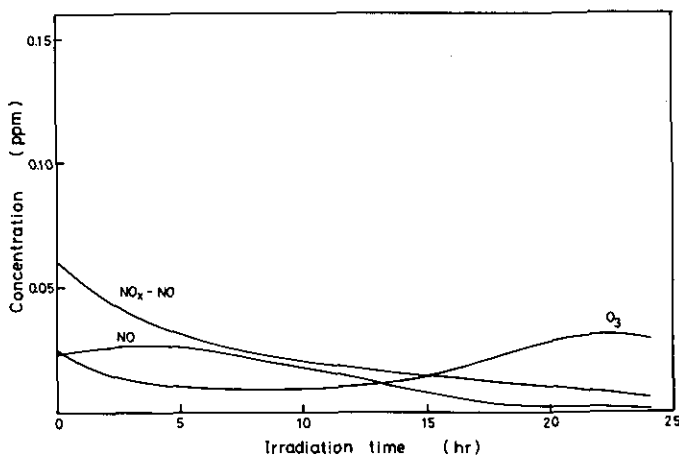
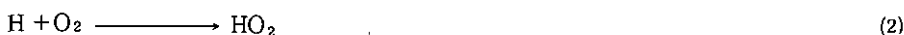


図1 NO₂ (0.084 ppm) - 加湿空気系のバックグラウンド反応性, (NIES-781031)。R.H. = 50%, 30°C, $k_1 = 0.24 \text{ min}^{-1}$

Fig. 1 Background reactivity of humidified air with 0.084 ppm of NO_x. (NIES-781031). R.H. = 50% at 30°C; $k_1 = 0.24 \text{ min}^{-1}$.

の反応サイクルに基づくNOの酸化およびオゾンの蓄積は重要でないものと結論される。図1において10数時間以上の長時間照射で、最大0.04 ppmのオゾン生成がみられたが、これは壁面からの有機物の多少の脱着によるものではないかと思われる。本研究におけるプロピレン-NO_x光照射実験の結果に対するこの程度のバックグラウンド反応性は無視し得るものと考えられる。

オゾン生成に対する湿度の影響 環境大気中には十分な水が存在することから、オゾン生成に対する湿度の影響を無視することはできない。そこでオゾン生成に対する湿度の影響を調べるため、プロピレン、NO_xの初期濃度を一定とし、湿度を変化させた光照射実験を行った。その実験条件と結果を表1に示す。

表1 [O₃]_{max}の相対湿度に対する依存性の実験データ
Table 1. Experimental Data of the Dependence of [O₃]_{max} on Relative Humidity

Run	R.H.(%) at 30°C	[C ₃ H ₆] ₀ (ppm)	[NO _x] ₀ (ppm)	[NO] ₀ (ppm)	[NO ₂] ₀ (ppm)	$\frac{[\text{NO}]_0}{[\text{NO}_2]_0}$	[O ₃] _{max} (ppm)	t _{max} (min)
1	0	0.201	0.0837	0.0572	0.0265	0.68	0.245	690
2	10	0.197	0.0860	0.0647	0.0213	0.75	0.201	500
3	26	0.199	0.0847	0.0616	0.0231	0.73	0.194	430
4	35	0.202	0.0856	0.0622	0.0234	0.73	0.189	380
5	47	0.203	0.0835	0.0663	0.0172	0.79	0.179	400
6	51	0.199	0.0849	0.0500	0.0349	0.59	0.173	300
7	58	0.201	0.0837	0.0627	0.0210	0.75	0.163	340
8	59	0.195	0.0884	0.0657	0.0227	0.74	0.182	390
9	60	0.202	0.0853	0.0578	0.0275	0.68	0.161	350
10	62	0.200	0.0824	0.0600	0.0224	0.73	0.169	430

Light intensity, $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$.

光化学反応機構中での水の役割の一つは、



の反応でHONOを生成し、そのHONOが光分解することによりOHとなり、光化学反応機構中のラジカル連鎖反応を速めることにある。図2に光照射開始時でのプロピレンの減少速度と相対湿度の関係を示したが、湿度が増加するとともにプロピレン初期減少速度も増加していることがわかる。

このことは水が存在する場合に初期に HONO 経由で OH が補給されていることを反映した結果であると考察される。プロピレンは OH と反応することにより、



として、過酸化ラジカルを生成し、その過酸化ラジカルは NO を酸化して NO_2 に変化させる。図 2 には、また NO の減少速度と相対湿度の関係も示したが、やはり湿度の増加とともに NO の減少速度も増加するという傾向を与えている。

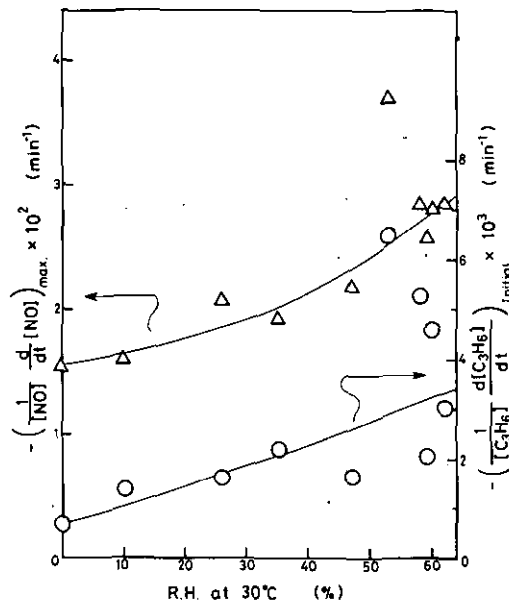


図 2 プロピレンおよび NO 減衰速度に対する湿度の影響
 $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$

Fig. 2 The effect of humidity on the decay rates of C_3H_6 (○) and NO (△).
 $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$.

図 3 は最大オゾン濃度に到達するまでの時間 t_{max} と相対湿度の関係を示したものである。 t_{max} は初期 NO_x 中の NO の占める割合によって変化するパラメーターであるが、この一連の実験では $[\text{NO}]_0 / [\text{NO}_x]_0 = 0.7 \pm 0.1$ として実験を行っている。図 3 に示されているように t_{max} は相対湿度が増加すると一般に減少する傾向、すなわちオゾン生成が早くなる傾向となっているが、その傾向は特に相対湿度が 20% 以下で顕著であり、相対湿度 30% 以上では湿度に対する依存性は少くなっている。

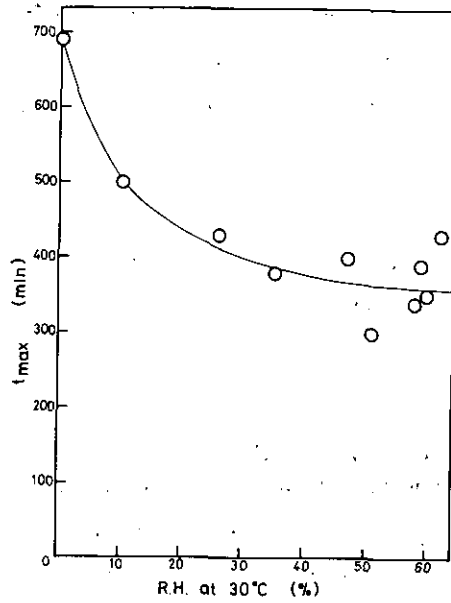


図3 最大オゾン濃度に到達するまでの時間 (t_{max}) に対する湿度の影響
 Fig. 3 The effect of humidity on the time required to reach the maximum concentration of ozone

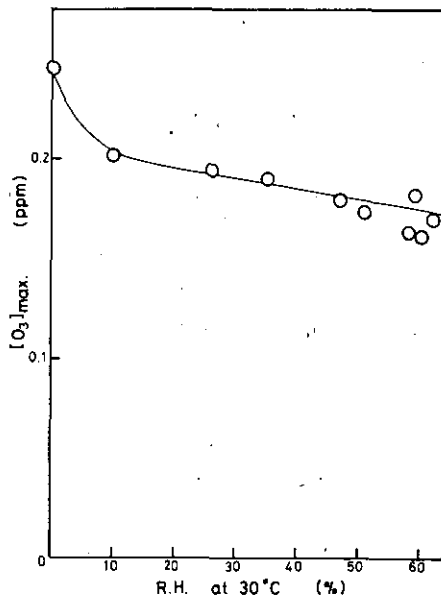


図4 生成最大オゾン濃度に対する湿度の影響
 Fig. 4 The effect of humidity on the maximum concentration of ozone reached ultimately

次に生成する最大オゾン濃度（ $[O_3]_{max}$ ）と相対湿度との関係を示したものが図4である。図4に示したように $[O_3]_{max}$ は全体的には湿度の増加とともに減少している。特に減少傾向は相対湿度20%以下で顕著である。一方、20%以上ではそれ以上の $[O_3]_{max}$ の低下の割合は小さく、この実験で行った20~60%の湿度範囲では $[O_3]_{max}$ に対する湿度の影響は少ないと言える。湿度の増加とともに $[O_3]_{max}$ が減少する理由として、水が存在することにより大気中の NO_x が、



表2-1 $[O_2]_{max}$ の $[NO_x]_0$ に対する依存性実験データ
Table 2-1. Experimental Data of the Dependence of $[O_3]_{max}$ on $[NO_x]_0$

Run	$[C_3H_6]_0$ (ppm)	$[NO_x]_0$ (ppm)	$[NO]_0$ (ppm)	$[NO_2]_0$ (ppm)	$\frac{[C_3H_6]_0}{[NO_x]_0}$	$[O_3]_{max}$ (ppm)	t_{max} (min)
11	0.498	0.0461	0.0022	0.0439	10.8	0.165	110
12	0.497	0.0842	0.0025	0.0817	5.9	0.215	110
13	0.508	0.0867	0.0031	0.0836	5.9	0.246	90
14	0.500	0.1007	0.0108	0.0899	5.0	0.241	110
15	0.497	0.144	0.0037	0.140	3.5	0.322	140
16	0.500	0.200	0.0062	0.194	2.5	0.339	110
17	0.504	0.284	0.0059	0.278	1.8	0.410	225
18	0.208	0.0858	0.0032	0.0826	2.4	0.222	280
19	0.207	0.136	0.0033	0.133	1.5	0.291	450
20	0.205	0.197	0.0034	0.194	1.0	0.329	630
21	0.103	0.0102	0.0016	0.0086	10.1	0.0493	215
22	0.104	0.0213	0.0031	0.0182	4.9	0.0810	225
23	0.101	0.0346	0.0024	0.0322	2.9	0.122	300
24	0.103	0.0554	0.0030	0.0524	1.9	0.159	360
25	0.100	0.0825	0.0030	0.0795	1.2	0.159	580
26	0.101	0.0854	0.0024	0.0830	1.2	0.183	490
27	0.095	0.0989	0.0028	0.0961	1.0	0.208	640
28	0.102	0.135	0.0030	0.132	0.8	0.223	860
29	0.105	0.170	0.0038	0.166	0.6	0.226	880
30	0.101	0.189	0.0034	0.186	0.5	0.213	920
31	0.102	0.238	0.0034	0.235	0.4	0.215	1270

Light intensity, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$; relative humidity, R.H. = $50 \pm 10\%$ at 30°C .

の反応で硝酸となりチャンパー内壁面に吸着する⁷⁾ことにより、気相から NO_x が除去されるプロセスが生じ、結果としてオゾン生成に関与する NO_x が少くなっていることが考えられる。また、我々のチャンパーの場合、前に報告⁶⁾したように加湿空気系ではチャンパー内壁でのオゾンの分解が乾燥空気系よりも大きくなっていることも理由の一つと考えられる。

加湿空気中でのオゾン生成に対する炭化水素、窒素酸化物初期濃度の影響 最初にプロピレン初期濃度、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ を一定として、 NO_x 初期濃度、 $[\text{NO}_x]_0$ を変化させた実験の、実験条件とその結果を表2-1に示した。実験はプロピレン初期濃度、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5, 0.2, 0.1\text{ ppm}$ の3種について行ったが、その時生成した最大オゾン濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の NO_x 初期濃度に対する依存性を図5に示した。乾燥空気系と同様に、図5に示した NO_x 初期濃度の範囲では $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5, 0.2\text{ ppm}$ の場合、 NO_x 初期濃度が増加するとともに $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ も増加するという傾向を示している。これに対し $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.1\text{ ppm}$ の場合、 $[\text{NO}_x]_0 < 0.15\text{ ppm}$ の範囲では、上と同様に NO_x 初期濃度増加とともに $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ も増加しているが、 $[\text{NO}_x]_0 > 0.15\text{ ppm}$ では逆に NO_x 初期濃度が増加していくと $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は減少していく傾向を与えている。この減少する理由として、プロピレンに比

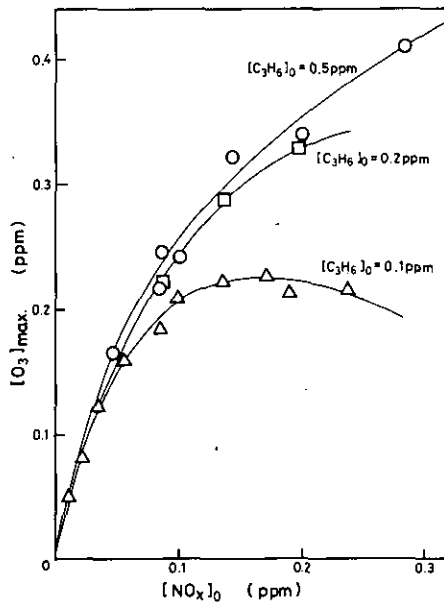


図5 生成最大オゾン濃度の NO_x 初期濃度依存性。プロピレン初期濃度、0.5 ppm (○), 0.2 ppm (□), 0.1 ppm (△)。R. H. = 50 ± 10%, $k_1 = 0.24 \pm 0.02\text{ min}^{-1}$ 。

Fig. 5 The dependence of maximum concentration of ozone on the initial concentration of NO_x for the constant initial concentration of C_3H_6 ; 0.5 ppm (○), 0.2 ppm (□), 0.1 ppm (△). R.H. = 50 ± 10%, $k_1 = 0.24 \pm 0.02\text{ min}^{-1}$.

べてNO_xが過剰となる領域ではNOのNO₂への酸化速度が小さくなるため、[O₃]_{max}に到達するのに長時間が必要となり、その結果反応系外へ除去されるNO_xの割合が多くなり相対的にオゾン生成に参与するNO_xの比率が小さくなっていることと、チャンバー内壁でのオゾン分解が無視できなくなるためであろう。

次にNO_x初期濃度を一定とし、プロピレン初期濃度を変化させた実験を行ったが、その実験条件とその結果を表2-2に示した。実験はNO_x初期濃度を[NO_x]₀ = 0.084 ppm一定とし、プロピ

表2-2 [O₃]_{max}の[C₃H₆]₀に対する依存性の実験データ
Table 2-2. Experimental Data of the Dependence of [O₃]_{max} on [C₃H₆]₀

Run	[C ₃ H ₆] ₀ (ppm)	[NO _x] ₀ (ppm)	[NO] ₀ (ppm)	[NO ₂] ₀ (ppm)	$\frac{[C_3H_6]_0}{[NO_x]_0}$	[O ₃] _{max} (ppm)	t _{max} (min)
32	0	0.0840	0.0032	0.0808	0	0.0313	1320
33	0.050	0.0865	0.0029	0.0836	0.6	0.0920	680
25*	0.100	0.0825	0.0030	0.0795	1.2	0.159	580
26*	0.101	0.0854	0.0024	0.0830	1.2	0.183	490
18*	0.208	0.0858	0.0032	0.0826	2.4	0.222	280
34	0.263	0.0836	0.0033	0.0803	3.1	0.235	215
35	0.33	0.0824	0.0060	0.0764	4.0	0.213	100
36	0.33	0.0829	0.0065	0.0764	4.0	0.233	110
12*	0.497	0.0842	0.0025	0.0817	5.9	0.215	110
13*	0.508	0.0867	0.0031	0.0836	5.9	0.246	90

Light intensity, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$, relative humidity R.H. = $50 \pm 10\%$ at 30°C .
Experimental runs with asterisks are the same runs as cited in Table 2-1.

レン初期濃度を0~0.5 ppmと変化させて行った。生成する最大オゾン濃度 [O₃]_{max} のプロピレン初期濃度に対する依存性を図6に示した。この場合も乾燥空気系の場合と同様、最初プロピレン初期濃度の増加とともに [O₃]_{max} も増加していくが、ある程度以上プロピレン濃度が増加すると [O₃]_{max} はそれ以上増加せずにプロピレン濃度に依存しないという傾向を与えている。

図5、図6に示した [O₃]_{max} の曲線をもとにして、いわゆる生成オゾンの等濃度曲線を作成すると図7の様になる。[C₃H₆]₀ / [NO_x]₀ > 1 であるようなプロピレン過剰な領域では [O₃]_{max} 等濃度曲線は [C₃H₆]₀ 軸にはほぼ平行となり、[O₃]_{max} は NO_x 初期濃度のみ依存していることがわかる。一方、[C₃H₆]₀ / [NO_x]₀ < 1 である NO_x 過剰領域では、実験点が少ないため [O₃]_{max} = 0.2 ppm の曲線以外は描けなかったが、他の等濃度曲線も 0.2 ppm の曲線と同様に [NO_x]₀ 軸にはほぼ平行に近い形で補外できるものと思われる。

オゾン生成に対する考察 先に我々はプロピレン-NO_x-乾燥空気系でプロピレン過剰領域で

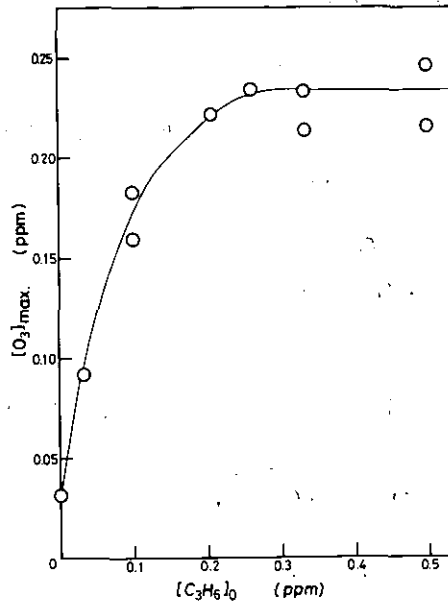


図6 生成最大オゾン濃度のプロピレン初期濃度依存性. NO_x 初期濃度一定 0.084 ppm . $R.H. = 50 \pm 10\%$, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$

Fig. 6 The dependence of maximum concentration of ozone on the initial concentration of C_3H_6 for the constant initial concentration of NO_x (0.084 ppm). $R.H. = 50 \pm 10\%$, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$.

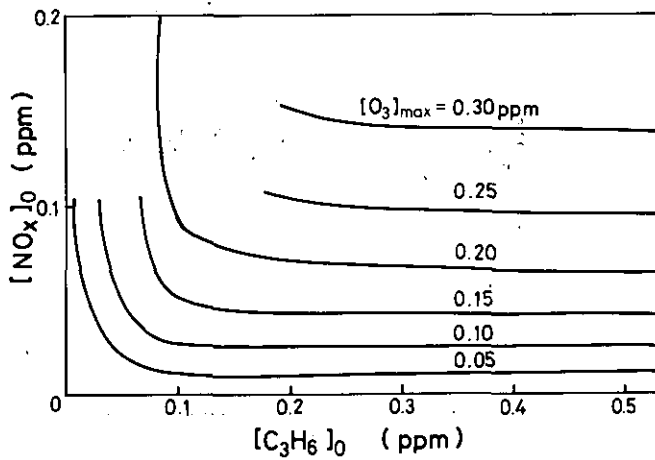


図7 図5および図6から作製された生成最大オゾン濃度の等濃度曲線. $R.H. = 50 \pm 10\%$, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$

Fig. 7 Isopleths of maximum concentration of ozone composed using the curves in Fig. 5 and 6: $R.H. = 50 \pm 10\%$, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$.

は, $[O_3]_{max}$ は $[O_3]_{PS}$ に比例する,

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

という関係を得ている¹⁾。ここで $[O_3]_{PS}$ とは前報¹⁾ に詳述したように, 炭化水素が存在しない場合に NO_2 -空気系に光が照射された場合,



の反応で系が光定常状態に到達したときのオゾンの定常濃度であり, 解析的には,

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

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

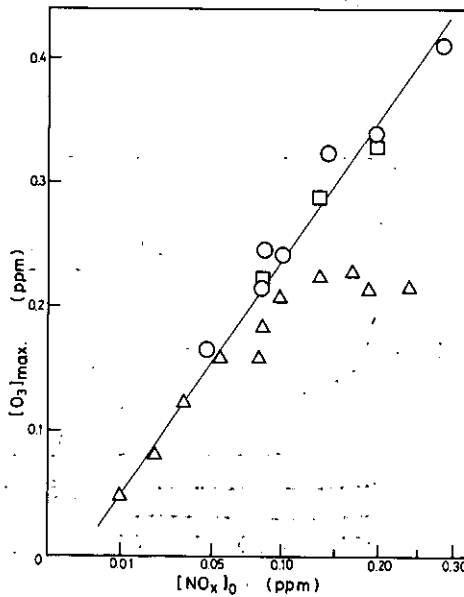


図8 生成最大オゾン濃度と NO_x 初期濃度の平方根との関係。(横軸は平方根スケール. 図中の記号は図5と同じ) .

Fig. 8 Plot of $[O_3]_{max}$ vs. $[NO_x]_0$. The abscissa is in a square root scale. Symbols are the same as in Fig. 5.

として与えられる量である。さらに $[\text{NO}_2]_0 > [\text{O}_3]_{\text{PS}}$ の場合には(II)式より

$$[\text{O}_3]_{\text{PS}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{NO}_2]_0 \quad (\text{IV})$$

として近似できる。

さて、図5に示した $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の結果を $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ に対してプロットしてみると図8を得ることができる。ここで図8の横軸は $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ 軸である。△印で示した $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.1$ ppm系実験の一部、すなわち $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 < 1$ であるような実験点を除けば、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ との間には直線関係が成立していることがわかる。一方、また加湿空気系の光量変化の実験から $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と $\sqrt{k_1}$ との間にも直線関係が成立している⁸⁾ことから、このプロピレン- NO_x -加湿空気系でもプロピレン過剰領域では $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ の間に比例関係が成立していることが(IV)式から推定される。実際に図5、図6に示した実験点のうち $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0 > 1$ である実験から得た $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ を $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ に対してプロットしたのが図9である。ここで $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ を求め

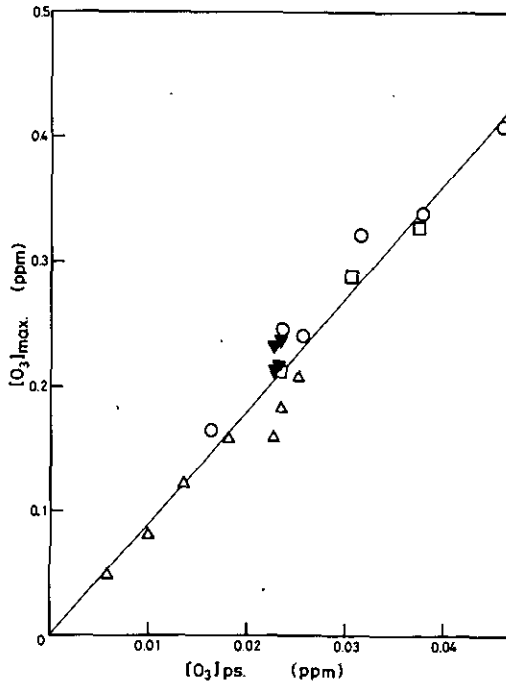


図9 生成最大オゾン濃度と $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ との関係。図中、記号(○, □, △)は図5と同じ。記号(▼)は図6に示した実験のもの。

Fig. 9 The relationship between $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ and $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$. Symbols (○, □, △) are the same as in Fig. 5. The data in Fig. 6 are represented by ▼.

るにあたって(Ⅲ)式中の $[\text{NO}_2]_0$ を $[\text{NO}_x]_0$ で近似して計算した。図9に示されているように $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ の間には、

$$[\text{O}_3]_{\text{max}} = - (0.00 \pm 0.01) + (9.21 + 0.02)[\text{O}_3]_{\text{PS}} \quad (\text{V})$$

という直線関係を得ることができた。ただし、式中の誤差は標準偏差の2倍 (2σ) である。今回加湿空気系 (R. H. = $50 \pm 10\%$) で得られた(V)式の傾き9.2は乾燥空気系で得られた値12.4より約25%小さい。この違いは図4に示した湿度の影響を反映しており、図4における相対湿度0%, 50%での最大オゾン濃度の比とよく一致している。

まとめ

プロピレン- NO_x -加湿空気系光照射実験からオゾン生成に対する湿度の影響として湿度が増加するとオゾン生成速度は加速されるが、一方生成オゾン濃度は減少することがわかった。特にこの傾向は相対湿度20%以下で顕著であり、相対湿度20~60%の範囲ではそれらの湿度に対する依存性は少なかった。

乾燥空気系実験と同様に加湿空気系でもプロピレン過剰な領域では生成する最大オゾン濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ とオゾンの光定常濃度 $[\text{O}_3]_{\text{PS}}$ との間には比例関係があることがわかった。本研究から両者の関係を表す式として、

$$[\text{O}_3]_{\text{max}} = - (0.00 \pm 0.01) + (9.21 \pm 0.02)[\text{O}_3]_{\text{PS}}$$

を得ることができた。得られた比例係数は乾燥空気系に対する値(12.4)より約25%小さい値である。

引用文献

- 1) (a) Akimoto, H., Sakamaki, F., Hoshino, M., Inoue, G., Okuda, M., Environ. Sci. Technol., 13, 53 (1977).
(b) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫：国立公害研究所研究報告，第4号，p.53. (1978).
- 2) Ripperton, L.A., Jacumin, W., J. Am. Chem. Soc. Div. Water Waste Chem., Prepr., March-April (1963).
- 3) 柳原 茂・嶋田 勇・千坂文武・斉藤敬三：機械技術研究所所報，26, 1 (1972).
- 4) Wilson, W.E. Jr., Levy, A., J. Air Pollut. Contr. Assoc., 20, 385 (1970).
- 5) Dimitriadis, B., J. Air Pollut. Contr. Assoc., 17, 460 (1967).
- 6) (a) Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., Environ. Sci. Technol., 13, 471 (1979).
(b) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷺田伸明・奥田典夫：国立公害研究所研究報告，第4号，p.17. (1978).
- 7) Gay, B.W. Jr., Bufalini, J.J., Environ. Sci. Technol., 5, 422 (1971).
- 8) Sakamaki, F., Akimoto, H., Okuda, M., unpublished data.

II-5

光イオン化質量分析計による炭化水素の酸化反応に関する研究
Studies on the Oxidation of Hydrocarbons by the
Photoionization Mass Spectrometer

鷺田伸明¹

Nobuaki WASHIDA¹

要 旨

光イオン化質量分析計と、fast flow reactorとの組み合わせによって、酸素原子と炭化水素の反応で生成する多くの重要なフリーラジカルの直接検出がなされた。さらにフリーラジカルと酸素原子の反応による生成物も検出され、炭化水素の酸化反応の反応機構が解明された。またフリーラジカルシグナルと反応時間の関係や、他の気体の導入によるフリーラジカルの消滅の測定から、特にメチルラジカルについて、 $\text{CH}_3 + \text{O}$ 、 $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3 + \text{NO}$ 、 $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ の各反応速度の決定が行われた。

Abstract

A variety of free radicals were detected directly in the reaction of oxygen atoms with hydrocarbons by a photoionization mass spectrometer coupled with a fast flow reactor. Reaction products in the reaction of oxygen atoms with free radicals were also observed and the reaction mechanism of the oxidation of hydrocarbons were analyzed.

Further, the reaction time dependency of methyl radicals and the quenching of the methyl radical signals by the additional gases were measured. From these observation, the rate constants for the reactions of methyl radicals with $\text{O}(^3\text{P})$, O_2 , NO and O_3 were determined.

はじめに

光化学スモッグをはじめ光化学大気汚染の際に生じる光化学反応では、 NO_2 の光分解で生ずる酸素原子、その酸素原子と炭化水素の反応で生成するOHラジカルや種々の炭化水素ラジカルが大

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

気中の酸素分子や NO_x , また炭化水素と反応してオゾン, PAN, アルデヒド類を生成する。このような原子-分子, ラジカル-分子反応は, 非常に速い反応であるため, 反応系の中で最も重要な役割を果たしているにもかかわらず, その反応速度や反応機構は不明な点が多い。しかしながら光化学大気汚染現象を解明し, その反応シミュレーションを確立するためには, これらの化学反応の素反応速度, 機構を厳密に決定しなければならない。そのためには反応系中に低濃度に存在するフリーラジカルを直接検出する事がどうしても必要となる。

フリーラジカルを直接検出する方法にはいくつかの分光学的方法*があるが, ここでは光イオン化質量分析計を用いて研究を行った。フリーラジカルの直接検出という点での光イオン化質量分析法の他の分光法に比べて有利な点は多原子分子のフリーラジカルを検出に対して感度が良いという点にある。この点は特に大気汚染に関係のあるフリーラジカルの素反応決定に対して有力な機器であると言える。

光イオン化質量分析法とその装置

分子をイオン化するのに光を用いるのが光イオン化法であり, 70 eV のエネルギーを用いた通常の電子衝撃法に比べていくつかの特徴があるが, 特にフリーラジカルの直接検出にとって有利な点は分子がイオン化の過程でいわゆるフラグメンテーションなしにイオン化される点である。さらに後で述べるように光のエネルギーをうまく選択する事によってフリーラジカルのみを選択的にイオン化する事もできる。

本研究で用いられた装置は図1に示してある。装置は fast flow reactor と光イオン化質量分析計の組み合わせである^{1,2)}。

まず反応管は, O_2/He の混合気体をマイクロ波放電し, 酸素原子を生成させる。一方酸素原子と反応する炭化水素は反応管の中心に酸素原子の流れと平行に置かれた movable inlet から反応管に導入される。この movable inlet は前後に可動できるようになっていて, これを動かす事によって反応管の reaction zone が10~200 mm の間を可変できる。さらに movable inlet の先端には6個のピンホールがけてあり, そこから炭化水素が噴出し, 反応気体の混合が短時間で均一化している。反応管の内径は12.6 mm, movable inlet の外径は4 mm で, 反応管中の流速は, 16.5 m/s (全圧 2 Torr), 19.9 m/s (全圧 4 Torr), 21.4 m/s (全圧 6 Torr) である。気体の全圧および分圧は, バラトロン圧力計で測定し, 全圧に対しては pressure drop, 分圧に対しては flow equation に基づく補正²⁾が加えられている。酸素原子の濃度は反応管に少量の NO_2 を流し, 酸素原子

* 分光学的にフリーラジカルを直接検出する方法としては, ESR, LMR, 共鳴吸収, 共鳴けい光, 光電子分光法などがあるが, この中で感度等の問題で反応に用いる事ができるのは, LMR と共鳴けい光である。特にレーザー光を用いた共鳴けい光法は, 感度および適用範囲の広さの点ですぐれている。光イオン化質量分析法は感度の点で LMR と同等であり, 適用範囲は, レーザーを用いた共鳴けい光法より広く特に発光過程のない多原子分子のフリーラジカルを検出に有利である。

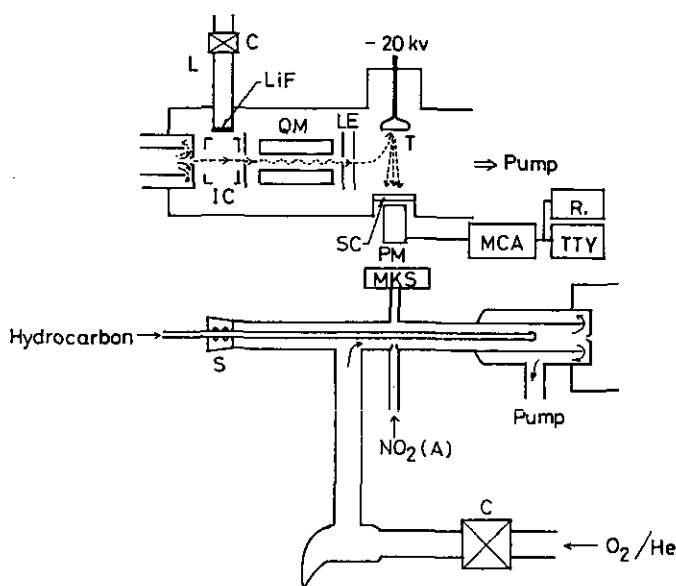


図1 光イオン化質量分析計と fast flow reactor による実験装置
 L: 光イオン化光源, C: マイクロ波キャビティ, IC: イオン化室, QM: 四重極マスフィルター, LE: イオンレンズ, T: ステンレス製ターゲット (Al を蒸着), SC: プラスチックシンチレーター (Al を蒸着), PM: 光電子増倍管, MCA: マルチチャンネルアナライザー, R: X-Y レコーダー, TTY: テレタイプ, MKS: MKS バラトロン圧力計

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus: L, V.U.V. light source; C, microwave cavity; LiF, LiF window; IC, ionization chamber; QM, quadrupole mass filter; LE, Lens; T, Al coated stainless steel target; SC, Al coated plastic scintillator; PM, photomultiplier; MCA, multichannel analyzer; R, X-Y recorder; TTY, teletype; S, O-ring sliding seal; MKS, MKS Baratron pressure gauge.

と NO_2 の反応



によって得られる NO 分子のシグナルから決定した。この場合あらかじめ既知の濃度の NO を反応管に流し、NO 分子に対する光イオン化質量分析計の感度を測定し、その感度から (1) の反応で生成した NO 分子の濃度を決め、その濃度を酸素原子の濃度としている。反応気体は反応しながら反応管を流れ、大部分はポンプで排気され、一部は直径 0.2 mm のパイレックス製ピンホールを通して光イオン化質量分析計にサンプリングされる。

光イオン化質量分析計の装置は、イオン化室、光源、マスフィルターおよび検出器から成る。反

応気体はピンホールを通してイオン化室に噴出し、そこで真空紫外光によってイオン化される。イオン化の光源としてはここでは主にマイクロ波放電によって発光する希ガス (Ar, Kr, Xe) の共鳴線を用いている³⁾。これらの希ガスの共鳴線のエネルギーは Ar (10.83, 11.62 eV), Kr (10.64, 10.03 eV), Xe (9.57, 8.44 eV) である。イオン化室では真空紫外光による光電子の放出をなるべく少なくするためペラー電極等にかかる電圧は10V以下にする。四重極マスフィルターを通過したイオンの検出は Daly 型⁴⁾のシンチレーション方式を用いている。これは、電子増倍管やチャンネルトロンを検出管として用いた場合、真空紫外光に対して感度があるため、光源からの迷光が高いバックグラウンドとなるが、シンチレーション方式は、迷光の影響を受けずにイオンを検出する方法として最もすぐれた方法であるからである。この方法は四重極を通過してきたイオンビームを -20~-30 kV の電圧をかけたステンレス製ターゲット(表面にアルミニウムを蒸着したもの)に引き込んで衝突させ、ターゲット表面から二次電子を放出させ、これを表面にアルミニウムを蒸着したプラスチックシンチレーターで受け、電子を光に変換した後、光電子増倍管で信号を検出し、パルスカウントするものである。この方式は光源からの光によるバックグラウンド雑音を受けない事、またイオン→電子→光→電流への変換効率が極めてよい事がある特徴である。

以上の装置を用いて得られた感度は NO 分子 1 mTorr に対し Kr ランプを用いた場合、 2×10^4 counts/s であり、これは反応管中で 10^9 molecule/cc の分子が検出できる事に相当している。

結果および考察

a) 酸素原子と炭化水素反応によるフリーラジカルの検出

i) 酸素原子とエチレンの反応

酸素原子とエチレンの反応では、メチルラジカルとホルミルラジカルの生成が観測された^{5,6)}。これは



の反応によるものと考えられている。酸素原子とエチレンの反応は、ケテン生成のルートもあるが (2b)、反応の95%は (2a) で進むとされている⁷⁾。



さらに光イオン化質量分析計には $m/e = 30$ のホルムアルデヒドの生成が観測される。これは (2a) で生成したメチルラジカルと酸素原子の反応による生成物である⁸⁾。

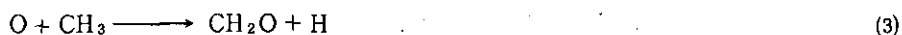


図2に観測された CH_3 と CHO ラジカルとエチレンの初期濃度の関係を示す。この関係の意味については次章の反応速度の研究の項で述べる。

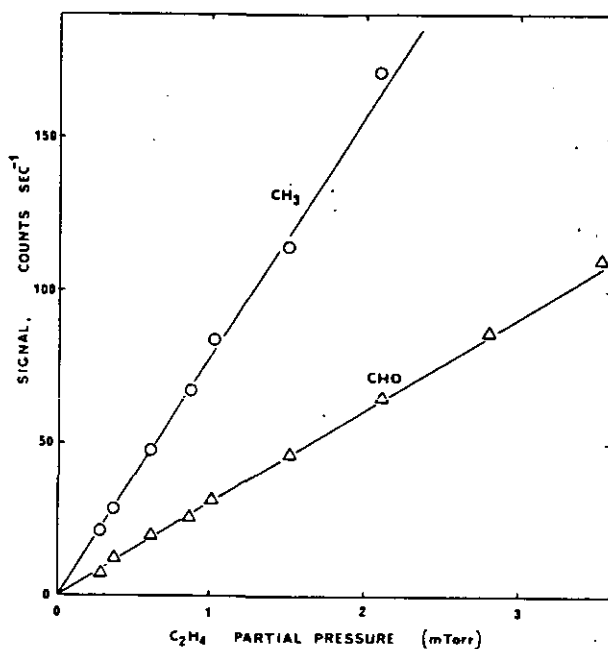


図2 O + C₂H₄ の反応で検出された CH₃ (m/e = 15) と CHO (m/e = 29) のシグナルのエチレン圧依存性
 (O) = 1.2 mTorr, 全圧 = 4.1 Torr, 反応時間 2.8 ms

Fig. 2 The signals observed at mass 15 (CH₃) and mass 29 (CHO) vs. ethylene partial pressure. The initial oxygen atom concentration was 1.2 mTorr, the total pressure was 4.1 torr, and the reaction time was 2.8 msec.

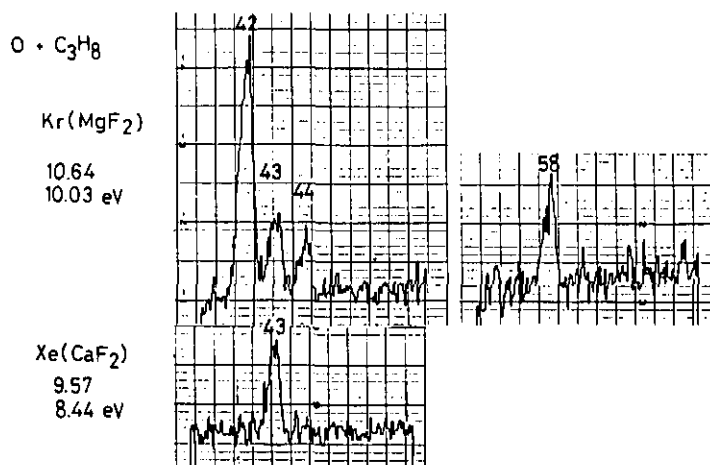
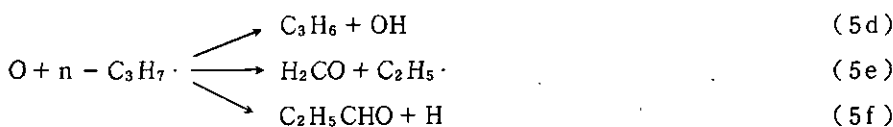
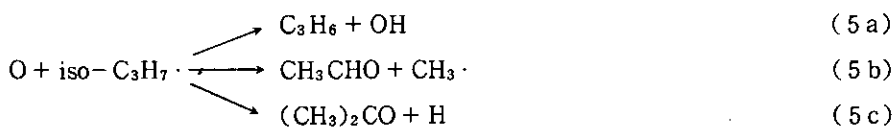


図3 O + C₃H₈ の反応で得られたマスペクトル

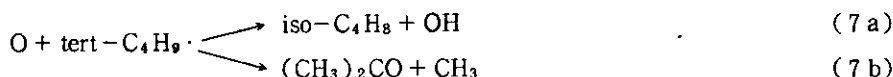
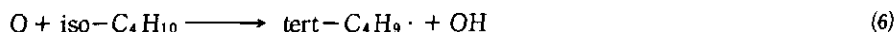
Fig. 3 Mass spectra obtained in the reaction of O + C₃H₈

ii) 酸素原子とプロパン⁹⁾およびイソブタン¹⁰⁾の反応

酸素原子とプロパンの反応で観測されたマススペクトルは図3に示す。まず光源としてKrの共鳴線を用いた場合、質量数42, 43, 44, 58のシグナルが観測された。この場合親分子であるプロパンはI.P.が11.1eVであるためKrランプではイオン化されない。観測された分子は, C_3H_6 ($m/e=42$, I.P. = 9.7 eV), $C_3H_7\cdot$ ($m/e=43$, I.P. = 8.1 (n-), 7.5 (iso-) eV), CH_3CHO ($m/e=44$, I.P. = 10.2 eV), $(CH_3)_2CO$ ($m/e=58$, I.P. = 9.7 eV), および C_2H_5CHO ($m/e=58$, I.P. = 10.0 eV) と考えられた。上記の分子の中で特にI.P.の低いプロピルラジカル ($C_3H_7\cdot$) はXeの共鳴線でもイオン化され、反応で初期的に生成したフリーラジカルのみを選択的にイオン化し検出する事に成功した。さらにArの共鳴線を用いた場合、 CH_2O の生成も観測され、以上の生成物から、プロパンの酸化反応は以下の過程で進んでいるものと解釈された。



酸素原子とイソブタンの反応で得られたマススペクトルは図4に示してある。この場合も親分子であるイソブタンはI.P.が10.6eVであるため、 CaF_2 を窓板に用いたKrランプではイオン化されない。 CaF_2 を窓板に用いたKrランプでは質量数56, 57, 58の分子が観測された。これらの分子は, $iso-C_4H_8$ ($m/e=56$, I.P. = 9.2 eV), $tert-C_4H_9\cdot$ ($m/e=57$, I.P. = 7.4 eV), $(CH_3)_2CO$ ($m/e=58$, I.P. = 9.7 eV) と推定された。光源を CaF_2 を窓板に用いたXeランプに変えると, $(CH_3)_2CO$ はイオン化されないため、イオン化される分子は $iso-C_4H_8$ と $tert-C_4H_9\cdot$ だけになり、さらに、サファイヤを窓板に用いると、 $m/e=57$ の $tert$ -ブチルラジカルのみが選択的にイオン化された。以上の生成物から酸化反応は以下の過程で進んでいるものと考察された。



iii) 酸素原子とシクロペンタン¹¹⁾, シクロヘキサン¹³⁾の反応

酸素原子とシクロペンタンの反応生成物のマススペクトルは図5に示す。Krランプ (CaF_2 窓,

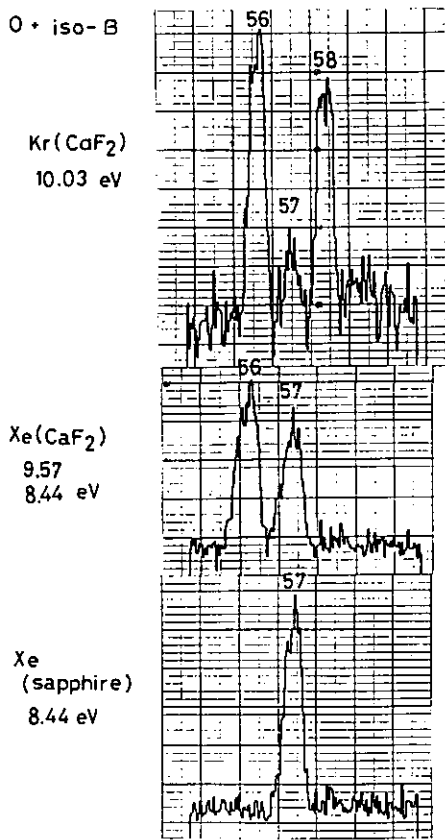


図4 O + iso-C₄H₁₀ の反応で得られたマススペクトル

Fig. 4 Mass spectra obtained in the O + iso-C₄H₁₀ reaction

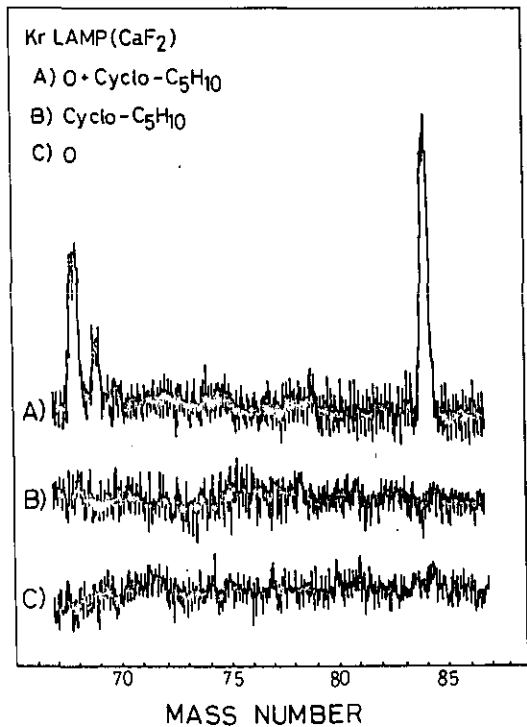
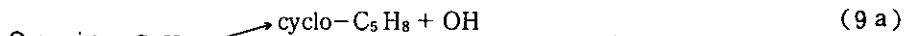
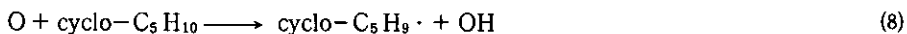


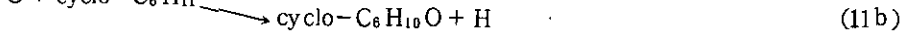
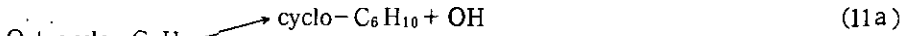
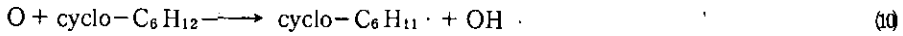
図5 O + cyclo-C₅H₁₀ の反応で得られたマススペクトル

Fig. 5 Mass spectra obtained in the O + cyclo-C₅H₁₀ reaction

10.03 eV) では、シクロペンタン (I.P.=10.5 eV) はイオン化されず、生成物である cyclo-C₅H₈ (m/e=68, I.P.=9.0 eV), cyclo-C₅H₉· (m/e=69, I.P.=7.8 eV), cyclo-C₅H₈O (m/e=84, I.P.=9.3 eV) が検出され、反応は以下で進むものと考察された。



また酸素原子とシクロヘキサンの反応の場合もほぼ同様のスペクトルが得られ以下の反応と考えられた。



IV) 酸素原子とエタノール¹³⁾およびアセトアルデヒド¹⁴⁾の反応

酸素原子とエタノールの反応で得られたマスペクトルは図6に示す。まずイオン化光源としてKrランプ (MgF₂窓, 10.64, 10.03 eV) を用いた場合, C₂H₂O (m/e=42, I.P.=9.6 eV), CH₃CHO (m/e=44, I.P.=10.2 eV), CH₃CH(OH)· (m/e=45, I.P.=?), C₂H₅OH (m/e=46, I.P.=10.5 eV) のシグナルが得られた。なお m/e=47は C₂H₅OH の¹³Cのアイソトープシグナルと考えられる。窓板をCaF₂にすると親分子であるC₂H₅OHはイオン化されず, 生成物のみ検出され, さらにXeランプ (サファイヤ窓) の場合, エタノールラジカル (CH₃CH(OH)·) のシグナルのみが得られた。以上の生成物から反応は

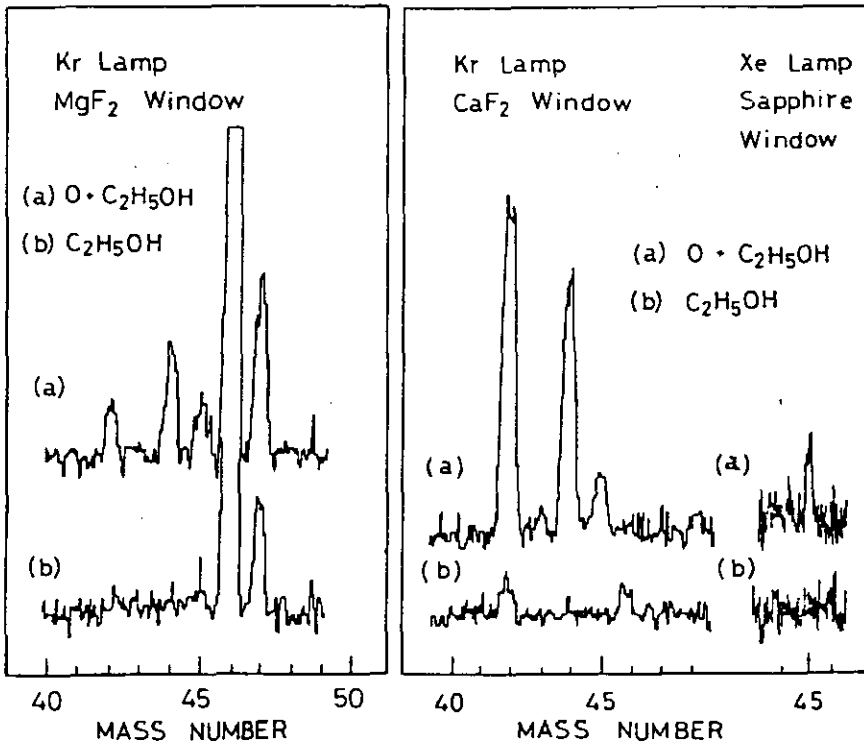
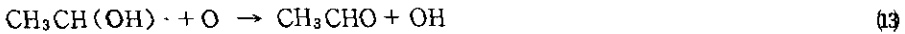
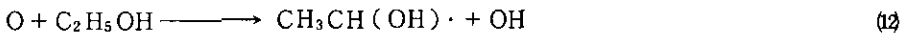
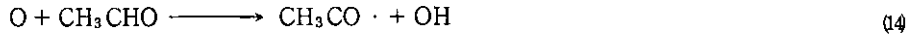


図6 O + C₂H₅OHの反応で得られたマスペクトル

Fig. 6 Mass spectra obtained in the O + C₂H₅OH reaction

で進み、ケテン (C₂H₂O) は CH₃CHO と酸素原子の二次反応による生成物であると推定された。

酸素原子とアセトアルデヒドの反応では、CH₃·, C₂H₂O, CH₃CO·, の生成が観測され、反応の初期過程でアセチルラジカル (CH₃CO·) が生成され、アセチルラジカルと酸素原子の反応でメチルラジカル (CH₃·) およびケテン (C₂H₂O) が生成すると考えられた。



V) 酸素原子とトルエンの反応¹⁵⁾

酸素原子とトルエンの反応ではトルエンのベンゼン環に酸素原子が付加したパイラジカル (O-adduct) が見い出され、これが異性化してクレゾールになるのではないかと考えられた。一方水素原子の引き抜き反応による、ベンジルラジカルは見いだされなかった。

b) メチルラジカルと O (³P), O₂, NO および O₃ の反応速度の決定^{16, 17)}

今まで述べてきたようにフリーラジカルの直接検出が成功すれば、これらのフリーラジカルと酸素原子、また種々の分子との反応の速度の決定が可能となる。ここでは最も基本的なフリーラジカルである CH₃ ラジカルの反応速度の決定について述べる。

i) CH₃ + O の反応速度

メチルラジカルは酸素原子とエチレンの反応, (2a), で生成する。反応(2)の速度は $8.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁸⁾ であるのに対し反応(3)はより速い反応と考えられ、CH₃ ラジカルの生成と消滅のバランスから、CH₃ の濃度は以下の式で与えられる。

$$[\text{CH}_3] = [\text{CH}_3]_{ss} \{ 1 - \exp(-k_3 [\text{O}] t) \} \quad (I)$$

$$[\text{CH}_3]_{ss} = \frac{k_{2a}}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_4] \quad (II)$$

ここで [CH₃]_{ss} は CH₃ ラジカルの定常状態濃度であり、これがエチレンの初期濃度に比例する関係は図2に示した。式(I)は、短い反応時間(t)で [CH₃] が [CH₃]_{ss} に近づく様子を追跡すれば k₃ の値が求められる事を示している。CH₃ のシグナルの反応時間に対して測定した結果を図7に示す。図7の黒丸が実測値であり、実線は式(I)に対して computer simulation を行って得られた best fit line である。実線によって求められた k₃ および [CH₃]_{ss} の値も図に示してある。式(I)は反応管中で酸素原子およびエチレンの減少が無視出来る条件で成り立つ式である。エチレンの減少はこの実験条件では無視できるが、酸素原子の減少は、条件によっては無視できなくなる。酸素原子は反応(2), (3)および(16)で減少するため、エチレン1分子が消滅する間に3個の原子の消滅が行われる。

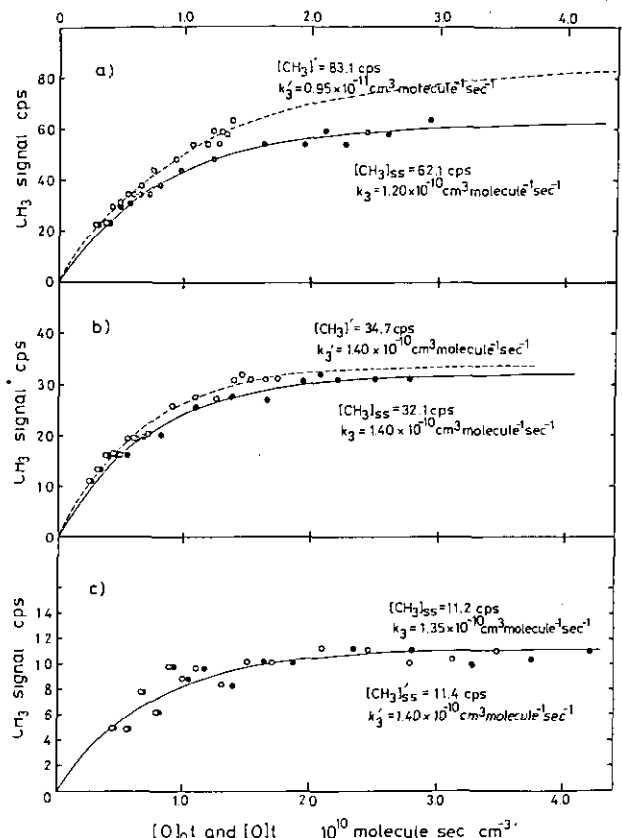
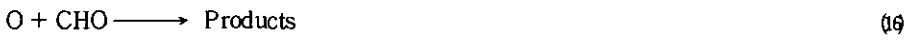


図7 CH₃ シグナルの反応時間依存性
 実験条件 (a) 全圧 = 3.722 Torr, [O]₀ = 0.098 mTorr
 [C₂H₄]₀ = 1.025 mTorr
 (b) 全圧 = 1.925 Torr, [O]₀ = 0.074 mTorr
 [C₂H₄]₀ = 0.505 mTorr
 (c) 全圧 = 1.892 Torr, [O]₀ = 0.119 mTorr
 [C₂H₄]₀ = 0.225 mTorr

Fig. 7 CH₃ signal vs. reaction time.
 conditions: (a) Total pressure = 3.722 Torr, [O]₀ = 0.098 mTorr,
 [C₂H₄]₀ = 1.025 mTorr
 (b) Total pressure = 1.925 Torr,
 [O]₀ = 0.074 mTorr, [C₂H₄]₀ = 0.505 mTorr
 (c) Total pressure = 1.892 Torr
 [O]₀ = 0.119 mTorr, [C₂H₄]₀ = 0.225 mTorr



この場合、酸素原子の濃度は式(III)で与えられる。ここで [O]₀ は酸素原子の初期濃度である。

$$[O] = [O]_0 \exp\{-3k_2[C_2H_4]t\} \quad (III)$$

この酸素原子の減少を考慮して補正した点は図7に白丸で示してある。点線は白丸の best fit line であり、 $[\text{CH}_3]_{ss}$ および k_3 は点線に対して計算された値である*。図から明らかなように、 C_2H_4 の濃度が 0.2 mTorr 以下の条件では実線と点線がほぼ一致し、酸素原子の減少を考慮しなくとも良いと考えられる。種々の実験条件で得られた結果は表1に示してある。表1のA~Eの測定が C_2H_4 0.2 mTorr 以下で測定された結果である。

(I)式を変型すると(IV)式が得られる。

$$\ln = \left\{ \frac{[\text{CH}_3]_{ss}}{[\text{CH}_3]_{ss} - [\text{CH}_3]} \right\} = k_3 [\text{O}] t \quad (\text{IV})$$

表1のA~Eの測定の実測点を(IV)式の左辺で表し、 $[\text{O}]t$ に対してプロットしても k_3 の値を求めることができる。図8にその結果を示す。図8において最小二乗法で得られた直線の傾きから、 $k_3 = (1.38 \pm 0.22) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が求められた。この値はすでに報告されている値^{1,5,19)} と±の範囲で一致をみた。

ii) $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ および NO の反応速度

CH_3 ラジカルと酸素分子の反応速度は、 CH_3 の消滅に対する O と O_2 の競争反応から求められる。 $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ の反応系に O_2 を加えると CH_3 ラジカルの定常状態濃度の減少が観測される。この減少は Stern - Volmer 型の式(V)で表される。

表1 種々の実験で求められた k_3 の値
Table I. Results for the Measurements for the k_3 Value under the Different Experimental Conditions

Run	Total Pressure (Torr)	$[\text{O}]_0$ (mTorr)	$[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ (mTorr)	Sensitivity for NO (10^6 counts/s Torr)	$[\text{CH}_3]_{ss}$ (counts/s)	k_3 ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$[\text{CH}_3]'_{ss}$ (counts/s)	k_3' ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	O-atom source
A	3.696	0.110	0.215	9.251	19.1	1.15	19.5	1.15	O ₂ /He discharge
B	3.718	0.144	0.132	9.855	10.8	1.15	10.7	1.20	
C	5.728	0.129	0.186	7.267	11.0	1.70	11.1	1.70	
D	1.892	0.119	0.225	5.369	11.2	1.35	11.4	1.40	
E	3.659	0.244	0.215	6.907	11.9	1.65	11.9	1.70	
F	5.834	0.087	0.555	9.944	48.9	2.05	50.9	2.10	
G	1.925	0.074	0.505	7.276	32.1	1.40	34.7	1.40	
H	3.687	0.111	0.494	9.604	40.2	1.30	42.3	1.30	
I	3.722	0.098	1.025	6.822	62.1	1.20	82.9	0.95	
J	3.711	0.079	0.698	10.831	60.9	1.60	67.4	1.55	
K	3.689	0.181	0.706	10.783	61.3	1.45	62.5	1.50	N + NO Titration
L	3.715	0.118	0.914	11.260	82.7	1.50	83.9	1.95	

* 式(IV)で用いたエチレン1個に対し、酸素原子3個の減少は、 CH_3 が定常状態濃度にある場合で、定常状態濃度に達しない短い反応時間領域では、酸素原子の減少は1~3個の間にある。したがって式(IV)による見積りは over estimate となっている。

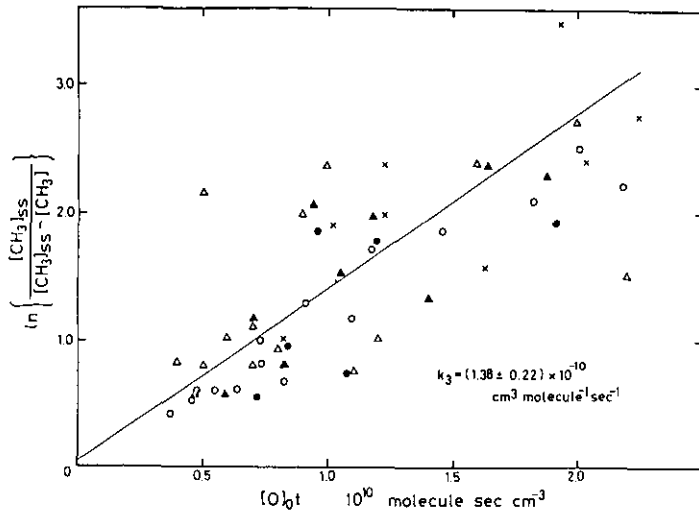
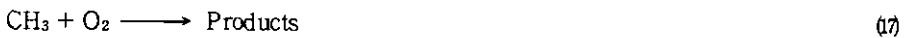


図8 式IVの左辺を $[O]t$ に対してプロットした図 (表IのA~Eの実験に対して)

Fig. 8 The left hand side of equation IV plotted against the product of oxygen atom concentration and reaction time for the run (A) ~ (E) in Table I

$$\frac{[CH_3]_{ss}^0}{[CH_3]} = 1 + \frac{k_{17}}{k_3} \frac{[O_2]}{[O]} \quad (V)$$

ここで $[CH_3]_{ss}^0$ は O_2 を加えない時の CH_3 の定常状態濃度を表し、 k_{17} は $CH_3 + O_2$ の反応の2次の反応速度を示す。



この場合 O_2 を加えない場合と加えた場合の CH_3 シグナルの比を $[O_2]/[O]$ に対してプロットすれば、 k_{17}/k_3 の値が求まる。

k_{17} を求めるもう一つの方法は、 $C_2H_4 + O + O_2$ の系で、反応時間の変化に対して CH_3 シグナルが定常状態濃度に近づく様子から求める事ができる。この場合、 CH_3 および $[CH_3]_{ss}$ は式(V)および(VI)で表わされる。

$$[CH_3] = [CH_3]_{ss} \{1 - \exp\{- (k_3 [O] + k_{17} [O_2]) t\}\} \quad (VI)$$

$$[CH_3]_{ss} = \frac{k_{2a} [C_2H_4] [O]}{k_3 [O] + k_{17} [O_2]} \quad (VII)$$

この場合、直接求まる値は $k_3 + k_{17} [O_2]/[O]$ である。図9に Stern - Volmerプロット(a)と、定

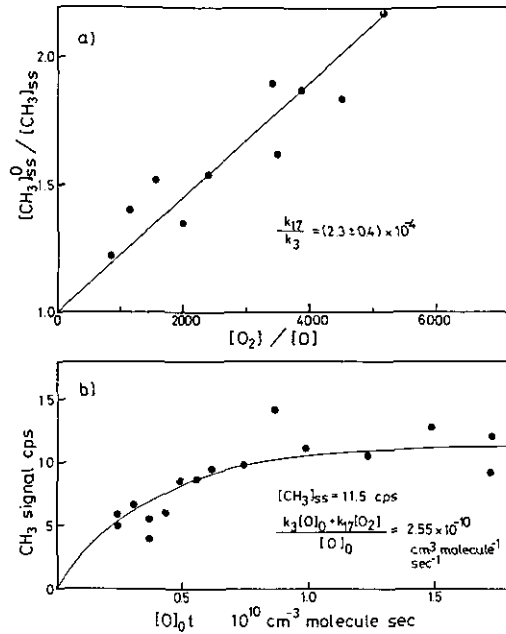


図9 (a) $[\text{CH}_3]_{\text{ss}}^0$ シグナルの O_2 添加による消滅
 条件 $[\text{He}] = 2.024 \text{ Torr}$, $[\text{O}]_0 = 0.088 \text{ mTorr}$
 $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0.492 \text{ mTorr}$, 反応時間 = 10.68 ms
 (b) O_2 添加条件での CH_3 シグナルの反応時間依存性
 条件 $[\text{He}] = 3.912 \text{ Torr}$, $[\text{O}]_0 = 0.075 \text{ mTorr}$
 $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0.300 \text{ mTorr}$, $[\text{O}_2] = 451 \text{ mTorr}$

Fig. 9 (a) Quenching of methyl radical signal by molecular oxygen in the steady-state concentration.
 $[\text{He}] = 2.024 \text{ Torr}$, $[\text{O}]_0 = 0.088 \text{ mTorr}$, $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0.492 \text{ mTorr}$ and reaction time was 10.68 ms.
 (b) The observed methyl radical signals vs. $[\text{O}]_0 t$ in the presence of molecular oxygen.
 $[\text{He}] = 3.912 \text{ Torr}$, $[\text{O}]_0 = 0.075 \text{ mTorr}$, $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0.300 \text{ mTorr}$ and $[\text{O}_2] = 451 \text{ mTorr}$.

常状態接近法 (SSA) (b) による測定結果の例を示す。前節で求められた k_3 の値を用いれば, k_{17} の値を求める事ができる。種々の実験条件で求めた k_{17} の値は He 圧に対して図10に示した。図10(a)の切片と傾きから, 反応(17)には He 圧によらない二体反応 (17 a) と He 圧に依存する三体反応 (17 b) の二つの過程があり, 各々の反応速度は, $k_{17a} = (1.7 \pm 1.1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{17b} = (1.6 \pm 0.8) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($M = \text{He}$) と求められた。



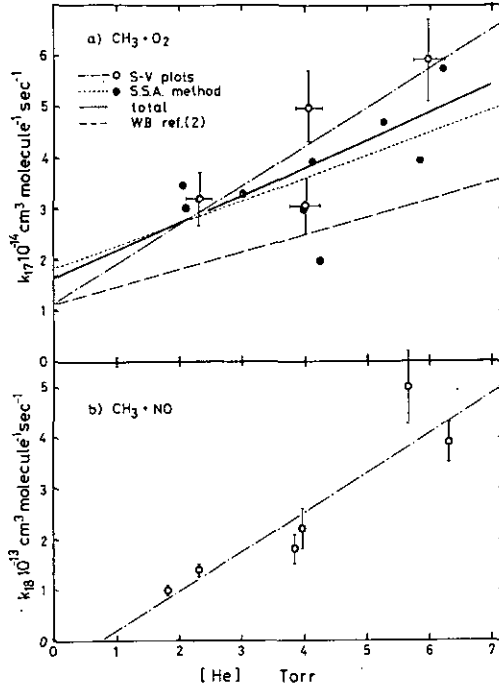


図10 (a): 反応(6)の反応速度, (b): 反応(7)の反応速度 (second order) の He 圧に対するプロット, 白丸は Stern - Volmer 式(V)より黒丸は式(M)より求めた。太い実線は全ての点に対して最小二乗法から求められた。

Fig. 10 a): Second order rate constant for reaction (6) and b): for reaction (7) plotted against total helium pressure. Open circles are obtained by the Stern - Volmer plots and the dash dot line is the best fitted line to open circles. Solid circles are obtained by the steady - state approach method and the dotted line is the best fitted line. Solid line is the best fitted line to both circles. Dashed line is derived from Ref. (2).



CH₃ ラジカルと NO の反応速度は、(V)式の O₂ を NO に置きかえた Stern - Volmer 式で求められた。測定結果は図10(b)に示してある。この場合、直線に正の切片が現れず、反応は三体反応のみで進むと理解された。



図10(b)の直線の傾きから求められた k₁₈ の値は、 $k_{18} = (2.4 \pm 0.8) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (M=He) であった。

iii) $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ の反応速度

CH_3 ラジカルとオゾンの反応は、図11に示した反応器を用いて行われた。 O_3 は市販のオゾンナイザーで生成し、液体窒素で冷却したシリカゲルトラップ中で濃縮し、 $\text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{He}$ の混合気体として50ℓのフラスコに貯える。 CH_3 ラジカルは(2 a)の反応で発生させ、 $\text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{He}$ の混合気体を加えると、 CH_3 シグナルの減少が観測される。次に $\text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{He}$ 混合気体を800℃に加熱した石英管の中を通過させると、 O_3 は熱分解によって完全に O_2 に変換される。この場合、 CH_3 シグナルはやはり減少するが、減少量はヒーターを通さない場合に比べて小さくなる。これは、反応系が CH_3 と O 、 O_2 、 O_3 の三者の間の競争反応になっているためで、 O 、 O_2 、 O_3 の濃度を正確に決めておけば、 $\text{CH}_3 + \text{O}$ 、 $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応速度が決定されているので、必然的に前述のStern - Volmer型のプロットから $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ の反応速度 k_{19} が決定される事になる。



オゾン濃度は図11に示してあるように、反応管の上流と下流の2個所で水銀灯の254 nmの光の吸収により決定した。混合気体中の O_2 の濃度は、ヒーターを通して O_3 を O_2 に変換した時の CH_3 ラジカルの減少と、前に測定した k_{17} の値から決定された。ヒーターを通した時の O_2 の濃度は、式(10)で与えられ、 O_3 の濃度が既知である事から、混合気体に含まれている O_2 、 $[\text{O}_2]_i$ を求める事ができる。

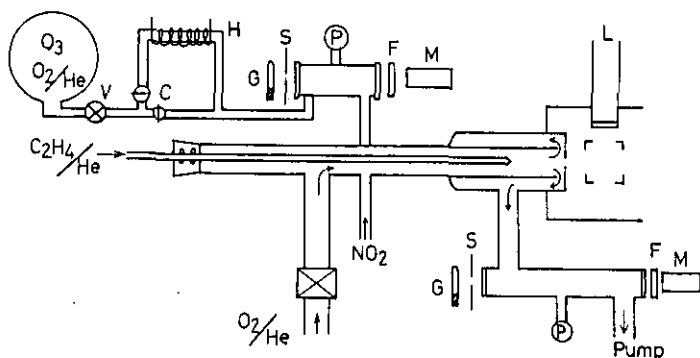


図11 $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ の反応研究のための反応器

V: リークバルブ, C: テフロンコック, H: ヒーター, G: 水銀灯, S: スリット, P: MKS バラトロン圧力計, F: フィルター, M: 光電子増倍管, L: Kr ランプ

Fig. 11 Schematic diagram of the fast flow reactor for the $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ reaction.

V: Variable leak, C: Teflon cock, H: Heater, G: Hg lamp, S: Slit, P: MKS Baratron gauge, F: Filter, M: Photomultiplier, L: Kr lamp.

$$[O_2] = [O_2]_i + 3/2 [O_3] \quad (VI)$$

以上の手順で決定された反応(9)の速度は、 $k_{19} = (8.3 \pm 2.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この速度は、 $\text{CH}_3 + \text{O}$ の速度より170倍遅く、大気圧附近の高圧限界で $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応速度²⁰⁾とほぼ等しい速度であった。

まとめ

以上述べてきたように、光イオン化質量分析計によって、炭化水素の酸化反応過程で生成される重要なフリーラジカルの検出、さらにフリーラジカルと原子、分子との反応速度の決定がなされ、この方法によって、さらに多くの素反応の研究が可能な事が立証された。

引用文献

- 1) Washida, N., Bayes, K.D., *Int. J., Chem. Kinet.*, **8**, 777 (1976).
- 2) Washida, N., Akimoto, H., Okuda, M., *J. Phys. Chem.*, **82**, 2293 (1978).
- 3) Gordon, R., Rebbert, R.E., Ausloos, P., "Rare Gas Resonance Lamps", *Natl. Bur. Std. Tech. Note*, 496 (1969).
- 4) Daly, N.R., *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 264 (1960).
- 5) Washida, N., Bayes, K.D., *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 373 (1973).
- 6) Washida, N., Martinez, R.I., Bayes, K.D., *Z. Naturforsch.*, **29a**, 251 (1974).
- 7) Pruss F.J. Jr., Slagle, I.R., Gutman D., *J. Phys. Chem.*, **78**, 663 (1974).
- 8) Niki, H., Daby, E.E., Weinstock, B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5729 (1968).
- 9) 鷲田 伸明：プロピルラジカルと酸素原子、分子との反応，光化学討論会，福岡，1976年10月．プロパンおよびプロピルラジカルの酸化反応，第19回大気汚染学会，札幌．1978年9月．
- 10) (a) 鷲田 伸明，K. D. ベイス，iso-ブタンおよび tert-ブチルラジカルの酸化反応，日本化学会第32春季年会，東京．1975年4月．
(b) Washida, N., Bayes, K.D., The formation and oxidation of tertiary butyl radicals. 12th International Symposium on Free Radicals, California Laguna Beach, 1976年6月．
- 11) 鷲田 伸明・井上 元・秋元 肇・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ペンチルラジカルの反応，日本化学会第36春季年会，大阪．1977年4月．
- 12) 鷲田 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春季年会，大阪．1977年4月．
- 13) (a) Washida, H., Akimoto, H., Okuda, M., The formation and oxidation of CH_3CHOH radicals. IUPAC 26th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, 1977年9月．
(b) 鷲田 伸明・秋元 肇・奥田典夫・斉藤修二：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．1978年4月．
- 14) 鷲田 伸明：K. D. ベイス，アセトアルデヒドとアセチルラジカルの酸化反応，光化学討論会，東京．1975年11月
- 15) 鷲田 伸明・井上 元・秋元 肇・奥田典夫：酸素原子とトルエンの反応，第11回高速反応討論会，札幌．1976年8月．
- 16) Washida, N., Reaction of Methyl Radicals with $\text{O} (^3\text{P})$, O_2 and NO . to be published.
- 17) Washida, N., Akimoto, H., Okuda, M., Reaction of Methyl Radicals with Ozone. to be published.

- 18) Herron, J.T., Huie, R.E., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **2**, 467 (1973).
- 19) Slagle, I.R., Pruss, J.F., Gutman D., *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 111 (1974).
- 20) (a) Van den Bergh, H.E., Callear, A.B., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2017 (1971).
(b) Basco, N., James, D.G.L., James, F.C., *Int. J. Chem. Kinet.*, **4**, 129 (1972)
(c) Laufer, A.H., Bass, A.M., *Int. J. Chem. Kinet.*, **7**, 639 (1975).
(d) Parkes, D.A., *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 451 (1977).

II-6

CH₃O ラジカルのレーザーけい光法による検出*
Detection of CH₃O Radical by Laser Fluorescence Method*

井上 元¹・秋元 肇¹・奥田典夫¹

Gen INOUE¹, Hajime AKIMOTO¹ and Michio OKUDA¹

要 旨

波長可変色素レーザーを用いてCH₃Oラジカルの直接検出を行った。292.6~316.5 nmでの励起に対し、300~400 nmの範囲にけい光が観測され次の知見が得られた。①A²A₁状態が基底状態X²Eより31,600 cm⁻¹高いところにある。②X²EのC-O伸縮振動は1,013 cm⁻¹、A²A₁のC-O伸縮は670 cm⁻¹である。またX²EのCH₃の deformationは1,380 cm⁻¹、H₃-C-Oの変角振動は680 cm⁻¹である。③けい光寿命は1.5 μsである。

Abstract

CH₃O radical was directly detected by the laser induced fluorescence method for the first time. The excitation was made at 292.6 nm ~ 316.5 nm and the fluorescence was observed at the range of 300 to 400 nm. From the fluorescence spectrum studies, the following conclusions were obtained.

- (1) The first excited state, A²A₁, lies 31,600 cm⁻¹ above the ground state, X²E.
- (2) The stretching vibration of H₃C-O is 1,013 cm⁻¹ in the ground state and 670 cm⁻¹ in the excited state. The deformation mode of CH₃ and the bending mode of H₃-C-O in the ground state are 1,380 cm⁻¹ and 680 cm⁻¹, respectively.
- (3) The radiative lifetime is 1.5 μs.

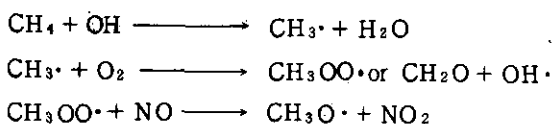
はじめに

メトキシラジカル (CH₃O) は光化学大気汚染において重要な反応活性種 (ラジカル) である。たとえば最も単純な炭化水素であるメタン (CH₄) の光酸化反応では、

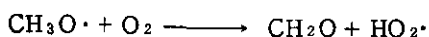
* 本研究の一部は下記雑誌に発表。

A part of this paper has been published in; Chem Phys. Lett., 63, 213 (1979).

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.



の反応で CH_3O が生成し、



などの反応で消滅する。一般的には、 CH_3O の生成プロセスは、

- (1) $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OO}\cdot$
 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$
- (2) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\cdot \text{ or } \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2$
- (3) $\text{CH}_3\text{OOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{OH}\cdot$

などであり、消滅プロセスは、

- (1) $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$
- (2) $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$

などであると考えられている¹⁾。これら CH_3O ラジカルの生成・消滅プロセスはその重要性にもかかわらず、 CH_3O そのものの濃度を直接測定することができないため、十分信頼できる反応メカニズム、反応速度定数は得られていない。他方、 CH_3O と類似な OH ラジカルについては共鳴けい光法により極めて良い感度で測定でき ($\sim 10^7$ molecules / cm³)、その反応定数が詳しく調べられ、光化学大気汚染の解明に大きな寄与をなしている²⁾。本研究では CH_3O ラジカルをレーザーけい光法によって検出し、その分光学的性質を明らかにし、その反応速度を求めるための基礎データを得た。

レーザーけい光法は他の方法に比べ検出感度が良いので、原子や OH のような二原子ラジカルの検出方法として古くから用いられ*、また近年では三原子ラジカルにも適用されるようになってくる**が、 CH_3O のような4原子以上の大きなラジカルに対してはこれまでに例がない。その理由は、①これら多原子ラジカルでは、その濃度を高くしようとしてもラジカル-ラジカル間での反応が速いため濃度が上がらず、そのため光吸収のデータが欠けており、②そのスペクトルは多くの振動モードがあることや、回転の分子定数が小さいため構造が完全に分離せず解析がむずかしいためと考えられる。 CH_3O については、本研究以前に Style and Ward³⁾, Ohbayashi, Akimoto and Tanaka⁴⁾ による CH_3ONO の紫外光による光分解に伴う発光スペクトルの研究があり、それを基に実験を行うことができた。また CH_3O の安定な生成法としては LMR スペクトルの測定に用いられた方法⁵⁾ を

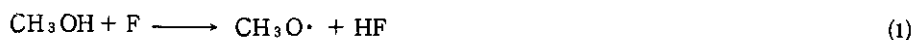
* OH , SH , CH , GeH , SiF , CF , NH , PH , CN , C_2 など

** NH_2 , PH_2 , HSO , CH_2 , CFCI , CCl_2 , CF_2 , HNO , C_2H など

使った。なお本研究とはほぼ同時期に HCOOCH_3 の光分解により生じる CH_3O を modulation technique (変調法) により光吸収法で調べた研究がなされ⁶⁾たが、我々の測定ではそれよりはるかに高い精度で分子定数を得ることができた。

実験

CH_3O は fast flow reactor での



の反応で生成させた。 CH_3OH (He 中に 7% に希釈) と CF_4/He 混合ガスのマイクロ波放電でつくったフッ素原子を同軸型で混合し、そのフレームの直後に波長可変色素レーザー光 (Chromatix, CMX-4) を照射した (図 1)。ガラスとフッ素原子との反応は速いので、 CF_4 の放電管にはアルミナ管を用

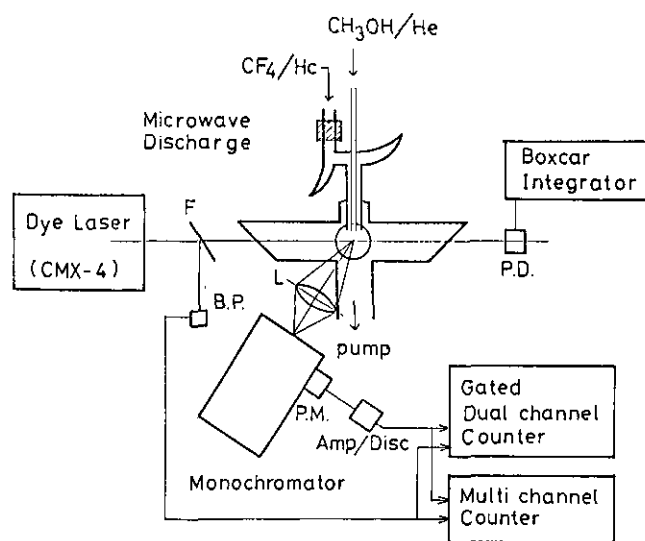


図 1 実験装置の概略図

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus
 F: Visible cut filter, B.P.: Biplaner photocell, L: Lens, P.D.: Silicone photodiode, P.M.: Photomultiplier, Amp/Disc: Amplifier and discriminator.

い、水冷によって管およびガスを冷却した。 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CF}_4/\text{He}$ の圧力は各々 2 m Torr, 30 m Torr, 0.8 Torr である。この圧力での流量は既知の体積中のガス圧の減少から求められ約 2 μs であった。照射したレーザー光はフラッシュランプ励起の色素レーザーの番二高調波であり、286 nm から 323 nm の範囲で 8 cm^{-1} の分解能で可変である。使用した色素は短波長側から各々 Rh - 575, Rh - 6 G, Rh - 620

である。出力パルス光は $0.6 \mu\text{s}$ の半値幅を持ち、その光量は約 $100 \mu\text{J}/\text{pulse}$ である。レーザー光の強度モニターは、紫外増感シリコンフォトダイオードで、入射光強度に対しその出力が各波長に対して校正してあるものを使用した (Optronic Lab社, 730 A)。ダイオードの出力はレーザー光のフラッシュ回数だけ積算し、けい光強度の励起光に対する規格化に使用した。

反応セルは $50\text{mm} \phi \times 450\text{mm}$ 円筒型パイレックスガラス製で、軸方向にレーザー光入射用石英製 Brewster 窓をもち、それと垂直な方向にけい光測定用石英窓 ($30\text{mm} \phi$) をもち、同筒の軸およびけい光測定系の軸のつくる面に垂直な上方向に $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ の混合部をもち、下方に $360 \text{L}/\text{min}$ の油回転ポンプで排気するような構造となっている。

けい光は $f=35\text{mm}$ の石英レンズで分光器 (Jovan-Yvon, RH 1000) のスリット上に結像し、分光器の分解能は 0.4nm で測定した。出射スリットには光電子増倍管 (R-928 浜松テレビ) が取り付けられ、その出力パルスは増幅・波高弁別し (PAR-1126-01)、カウンターで計数した。出力パルスは2チャンネルのカウンター (Camberra, 1776) により、Aチャンネルはレーザー光から $1 \mu\text{s}$ 遅れ、 $5 \mu\text{s}$ の幅でゲートを開き、Bチャンネルは $25 \mu\text{s}$ の遅れで同じく $5 \mu\text{s}$ の幅でゲートを開き計数した。レーザーの直接散乱光 (迷光) や CH_3O がさらに反応してできるホルムアルデヒド (CH_2O) のけい光は $1 \mu\text{s}$ 中にはほぼ消えるため、Aチャンネルは CH_3O からのけい光およびフレーム中の OH 、 CF_2 などからの発光を計数する。レーザーパルスから $25 \mu\text{s}$ 後には CH_3O のけい光は全くなくなるから、Bチャンネルはレーザーと同期しないフレームからの発光のみを計数する。けい光強度は我々の測定条件下 ($150 \text{count}/\text{laser shot}$ 以下) では励起光強度に比例することが前もって確認してあるから、Aチャンネルの計数からBチャンネルのそれを引き、モニターしていたレーザー光強度で割ることにより、単位レーザー光強度当たりの CH_3O のけい光強度を求めることができる。けい光スペクトルを得るには、励起光の波長を固定しておき、分光器の波長を 400nm から 280nm の範囲で 0.25nm ごとに上述の方法で測定した。測定は通常 $1,000$ 回の積算により、それに要する時間は約 2.5 分である。分光器および光電子増倍管の波長に対する感度校正表は、各波長に対する感度が校正してある光量測定装置 (Optronic Lab, 740 A) を標準とし、重水素放電管の波長特性を測り、これを二次標準として分光器-光電子増倍管の波長特性を求めることにより求めた。けい光寿命の測定には、 $200 \mu\text{s}/\text{channel}$ のマルチチャンネルカウンター (Iwatsu, M-130SA) を用い、レーザー光に同期させてトリガーし必要な S/N 比が得られるまで積算した (通常 4096 回)。

結果および考察

CH_3O のけい光は、励起波長が 316.5 、 309.7 、 303.7 、 298.1 、 292.6nm の時強くなり、その間隔は約 670cm^{-1} である (図2)。これは CH_3O の基底状態 (${}^2\text{E}, v'=0$) から第一励起状態 (${}^2\text{A}_1, v''$) への吸収のピークに対応する。 316.5nm より長波長では全くけい光が測定されないことから、これが $0'-0''$ 遷移による吸収であると考えられる。文献(4)では光分解によって生成した CH_3O が

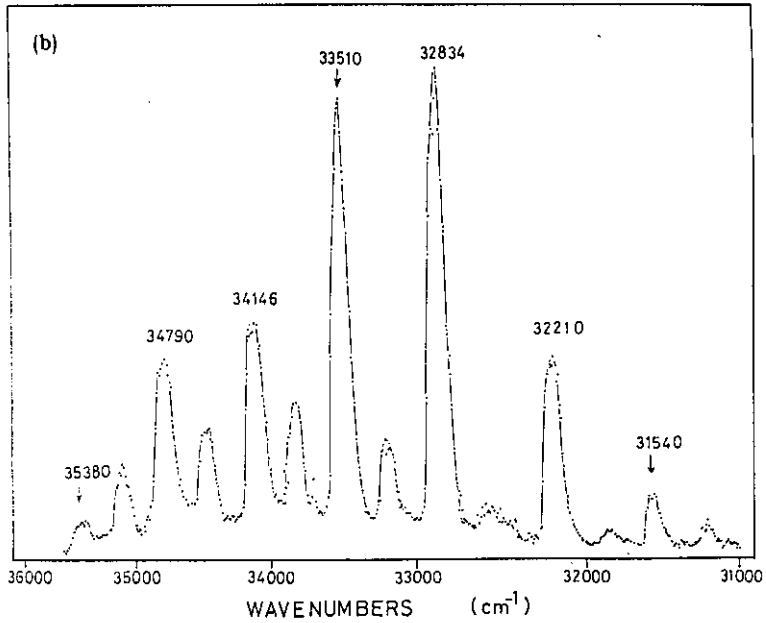
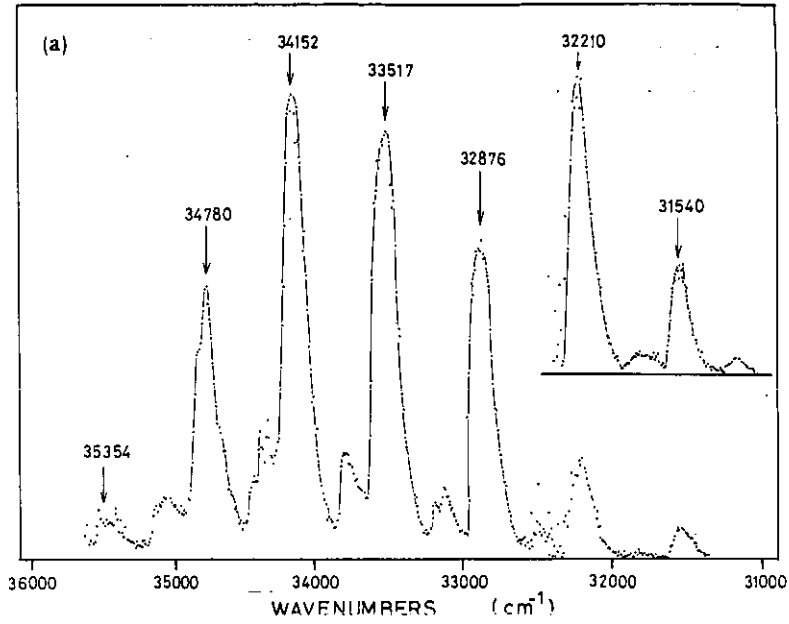


図2 励起スペクトル。(a) CH_3O の励起スペクトル。(b) CD_3O の励起スペクトル

Fig. 2 Fluorescence excitation spectra. The excitation band width is 8 cm^{-1} and the fluorescence intensity is normalized for laser power and corrected for the relative response of detection system. (a) CH_3O , (b) CD_3O .

まだ十分振動緩和していないため $2''-0'$ -を誤まって $0''-0'$ -と同定している。したがって A^2A_1 状態は基底状態より $31,600\text{ cm}^{-1}$ 高いことが結論される。非経験的理論計算⁷⁾によると 2A_1 のエネルギーレベルは $28,950\text{ cm}^{-1}$ とされているが実測値はそれより 0.3 eV 高い。これは計算の精度内で一致していると言える。

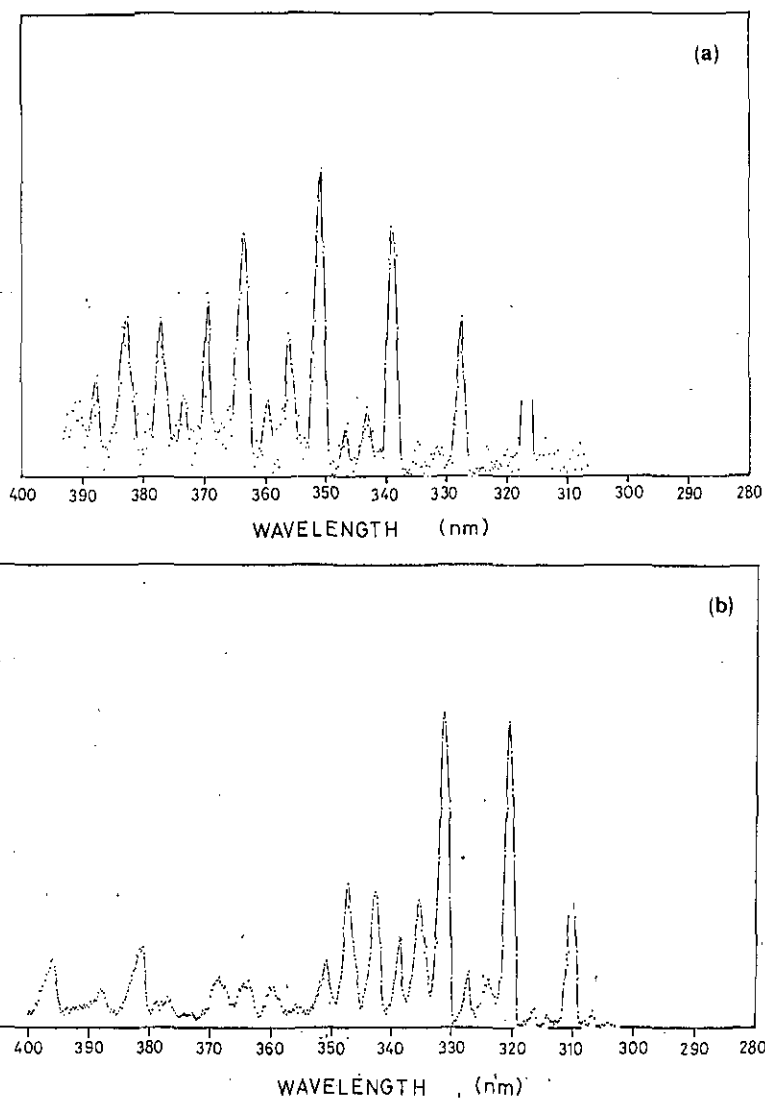


図3 けい光スペクトル。(a) $0''-0'$ 励起、(b) $0''-1'$ の励起、
(c) $0''-2'$ 励起

Fig. 3 Fluorescence spectra excited to (a) $v''=0$, (b) $v''=1$ and (c) $v''=2$. The resolution is 0.4 nm . The fluorescence is corrected for the relative response of detection system.

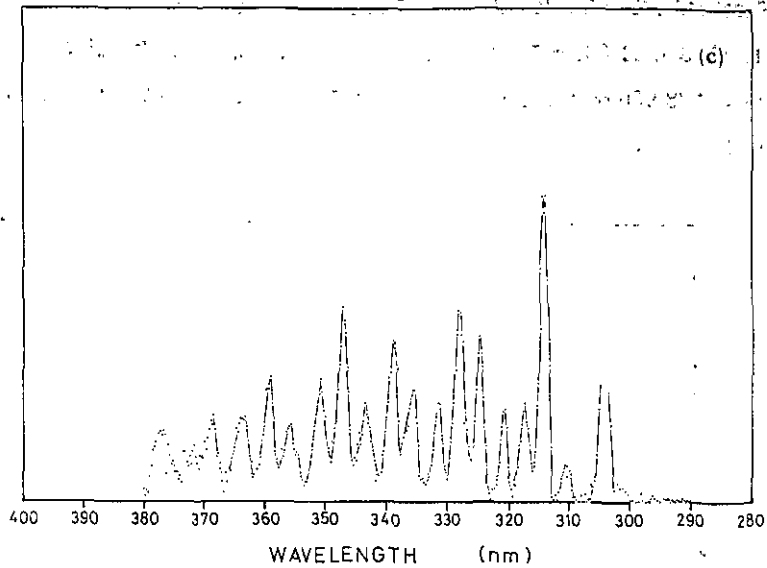


図3 (つづき)

Fig. 3 (continue)

けい光スペクトルの例を図3に示す。レーザー光と同波長の部分では、レーザー光の迷光で正しい値が得られない。(0'-0'')で励起した場合(図3-(a)), 主なピークは励起波長から長波側に1,010~1,020 cm⁻¹の間隔で現れ、小さなピークがこれより690 cm⁻¹, 1,380 cm⁻¹低エネルギー側に現れる。(1'-0''), (2'-0'')で励起した場合も同様に励起波長から1,010~1,020 cm⁻¹ごとにピークが現れるが、(0'-0'')の場合と異なりそのピーク強度分布は単調ではない。反応セル内のHeの圧力を0.2~1.5 Torr, CF₄の圧力を10~100 mTorrまで変えてもスペクトルにほとんど変化がなく、²A₁内での分子の振動緩和は我々の測定条件下ではほとんど起こっていないと考えられる。実際後述のように²A₁の発光寿命は1.5 μsであり、その間にHeとの間で振動-並進エネルギー移動が起こるとすればPτ~10⁻⁹(atm s)となり分子の振動エネルギーνとV-T移行の衝突数Z_{v-T}の間に経験的に得られているLambert-Slaterプロットから見積られる値より500倍も大きくなり非現実である。CF₄の基準振動のうち670 cm⁻¹に最も近いのはν₄モード(630 cm⁻¹)でありΔE=40 cm⁻¹である。したがってCH₃Oと近共鳴振動-振動のエネルギー移動を行いZ_{v-v}~10程度と考えられるが、CF₄<100 mTorrではこれも無視できる。したがって得られたスペクトルは励起された振動レベルからの発光と考えてよい。

自己無撞着場での電子状態の計算結果⁷⁾によれば、CH₃-Oの結合は基底状態(X²E)で1.44 Å, 第一励起状態(A²A₁)で1.65 Åである。このように二つの状態間で平衡核間距離が大きくずれていることは我々の測定結果とよい一致を示す。すなわちC-O結合距離の差異が大きいΔν

の大きい場合の Franck-Condon 因子が大きくなり、広い波長範囲にわたってけい光が観測される。実際 $0' - 0''$ で励起した場合のスペクトルは $0' - 3''$ の強度が最大となり二原子分子近似での Morse potential を使った Franck-Condon factor に発光の振動数依存項 ν^4 を掛けたものと極めてよい一致を示す。このことは同時に先に述べた ($0' - 0''$) の帰属が正しかったことを確認するものである。他の波長で励起した場合のけい光スペクトル (図 3-(b)(c)) は各ピークの強度が複雑な分布を示すが二原子分子近似の Franck-Condon factor 計算によってかなり良く説明できる。

690 cm^{-1} , $1,380\text{ cm}^{-1}$ ずれた小さなピークのプログレッションは、この C-O 伸縮と他の振動モードが結合した遷移によるものと考えられる。理論計算によれば⁷⁾、O-C-H の結合角は 2E で 109° に対し 2A_1 では 102° で CH_3 が開いた形になっている。C-H の結合距離はどちらも同じ 1.08 \AA である。このことから、 CH_3 に関連した振動モードのうち O-C-H の角度変化を含むモード (deformation ν_2, ν_5 および bending vibration ν_6) が $\Delta v \geq 1$ の変化を示すことが期待される。 CH_3O のこれらのモードに関しては全くわかっていないが、 CH_3OH の ν_2, ν_5, ν_6 モードは各々 $1,477, 1,455, 1,066\text{ cm}^{-1}$ であり、また CH_3O の変角の force constant は CH_3OH より小さく

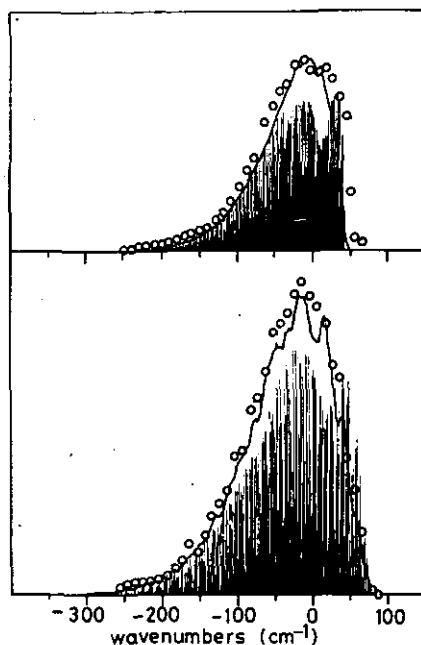


図 4 回転スペクトルの計算結果。棒は各励起回転遷移の強度、曲線は分解能 8 cm^{-1} でコンボリューションしたもの。○は実験結果 (a) CD_3O , (b) CH_3O 。

Fig. 4 Band structure of a single vibronic transition. Bars show the intensities of each rovibronic transition assuming a Boltzman distribution of rotation ($T_R=300\text{K}$). Solid curve shows a convoluted spectrum assuming 8 cm^{-1} resolution and triangular excitation band shape. Open circles indicate the experimental result for $0'-0''$ transition. (a) CD_3O (b) CH_3O .

なっていると予想されるから、 (ν_2, ν_5) が $1,380 \text{ cm}^{-1}$ 、 ν_6 が 690 cm^{-1} であると推察される。多原子分子の Franck-Condon factor の計算とけい光スペクトルの比較については安定な分子についてすらいまだ研究が行われていないのが現状であり、 CH_3O の全モードを考慮した計算は現在不可能である。

各ピークを詳細にみると、短波長側が鋭く変化し、長波長側に尾をひいている。理論計算で求められた各電子状態の構造⁷⁾から、回転の分子定数 A_e, B_e を求め、回転のエネルギーレベルを計算すると

$${}^2A_1 \text{ state : } E_R(J, K) = 0.71 J(J+1) + 4.32 K^2$$

$${}^2E \text{ state : } E_R(J, K) = 0.94 J(J+1) + 4.45 K^2$$

ただし $K = -J, -J+1, \dots, J$

となる。遷移則を $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1$ 、各状態での回転分布をボルツマン分布とし、核スピンの伴う縮重度を考慮して、計算機によりある振動遷移のスペクトルの形を求めた。He 圧が高いので CH_3O は回転緩和しており、ボルツマン分布の近似は妥当である。 $T_R = 300 \text{ K}$ について図 4 に示した。計算結果は実測結果の特徴を良く再現し、 $T_R = 300 \text{ K}$ が実測された幅に良く一致する。He の圧力が他に比べ十分高いので、回転温度が室温程度であることは妥当である。

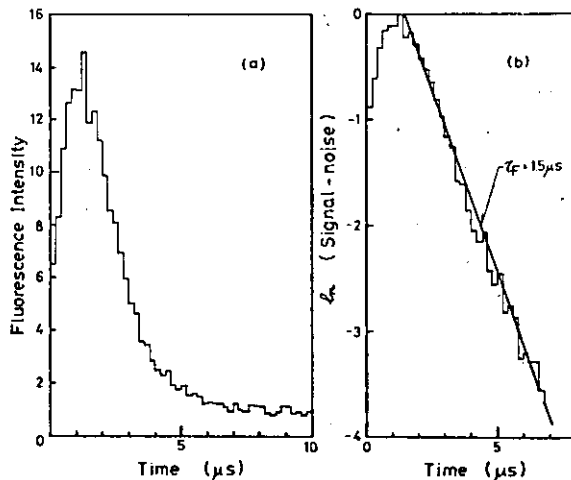


図 5 (a) 298.1 nm で励起した場合のレーザー励起けい光の時間変化。(b) バックグラウンドを差引き片対数プロットしたもの。けい光寿命が $1.5 \mu\text{s}$ であることを示している。

Fig. 5 (a) Laser-induced fluorescence signal as a function of time after large pulse build up. CH_3O is excited at 298.1 nm and the fluorescence is observed at 307.5 nm. (b) Fluorescence signal minus background noise on a semilogarithmic scale, giving a fluorescence lifetime of $1.5 \mu\text{s}$.

けい光の時間変化を図5に示す。レーザー光に同期しないフレイムからの発光を差引き、片対数プロットをとると(図5-(b))単純指数的に減衰することがわかる。この傾きからけい光寿命は1.5 μ sである。CH₃Oと類似のOHの場合、けい光寿命は0.8 μ sでありそれより寿命が長い。この理由はCH₃OのC-O結合距離が励起状態と基底状態とで大きく異なり、Franck-Condon因子が小さくなり、したがって遷移確率が小さくなっているためと考えられる。CF₄の圧力が数10 mTorr以上ではこの寿命が短くなり、電子状態の quenching が起こる。また He 圧に関しては数 Torr までは何ら影響を及ぼさない。

まとめ

CH₃Oの²A₁, ²Eの振動状態等については多くの知見が得られ、CH₃Oの濃度、振動状態の解析の基礎データが得られた。しかし、各種気体が混在する場合、特に大気中でCH₃Oを測定する場合、これら気体による消光断面積を求め、その補正を行わなくてはならない。第二に、その消光断面積やCH₃Oとの反応速度定数を求めるためには、もっと純粋にCH₃Oをつくる系(例えばCH₃OOCH₃, CH₃OCl等の光分解など)を探す必要がある。第三にこれらの基礎データの上に実際の炭化水素-NO_x-空気系の光酸化反応中でのCH₃Oの測定の可能性が検討されるべきであろう。

引用文献

- 1) 例えば, Heicklen, J., "Atmospheric Chemistry" Academic Press, 1976.
- 2) Davis, D.D., Heaps, W., McGee, T., Geophys. Res. Lett., 3, 331 (1976).
- 3) Style, D.W.G., Ward, J.C., Trans. Faraday Soc., 49, 999 (1953).
- 4) Ohbayashi, K., Akimoto, H., Tanaka, I., J. Phys. Chem., 81, 798 (1977).
- 5) Radford, H.E., Russell, D.K., J. Chem. Phys., 66, 2222 (1977).
- 6) Wendt, H.R., Hunziker, H.E., to be published.
- 7) Yarkony, R.D., Schaefer, H.F., III, Rothenberg, S., J. Am. Chem. Soc., 96, 656 (1974).

資料

Data

表 I プロピレン-窒素酸化物-空気系における光酸化反応生成物に関する実験データ, $k_1 = 0.27 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ 。
(報文1. 参照; Run 番号は報文1. 表2と共通。)

Table I Experimental Data on the Photooxidation Products in the Propylene-Nitrogen Oxides Air System, $k_1 = 0.27 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$.
(Refer to Paper 1; Run numbers are in common to Table 2 in Paper 1.)

Table I-1 (Run 1, NIES-780705) C_3H_6 -NO-dry air, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$.

(a)

Time (min)	C_3H_6 (ppm)	Time (min)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x -NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	3.045	0	1.500	1.477	0.023	0.0000
20	3.079	20	1.497	1.431	0.066	0.0003
40	2.949	40	1.490	1.344	0.146	0.0005
60	2.978	60	1.489	1.219	0.269	0.001
80	2.779	80	1.481	1.020	0.461	0.003
100	2.621	100	1.467	0.723	0.744	0.007
110	2.559	110	1.457	0.561	0.896	0.012
120	2.437	120	1.444	0.397	1.047	0.021
130	2.305	130	1.423	0.223	1.200	0.042
140	2.151	140	1.405	0.083	1.322	0.112
150	1.964	150	1.369	0.018	1.351	0.294
160	2.000	160	1.337	0.005	1.331	0.554
170	1.289	170	1.301	0.002	1.299	0.802
180	0.940	180	1.277	0.002	1.275	0.985
190	0.706	190	1.255	0.001	1.254	1.097
200	0.508	200	1.239	0.001	1.238	1.152
210	0.365	210	1.229	0.001	1.229	1.182
240	0.148	225	1.216	0.000	1.216	1.195
270	0.070	240	1.190	0.000	1.190	1.191
300	0.035	300	1.117	0.000	1.117	1.117
330	0.024	360	1.054	0.000	1.054	1.076
360	0.015	420	0.970	0.000	0.970	1.063
		480	0.903	0.000	0.903	1.059

(b)

Time (min)	Concentration (ppm)								
	HCHO	CH_3CHO	HCOOH	CO	CO_2	PAN	PGDN	N_2O_5	HNO_3
45	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
64	0.13	0.08	—	—	0.022	—	0.004	—	—
82	0.24	0.17	—	—	0.029	—	0.006	—	—
100	0.35	0.26	—	0.06	0.040	0.012	0.008	—	—
118	0.53	0.41	—	0.08	0.062	0.019	0.014	—	—
136	0.69	0.54	0.013	0.14	0.082	0.033	0.024	—	0.03
154	0.97	0.68	0.032	0.28	0.13	0.097	0.026	0.0088	0.07
172	1.32	0.98	0.062	0.52	0.22	0.245	0.042	0.0271	0.09
189	1.55	1.15	0.088	0.79	0.32	0.395	0.058	0.0279	0.12
206	1.68	1.22	0.097	1.05	0.40	0.497	0.078	0.0202	0.14
223	1.75	1.22	0.107	1.27	0.45	0.588	0.084	0.0096	0.17
240	1.75	1.30	0.122	1.42	0.50	0.658	0.097	—	0.18
257	1.73	1.23	0.125	1.58	0.54	0.709	0.093	—	0.20
274	1.75	1.22	0.131	1.74	0.58	0.739	0.103	—	0.21
292	1.65	1.15	0.140	1.82	0.61	0.747	0.095	—	0.21
309	1.60	1.10	0.134	1.94	0.66	0.744	0.103	—	0.22
326	1.65	1.09	0.147	2.12	0.70	0.750	0.092	—	0.22
350	1.58	0.97	0.149	2.10	0.74	0.726	0.078	—	0.23
368	1.53	0.89	0.163	2.23	0.81	0.725	0.075	—	0.23
386	1.49	0.86	0.160	2.27	0.86	0.668	0.073	—	0.23
403	1.49	0.85	0.160	2.39	0.92	0.661	—	—	0.23
420	1.47	0.82	0.163	2.40	0.95	0.634	0.081	—	0.23
437	1.44	0.80	0.165	2.49	1.00	0.632	0.068	—	0.23
454	1.43	0.72	0.162	2.61	1.03	0.605	0.071	—	0.23
472	1.36	0.77	0.164	2.58	1.07	0.597	0.068	—	0.23

Table I-2 (Run, NIES-780707) C₃H₆-NO-humid'air (R.H.=40%), k₁=0.27 min⁻¹.

(a)

Time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	Time (min)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x -NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	3.044	0	1.403	1.358	0.045	0.000
20	2.961	20	1.390	1.251	0.139	0.001
40	2.826	40	1.388	1.071	0.316	0.002
60	2.709	60	1.382	0.820	0.562	0.005
80	2.495	80	1.363	0.514	0.849	0.012
100	2.242	100	1.326	0.201	1.125	0.042
110	2.161	110	1.305	0.048	1.257	0.101
120	1.944	120	1.262	0.025	1.237	0.250
130	1.684	130	1.193	0.008	1.185	0.494
140	1.372	140	1.110	0.004	1.097	0.713
150	1.087	150	0.995	0.003	0.992	0.890
160	0.803	160	0.916	0.002	0.914	0.985
170	0.611	170	0.861	0.002	0.859	1.030
180	0.480	180	0.816	0.002	0.814	1.041
190	0.367	190	0.786	0.002	0.784	1.032
200	0.286	200	0.774	0.002	0.772	1.015
220	0.186	220	0.729	0.002	0.727	0.964
240	0.124	240	0.710	0.002	0.708	0.914
270	0.070	300	0.672	0.002	0.670	0.830
300	0.041	360	0.628	0.002	0.626	0.812
330	0.026	420	0.579	0.000	0.579	0.815
360	0.010	480	0.539	0.000	0.539	0.788

(b)

Time (min)	Concentration (ppm)							
	HCHO	CH ₃ CHO	HCOOH	CO	CO ₂	PAN	PGDN	N ₂ O ₅
11	0.07	—	0.020	—	0.016	—	0.007	—
32	0.13	0.09	0.031	—	0.013	—	0.012	—
53	0.27	0.20	0.035	—	0.020	—	0.013	—
75	0.44	0.38	0.048	—	0.033	0.008	0.029	—
96	0.63	0.53	0.061	—	0.059	0.024	0.023	—
118	0.86	0.73	0.095	0.20	0.094	0.064	0.030	0.0247
139	1.31	0.97	0.163	0.42	0.15	0.169	0.057	0.0438
160	1.58	1.29	0.268	0.72	0.25	0.341	0.086	0.0499
182	1.78	1.32	0.345	0.99	0.34	0.488	0.101	0.0436
203	1.82	1.26	0.401	1.18	0.42	0.578	0.105	0.0351
224	1.81	1.32	0.511	1.36	0.50	0.640	0.096	0.0228
245	1.74	1.18	0.444	1.48	0.52	0.637	0.101	—
266	1.64	1.19	0.472	1.61	0.58	0.633	0.111	—
287	1.64	1.24	0.487	1.71	0.63	0.621	0.101	—
308	1.71	1.10	0.500	1.84	0.69	0.613	0.106	—
329	1.63	1.09	0.500	1.91	0.73	0.601	0.103	—
351	1.65	1.06	0.526	2.05	0.81	0.588	0.095	—
382	1.61	1.14	0.528	2.14	0.90	0.573	0.100	—
408	1.62	1.02	0.533	2.24	0.94	0.559	0.100	—
434	1.60	0.99	0.540	2.31	1.01	0.547	0.101	—
460	1.57	1.04	0.539	2.47	1.08	0.543	0.099	—

Table I-3 (Run, NIES-780704) $C_3H_6-NO_2$ -dry air, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$.

(a)

Time (min)	C_3H_6 (ppm)	Time (min)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x-NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	3.064	0	1.583	0.016	1.567	0.000
10	2.778	1	1.572	0.104	1.468	0.101
20	2.179	2.5	1.564	0.082	1.482	0.117
30	1.574	5	1.542	0.052	1.490	0.163
40	1.095	7.5	1.528	0.031	1.497	0.238
50	0.769	10	1.500	0.018	1.482	0.324
60	0.519	12.5	1.481	0.010	1.471	0.427
70	0.364	15	1.459	0.007	1.452	0.522
80	0.254	17.5	1.434	0.005	1.429	0.618
90	0.190	20	1.409	0.004	1.405	0.712
100	0.134	25	1.368	0.004	1.364	0.872
110	0.109	30	1.338	0.003	1.335	1.015
120	0.080	40	1.294	0.002	1.292	1.188
130	0.061	50	1.262	0.001	1.261	1.261
140	0.045	60	1.232	0.001	1.231	1.298
150	0.037	70	1.211	0.001	1.210	1.304
		80	1.181	0.001	1.180	1.300
		100	1.147	0.001	1.146	1.283
		120	1.112	0.001	1.111	1.240
		140	1.086	0.001	1.085	1.206
		160	1.060	0.001	1.059	1.173
		180	1.040	0.001	1.039	1.142
		240	0.957	0.001	0.956	1.087
		300	0.888	0.001	0.887	1.053
		360	0.816	0.001	0.815	1.041

(b)

Time (min)	Concentration (ppm)								
	HCHO	CH_3CHO	HCOOH	CO	CO_2	PM	PGDN	N_2O_5	HNO_3
10	0.33	0.19	—	0.05	0.02	0.115	0.012	0.0114	—
27	1.08	0.77	—	0.31	0.13	0.133	0.040	0.0571	0.03
45	1.62	1.08	0.092	0.66	0.27	0.300	0.065	0.0473	0.09
62	1.77	1.14	0.112	0.95	0.36	0.471	0.083	0.0329	0.12
79	1.90	1.17	0.136	1.19	0.42	0.530	0.095	0.0207	0.14
97	1.92	1.15	0.097	1.36	0.48	0.621	0.086	—	0.16
114	1.87	1.08	0.154	1.53	0.52	0.703	0.088	—	0.17
131	1.83	1.11	0.146	1.66	0.56	0.771	0.101	—	0.19
148	1.78	1.04	0.159	1.77	0.59	0.746	0.100	—	0.19
166	1.76	1.05	0.142	1.89	0.63	0.827	0.087	—	0.19
183	1.75	1.05	0.154	1.99	0.68	0.707	0.084	—	0.17
200	1.70	0.99	0.183	2.07	0.73	0.713	0.089	—	0.18
217	1.66	0.98	0.157	2.15	0.79	0.659	0.086	—	0.19
234	1.62	0.93	0.180	2.24	0.83	0.653	0.083	—	0.18
252	1.58	0.87	0.175	2.34	0.87	0.613	0.076	—	0.16
269	1.58	0.88	0.194	2.43	0.91	0.651	0.076	—	0.17
286	1.52	0.77	0.180	2.48	0.96	0.594	0.073	—	0.17
303	1.48	0.82	0.170	2.56	1.00	0.665	0.071	—	0.19
321	1.43	0.79	0.175	2.64	1.03	0.624	0.070	—	0.19
338	1.43	0.80	0.167	2.73	1.23	0.611	0.067	—	0.17

Table I-4 (NIES-780706) C₃H₆-NO₂-humid air (R.H.=40%), k₁ = 0.27 min⁻¹.

(a)

Time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	Time (min)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x -NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	3.014	0	1.516	0.012	1.504	0.000
10	2.775	1	1.511	0.089	1.422	0.109
20	2.217	2.5	1.495	0.073	1.422	0.128
30	1.639	5	1.476	0.044	1.431	0.175
40	1.190	7.5	1.451	0.028	1.423	0.238
50	0.874	10	1.429	0.017	1.412	0.332
60	0.626	12.5	1.390	0.012	1.378	0.422
70	0.486	15	1.352	0.009	1.343	0.519
80	0.375	17.5	1.305	0.006	1.300	0.598
90	0.288	20	1.264	0.004	1.260	0.691
100	0.234	25	1.170	0.003	1.166	0.842
110	0.183	30	1.078	0.003	1.075	0.958
120	0.166	40	0.948	0.002	0.946	1.103
130	0.128	50	0.868	0.002	0.866	1.144
140	0.108	52.5				1.149
150	0.094	60	0.811	0.002	0.810	1.135
160	0.075	80	0.751	0.002	0.749	1.074
170	0.060	100	0.713	0.002	0.711	0.988
180	0.057	120	0.698	0.001	0.697	0.921
210	0.031	180	0.662	0.001	0.661	0.800
240	0.021	240	0.627	0.001	0.626	0.766
300	0.011	300	0.596	0.000	0.596	0.760
		360	0.551	0.000	0.551	0.759

(b)

Time (min)	Concentration (ppm)							
	HCHO	CH ₃ CHO	HCOOH	CO	CO ₂	PAN	PGDN	N ₂ O ₅
6	0.19	—	0.059	—	0.019	0.024	0.0102	0.0080
17	0.64	0.43	0.103	0.12	0.059	0.037	0.0384	0.0239
28	1.10	0.72	0.168	0.31	0.13	0.111	0.0454	0.0401
39	1.49	0.96	0.268	0.51	0.23	0.219	0.0613	0.0300
50	1.59	1.21	0.324	0.68	0.29	0.318	0.0754	0.0189
61	1.67	1.29	0.371	0.80	0.34	0.393	0.0752	0.0194
72	1.84	1.31	0.423	0.98	0.45	0.472	0.0782	—
83	1.77	1.31	0.437	1.06	0.44	0.505	0.0932	—
95	1.81	1.25	0.475	1.18	0.49	0.542	0.0821	—
106	1.80	1.31	0.489	1.27	0.52	0.567	0.0850	—
126	1.77	1.31	0.539	1.39	0.57	0.586	0.0913	—
154	1.89	1.31	0.577	1.64	0.79	0.625	0.0930	—
180	1.77	1.31	0.534	1.74	0.78	0.564	0.0933	—
206	1.72	1.30	0.564	1.84	0.81	0.558	0.0881	—
232	1.67	1.16	0.624	1.98	0.90	0.555	0.0894	—
259	1.65	1.20	0.613	2.06	0.95	0.534	0.0898	—
285	1.59	1.10	0.627	2.18	1.00	0.528	0.0877	—
310	1.53	1.09	0.635	2.31	1.06	0.513	0.0913	—
336	1.51	1.08	0.643	2.43	1.13	0.502	0.0883	—
362	1.49	1.11	0.639	2.46	1.199	0.491	0.0818	—

表 II プロピレン-窒素酸化物-空気系における $[O_3]_{\max}$ の湿度依存性に関する実験データ, $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$ 。
(報文4参照; Run 番号は報文4, 表1と共通。)

Table II Experimental Data of the Dependence of $[O_3]_{\max}$ on Humidity in the Propylene-Nitrogen Oxides-Air System, $k_1 = 0.22 \pm 0.02 \text{ min}^{-1}$
(Refer to Paper 4 ; Run numbers are in common to Table 1 in Paper 4.)

Table II-1 (Run 1, NIES-790302) C_3H_6 - NO_x -humidified air, R.H.=0% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.201	0.0837	0.0572	0.0265	0.0000
2		0.0836	0.0601	0.0235	0.0022
5	0.202	0.0835	0.0604	0.0231	0.0026
10	0.197	0.0834	0.0595	0.0239	0.0030
30	0.194	0.0826	0.0550	0.0276	0.0038
60	0.182	0.0813	0.0467	0.0346	0.0060
90	0.176	0.0797	0.0361	0.0436	0.0100
120	0.165	0.0775	0.0247	0.0528	0.0180
150	0.155	0.0746	0.0156	0.0590	0.0314
180	0.138	0.0717	0.0097	0.0620	0.0528
210	0.123	0.0677	0.0063	0.0614	0.0783
240	0.106	0.0639	0.0048	0.0591	0.104
270	0.088	0.0602	0.0036	0.0566	0.129
300	0.074	0.0566	0.0029	0.0537	0.152
330	0.059	0.0534	0.0024	0.0510	0.171
360	0.047	0.0498	0.0021	0.0477	0.188
390	0.039	0.0474	0.0021	0.0453	0.200
420	0.029	0.0448	0.0020	0.0428	0.212
450	0.028	0.0427	0.0019	0.0408	0.221
480	0.021	0.0408	0.0018	0.0390	0.228
510	0.015	0.0387	0.0017	0.0370	0.233
540	0.012	0.0372	0.0016	0.0356	0.238
570	0.010	0.0349	0.0015	0.0334	0.240
600	0.010	0.0337	0.0015	0.0322	0.242
630	0.007	0.0324	0.0014	0.0310	0.243
660	0.007	0.0315	0.0014	0.0301	0.244
690	0.004	0.0305	0.0014	0.0291	0.245

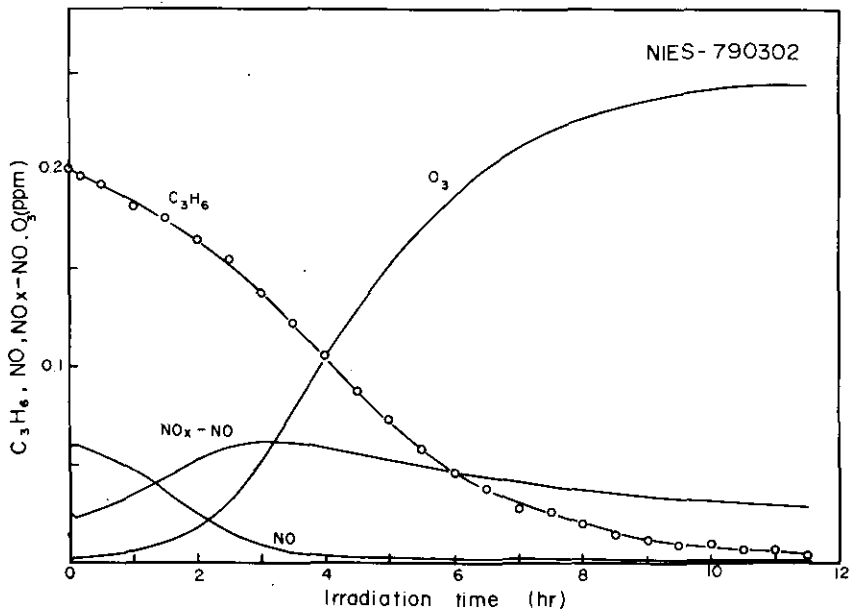


Table II-2 (Run 2, NIES-790111) C_3H_6 - NO_x -humidified air, R.H. = 10% at 30°C.

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.197	0.0860	0.0647	0.0213	0.0000
2		0.0861	0.0647	0.0214	0.0016
5	0.209	0.0861	0.0645	0.0216	0.0025
10	0.196	0.0860	0.0630	0.0230	0.0030
20	0.203	0.0859	0.0595	0.0264	0.0037
40	0.190	0.0855	0.0492	0.0363	0.0055
60	0.180	0.0845	0.0401	0.0444	0.0085
80	0.166	0.0832	0.0304	0.0528	0.0136
100	0.161	0.0814	0.0216	0.0598	0.0216
120	0.151	0.0793	0.0155	0.0638	0.0331
140	0.140	0.0767	0.0110	0.0657	0.0475
160	0.125	0.0745	0.0088	0.0657	0.0634
180	0.111	0.0717	0.0071	0.0646	0.0796
210	0.094	0.0675	0.0054	0.0621	0.103
240	0.077	0.0630	0.0043	0.0587	0.124
270	0.065	0.0591	0.0039	0.0552	0.144
300	0.049	0.0556	0.0033	0.0523	0.160
330	0.036	0.0526	0.0031	0.0495	0.172
360	0.032	0.0501	0.0029	0.0472	0.182
390	0.024	0.0473	0.0028	0.0445	0.191
420	0.020	0.0456	0.0027	0.0429	0.195
450	0.013	0.0437	0.0026	0.0411	0.198
480	0.009	0.0418	0.0024	0.0394	0.201
500	0.007	0.0408	0.0022	0.0386	0.201
510	0.010	0.0402	0.0021	0.0381	0.201
540	0.005	0.0389	0.0021	0.0368	0.201

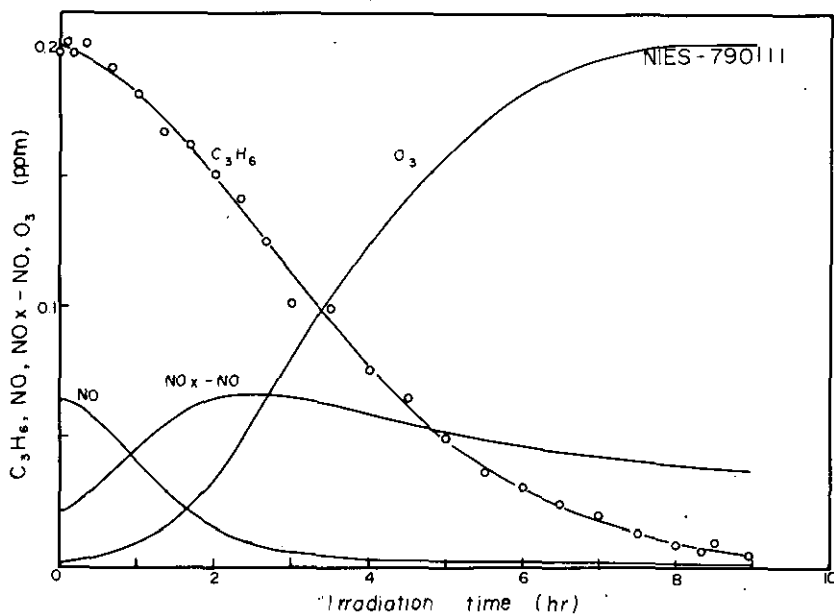


Table II-3 (Run 3, NIES-781226) C_3H_6 - NO_x -humidified air, R.H. = 26% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.199	0.0847	0.0616	0.0231	0.0000
2		0.0847	0.0635	0.0212	0.0025
5	0.194	0.0846	0.0619	0.0227	0.0030
10	0.201	0.0844	0.0591	0.0253	0.0034
20	0.190	0.0841	0.0539	0.0302	0.0041
40	0.197	0.0830	0.0421	0.0409	0.0070
60	0.167	0.0816	0.0305	0.0511	0.0123
80	0.157	0.0795	0.0208	0.0587	0.0217
100	0.150	0.0775	0.0138	0.0637	0.0352
120	0.135	0.0748	0.0094	0.0654	0.0507
140	0.121	0.0720	0.0071	0.0649	0.0681
160	0.109	0.0695	0.0055	0.0640	0.0857
180	0.097	0.0666	0.0047	0.0619	0.103
210	0.078	0.0629	0.0040	0.0589	0.124
240	0.059	0.0589	0.0034	0.0555	0.144
270	0.049	0.0556	0.0025	0.0531	0.159
300	0.038	0.0524	0.0022	0.0502	0.171
330	0.028	0.0496	0.0023	0.0473	0.181
360	0.023	0.0479	0.0022	0.0457	0.186
390	0.023	0.0459	0.0022	0.0437	0.191
420	0.013	0.0443	0.0021	0.0422	0.193
430		0.0440	0.0021	0.0419	0.194
450	0.010	0.0429	0.0020	0.0409	0.192
480	0.009	0.0415	0.0019	0.0396	0.191

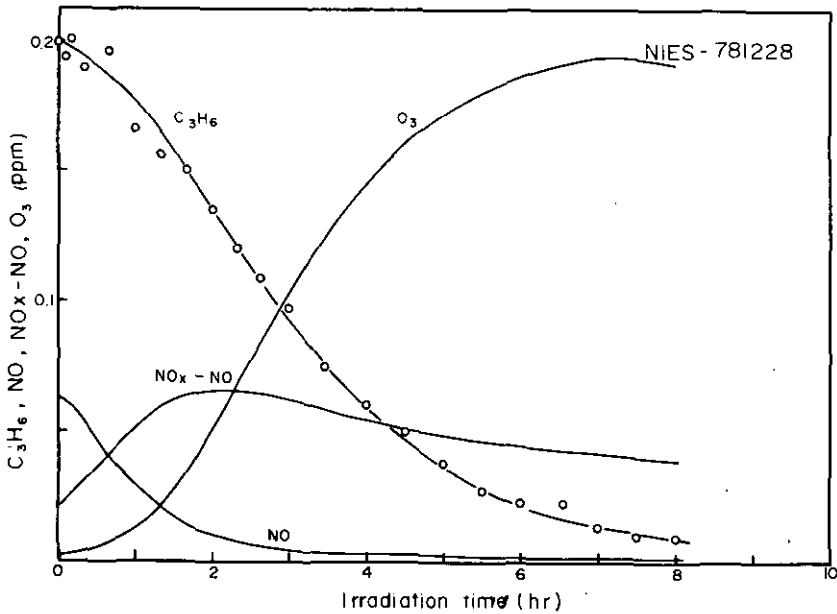


Table II-4 (Run 4, NIES-790110) C_3H_6 - NO_x -humidified air, R.H. = 35% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x -NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.202	0.0856	0.0622	0.0234	0.0000
2		0.0856	0.0624	0.0232	0.0027
5	0.197	0.0856	0.0625	0.0231	0.0029
10	0.198	0.0855	0.0609	0.0246	0.0034
20	0.188	0.0855	0.0552	0.0303	0.0040
40	0.189	0.0844	0.0441	0.0403	0.0074
60	0.173	0.0830	0.0321	0.0509	0.0134
80	0.170	0.0813	0.0213	0.0600	0.0233
100	0.146	0.0789	0.0152	0.0637	0.0377
120	0.142	0.0764	0.0112	0.0652	0.0548
140	0.118	0.0736	0.0092	0.0644	0.0723
160	0.111	0.0707	0.0077	0.0630	0.0901
180	0.094	0.0678	0.0070	0.0608	0.106
210	0.074	0.0631	0.0061	0.0570	0.130
240	0.061	0.0591	0.0051	0.0540	0.149
270	0.054	0.0554	0.0045	0.0509	0.164
300	0.037	0.0526	0.0041	0.0485	0.174
330	0.030	0.0493	0.0039	0.0454	0.182
360	0.022	0.0473	0.0038	0.0435	0.188
380	0.019	0.0460	0.0038	0.0422	0.189
390	0.019	0.0454	0.0038	0.0416	0.189
420	0.012	0.0435	0.0037	0.0398	0.189
450	0.008	0.0416	0.0034	0.0382	0.188

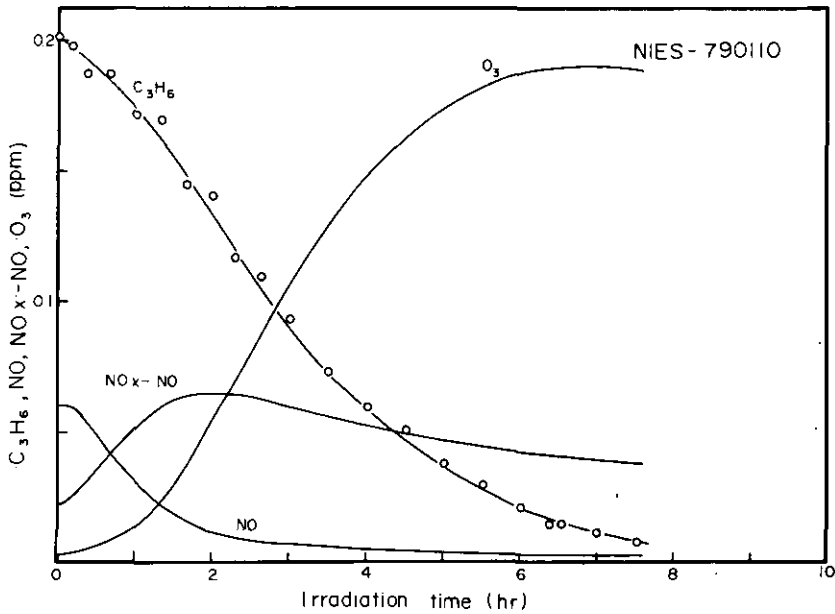


Table II-5 (Run 5, NIES-790419) C_3H_6 - NO_x - humidified air, R.H. = 47% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.203	0.0835	0.0663	0.0172	0.0000
2		0.0834	0.0674	0.0160	0.0022
5		0.0833	0.0665	0.0168	0.0024
10	0.194	0.0831	0.0639	0.0192	0.0027
20	0.200	0.0828	0.0581	0.0247	0.0032
40	0.184	0.0816	0.0440	0.0376	0.0062
60	0.173	0.0800	0.0302	0.0498	0.0125
80	0.161	0.0779	0.0195	0.0584	0.0223
100	0.163	0.0757	0.0132	0.0625	0.0365
120	0.143	0.0730	0.0089	0.0641	0.0539
140	0.125	0.0704	0.0070	0.0634	0.0703
160	0.116	0.0673	0.0056	0.0617	0.0868
180	0.101	0.0647	0.0044	0.0603	0.101
200	0.074	0.0618	0.0038	0.0580	0.115
220		0.0589	0.0032	0.0557	0.128
240	0.060	0.0564	0.0030	0.0534	0.139
260	0.065	0.0537	0.0026	0.0511	0.149
280	0.056	0.0512	0.0024	0.0488	0.158
300	0.043	0.0494	0.0021	0.0473	0.164
320	0.033	0.0473	0.0020	0.0453	0.170
340		0.0458	0.0020	0.0438	0.174
360		0.0445	0.0019	0.0426	0.176
380	0.019	0.0430	0.0017	0.0413	0.178
400	0.009	0.0420	0.0016	0.0404	0.179
420	0.009	0.0406	0.0015	0.0391	0.179
440		0.0396	0.0015	0.0381	0.177
460		0.0389	0.0015	0.0374	0.176

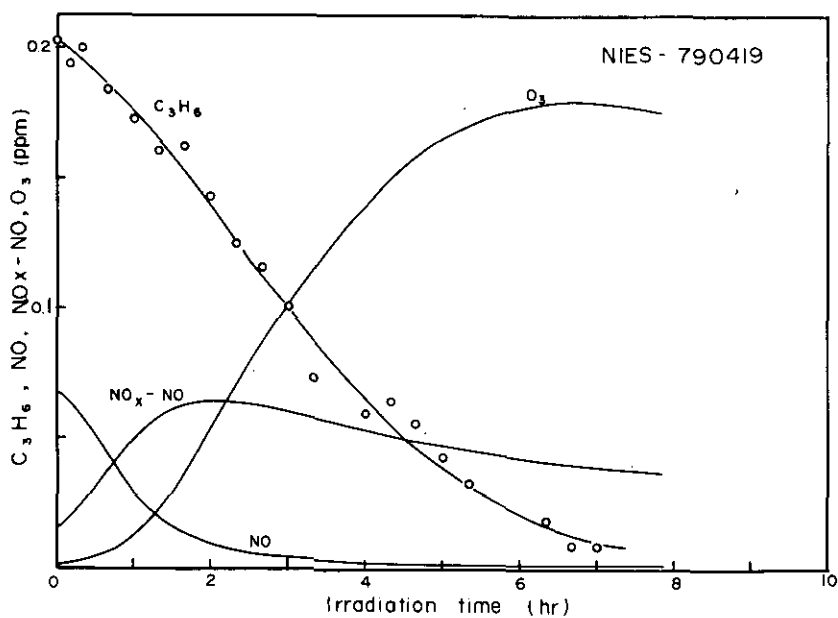


Table II-6 (Run 6, NIES-781227) C_3H_6 - NO_x -humidified air, R.H. = 51% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x -NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.199	0.0849	0.0500	0.0349	0.0000
2		0.0846	0.0481	0.0365	0.0046
5	0.190	0.0842	0.0440	0.0402	0.0061
10	0.182	0.0839	0.0364	0.0475	0.0086
20	0.169	0.0831	0.0252	0.0579	0.0156
30	0.163	0.0811	0.0169	0.0642	0.0259
40	0.150	0.0793	0.0132	0.0661	0.0366
50	0.147	0.0779	0.0100	0.0679	0.0475
60	0.137	0.0757	0.0081	0.0676	0.0590
80	0.119	0.0720	0.0059	0.0661	0.0794
100	0.101	0.0688	0.0045	0.0643	0.0985
120	0.094	0.0653	0.0035	0.0618	0.113
140	0.081	0.0622	0.0029	0.0593	0.127
160	0.069	0.0594	0.0027	0.0567	0.140
180	0.054	0.0571	0.0025	0.0546	0.149
210	0.045	0.0534	0.0020	0.0514	0.161
240	0.034	0.0506	0.0016	0.0490	0.168
270	0.027	0.0480	0.0015	0.0465	0.172
300	0.020	0.0463	0.0014	0.0449	0.173
330	0.016	0.0449	0.0013	0.0436	0.172
360	0.017	0.0432	0.0010	0.0422	0.170

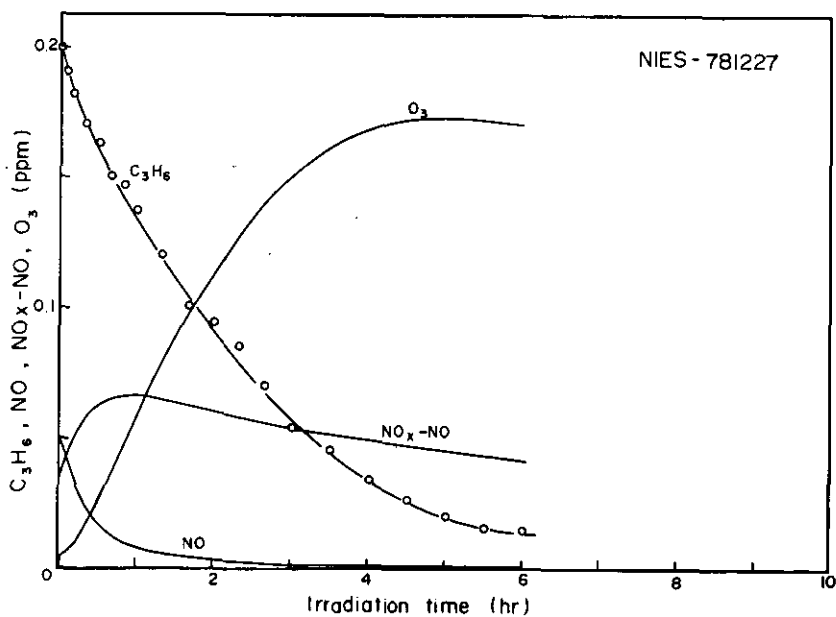


Table II-7 (Run 7 NIES-790112) C_3H_6 - NO_x - humidified air, R.H. = 58% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.201	0.0837	0.0627	0.0210	0.0000
2		0.0836	0.0607	0.0229	0.0012
5	0.198	0.0835	0.0567	0.0268	0.0020
10	0.187	0.0835	0.0511	0.0324	0.0040
20	0.179	0.0827	0.0383	0.0444	0.0080
30	0.167	0.0819	0.0283	0.0536	0.0138
40	0.155	0.0807	0.0210	0.0597	0.0215
50	0.150	0.0786	0.0167	0.0619	0.0307
60	0.137	0.0766	0.0132	0.0634	0.0401
80	0.120	0.0729	0.0095	0.0634	0.0604
100	0.105	0.0698	0.0076	0.0622	0.0775
120	0.094	0.0666	0.0067	0.0599	0.0928
150	0.076	0.0619	0.0056	0.0563	0.114
180	0.062	0.0575	0.0048	0.0527	0.130
210	0.050	0.0539	0.0045	0.0494	0.143
240	0.039	0.0513	0.0043	0.0470	0.152
270	0.031	0.0485	0.0041	0.0444	0.158
300	0.021	0.0464	0.0039	0.0425	0.161
330	0.020	0.0445	0.0037	0.0408	0.162
340	0.016	0.0438	0.0036	0.0402	0.163
360	0.014	0.0432	0.0034	0.0398	0.163
390	0.011	0.0422	0.0031	0.0391	0.162

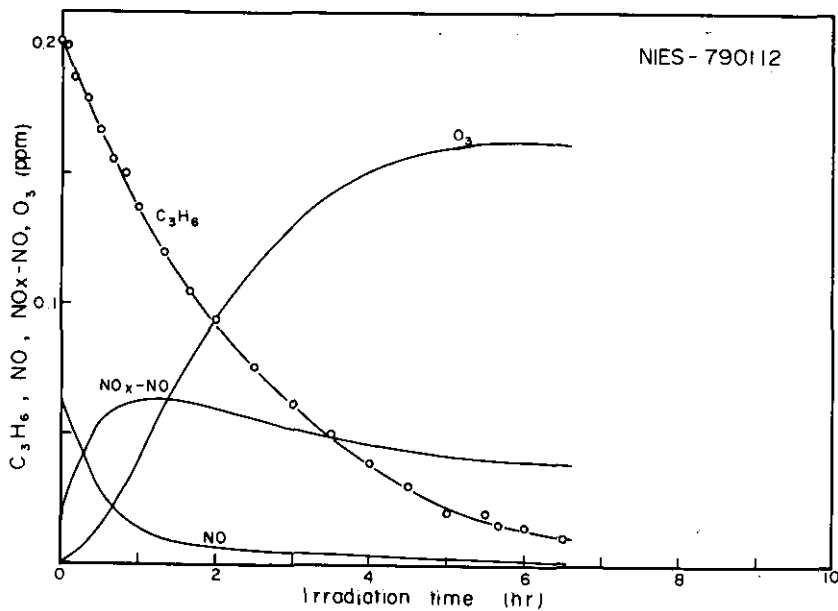


Table II-8 (Run 8, NIES-790420) C_3H_6 - NO_x - humidified air, R.H. = 59% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.195	0.0884	0.0657	0.0227	0.0000
2		0.0883	0.0661	0.0222	0.0026
5		0.0882	0.0642	0.0240	0.0030
10	0.188	0.0880	0.0604	0.0276	0.0034
20	0.185	0.0875	0.0511	0.0364	0.0050
30	0.184	0.0868	0.0424	0.0444	0.0076
40	0.173	0.0859	0.0344	0.0515	0.0113
50	0.171	0.0845	0.0262	0.0583	0.0164
60	0.168	0.0831	0.0203	0.0628	0.0231
80	0.140	0.0801	0.0127	0.0674	0.0394
100	0.124	0.0771	0.0085	0.0686	0.0584
120	0.113	0.0738	0.0064	0.0674	0.0772
140	0.099	0.0704	0.0049	0.0655	0.0934
160	0.082	0.0671	0.0039	0.0632	0.109
180	0.066	0.0642	0.0033	0.0609	0.123
200		0.0610	0.0031	0.0579	0.134
220	0.055	0.0582	0.0029	0.0553	0.144
240	0.052	0.0552	0.0027	0.0525	0.153
300	0.028	0.0490	0.0022	0.0468	0.173
360	0.015	0.0447	0.0021	0.0426	0.180
390	0.009	0.0429	0.0019	0.0410	0.182
420		0.0413	0.0017	0.0396	0.182
450		0.0403	0.0017	0.0386	0.180

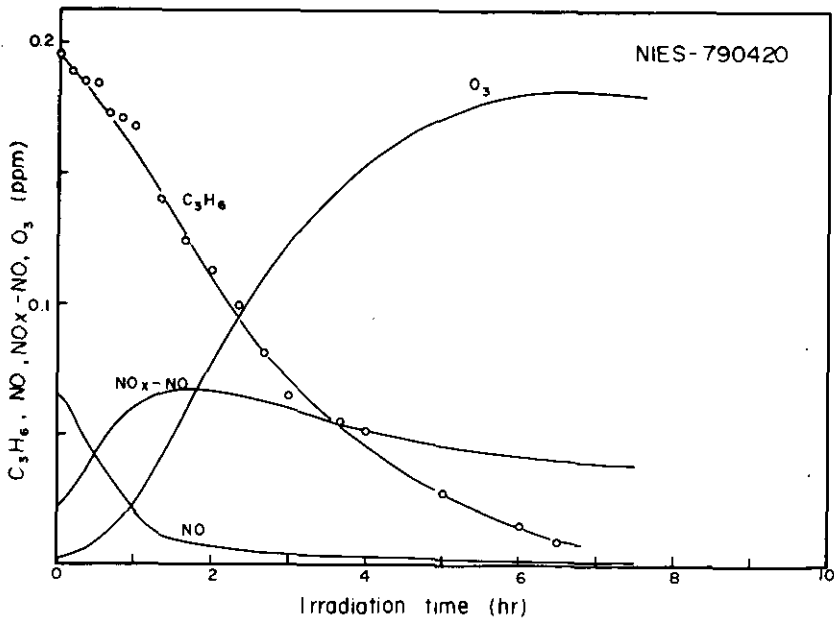


Table II-9 (Run: 9, NIES-790113) C_3H_6 - NO_x - humidified air, R.H. = 60% at 30°C :

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.202	0.0853	0.0578	0.0275	0.0000
2		0.0852	0.0570	0.0282	0.0022
5	0.202	0.0850	0.0541	0.0309	0.0032
10	0.198	0.0848	0.0491	0.0357	0.0048
20	0.183	0.0835	0.0383	0.0452	0.0085
30	0.176	0.0823	0.0294	0.0529	0.0139
40	0.163	0.0805	0.0226	0.0579	0.0207
50	0.159	0.0790	0.0170	0.0620	0.0289
60	0.151	0.0774	0.0138	0.0636	0.0380
70	0.138	0.0755	0.0113	0.0642	0.0475
80	0.129	0.0736	0.0096	0.0640	0.0569
100	0.114	0.0702	0.0076	0.0626	0.0753
120	0.106	0.0667	0.0063	0.0604	0.0899
150	0.083	0.0620	0.0051	0.0569	0.111
180	0.066	0.0574	0.0043	0.0531	0.126
210	0.052	0.0540	0.0041	0.0499	0.136
240	0.040	0.0511	0.0037	0.0474	0.146
270	0.034	0.0482	0.0035	0.0447	0.153
300	0.026	0.0455	0.0032	0.0423	0.157
330	0.021	0.0433	0.0031	0.0402	0.160
350	0.019	0.0424	0.0030	0.0394	0.161
360	0.015	0.0419	0.0029	0.0390	0.161
390	0.011	0.0407	0.0027	0.0380	0.160
420	0.010	0.0391	0.0025	0.0366	0.159

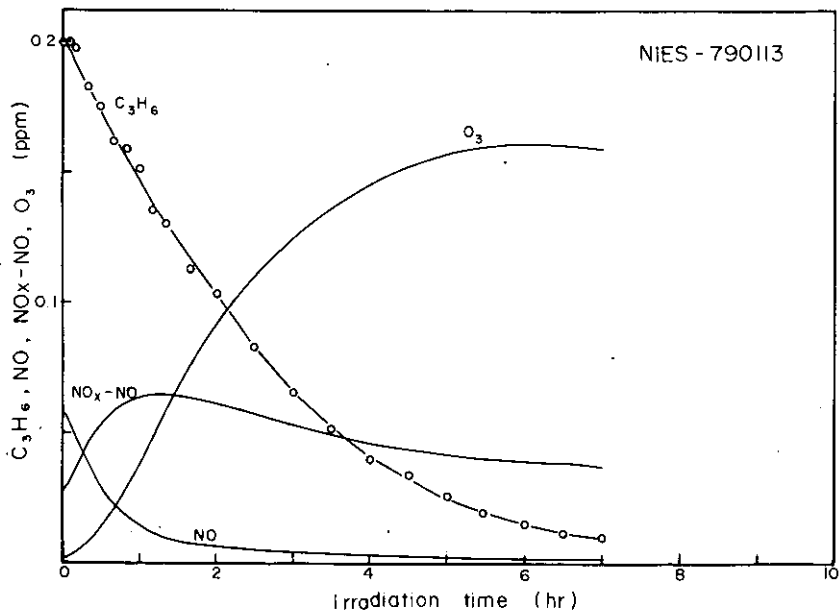


Table II-10 (Run 10, NIES-790426) C_3H_6 - NO_x - humidified air, R.H. = 62% at 30°C

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x - NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.200	0.0824	0.0600	0.0224	0.0000
2		0.0823	0.0602	0.0221	0.0025
5		0.0822	0.0582	0.0240	0.0028
15	0.191	0.0816	0.0475	0.0341	0.0055
30	0.179	0.0800	0.0322	0.0478	0.0110
45	0.170	0.0779	0.0211	0.0568	0.0215
60	0.158	0.0752	0.0135	0.0617	0.0342
75	0.145	0.0727	0.0098	0.0629	0.0497
90	0.130	0.0698	0.0073	0.0625	0.0631
105	0.124	0.0670	0.0063	0.0607	0.0764
120	0.108	0.0644	0.0055	0.0589	0.0882
135	0.102	0.0621	0.0047	0.0574	0.0987
150	0.096	0.0597	0.0040	0.0557	0.109
165	0.081	0.0575	0.0036	0.0539	0.118
180	0.077	0.0553	0.0033	0.0520	0.125
210	0.064	0.0515	0.0031	0.0484	0.138
240	0.051	0.0477	0.0027	0.0450	0.148
270	0.045	0.0448	0.0024	0.0424	0.154
300	0.038	0.0425	0.0022	0.0403	0.157
330	0.027	0.0407	0.0022	0.0385	0.160
360	0.023	0.0390	0.0021	0.0369	0.164
390	0.016	0.0378	0.0020	0.0358	0.167
420	0.016	0.0366	0.0017	0.0349	0.168
430		0.0363	0.0017	0.0346	0.169
450	0.013	0.0357	0.0017	0.0340	0.168
480	0.010	0.0348	0.0017	0.0331	0.168

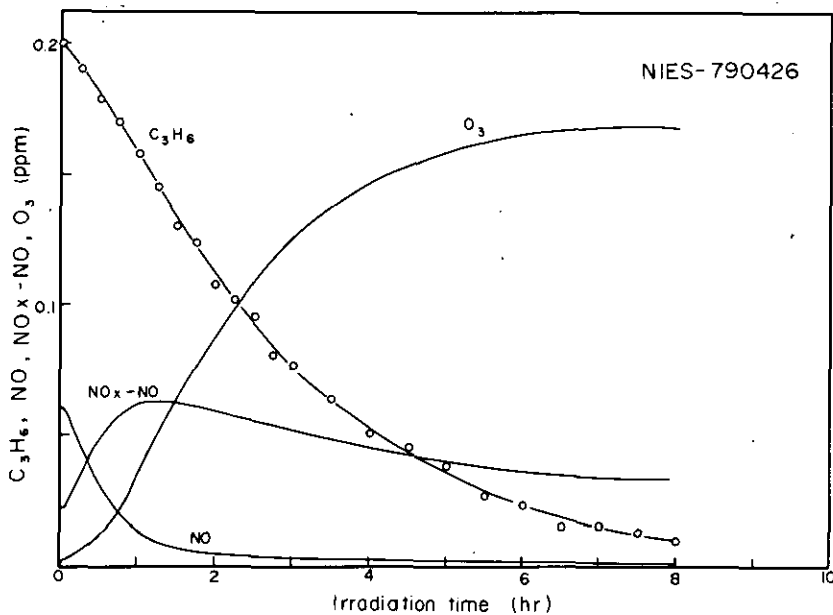


表 III プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系における $[O_3]_{max}$ の $[C_3H_6]_0$, $[NO_x]_0$ に対する依存性の実験データ, $k_1 = 0.24 \pm 0.02$, R.H. = $50 \pm 10\%$.
(報文4参照; Run番号は報文4, 表2-1, 2-2と共通。)

Table III Experimental Data of the Dependence of $[O_3]_{max}$ on $[C_3H_6]_0$ and $[NO_x]_0$ in the Propylene-Nitrogen Oxides-Humidified Air System, $k_1 = 0.24 \pm 0.02 \text{min}^{-1}$ R.H. = $50 \pm 10\%$.
(Refer to Paper 4 ; Run numbers are in common to Tables 2-1 and 2-2 in Paper 4.)

Table III-1 (Run 11, NIES-780425) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.498	0.0461	0.0022	0.0439	0.0000
2		0.0460	0.0123	0.0337	0.0078
5		0.0457	0.0103	0.0354	0.0150
10	0.476	0.0449	0.0074	0.0375	0.0271
15		0.0445	0.0049	0.0396	0.0400
20	0.453	0.0439	0.0036	0.0403	0.0551
30	0.438	0.0426	0.0027	0.0399	0.0838
40	0.413	0.0410	0.0022	0.0388	0.108
50	0.387	0.0396	0.0019	0.0377	0.128
60	0.356	0.0382	0.0018	0.0364	0.145
70	0.347	0.0370	0.0016	0.0354	0.149
80	0.321	0.0362	0.0015	0.0347	0.158
90	0.311	0.0353	0.0015	0.0338	0.161
100	0.288	0.0347	0.0014	0.0333	0.162
110	0.278	0.0341	0.0014	0.0327	0.165
120	0.261	0.0333	0.0013	0.0320	0.163
140	0.238	0.0324	0.0013	0.0311	0.160
160	0.223	0.0319	0.0013	0.0306	0.153
180	0.207	0.0313	0.0013	0.0300	0.146
200	0.191	0.0309	0.0013	0.0296	0.138
220	0.177	0.0305	0.0013	0.0292	0.132
240	0.163	0.0304	0.0013	0.0291	0.129
260	0.155	0.0302	0.0012	0.0290	0.124
280	0.148	0.0296	0.0012	0.0284	0.121
300	0.137	0.0290	0.0012	0.0278	0.121

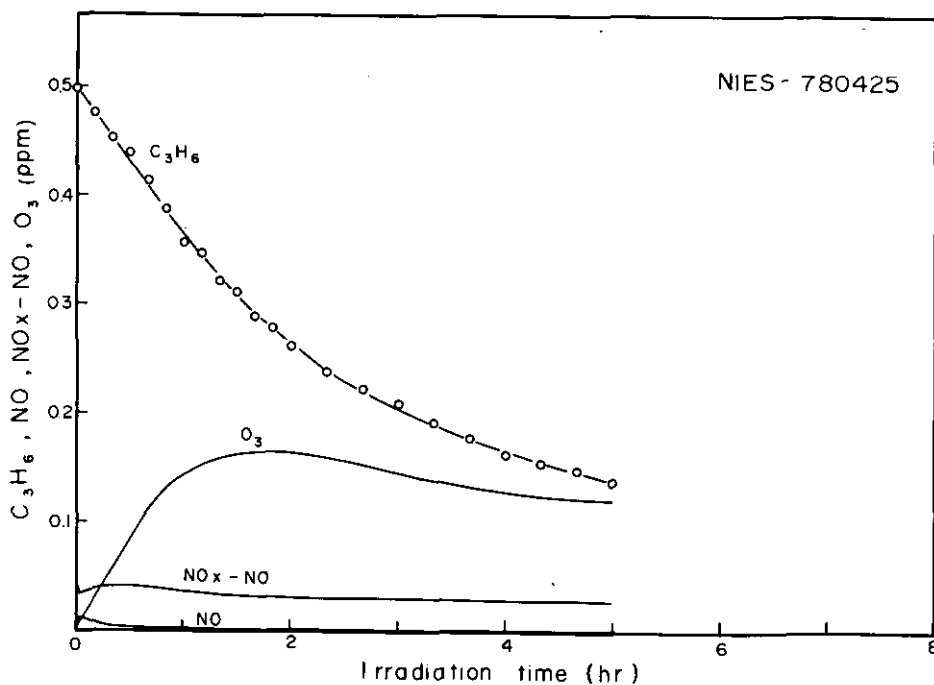


Table III-2 (Run 12, NIES-780418) $C_3H_6 - NO_x$ - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	time (min)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.497	0	0.0842	0.0025	0.0817	0.0000
12	0.457	2	0.0836	0.0184	0.0652	0.0193
24	0.423	5	0.0832	0.0149	0.0683	0.0278
36	0.387	10	0.0818	0.0097	0.0721	0.0423
48	0.341	15	0.0806	0.0067	0.0739	0.0593
60	0.310	20	0.0791	0.0051	0.0740	0.0784
72	0.274	25	0.0775	0.0044	0.0731	0.0939
84	0.252	30	0.0759	0.0038	0.0721	0.113
96	0.226	40	0.0734	0.0026	0.0708	0.141
108	0.205	50	0.0707	0.0020	0.0687	0.166
120	0.192	60	0.0678	0.0016	0.0662	0.184
132	0.173	70	0.0656	0.0014	0.0642	0.196
144	0.163	80	0.0638	0.0012	0.0626	0.205
156	0.146	90	0.0621	0.0010	0.0611	0.211
168	0.139	100	0.0608	0.0009	0.0599	0.214
180	0.128	110	0.0599	0.0009	0.0590	0.215
192	0.119	120	0.0588	0.0008	0.0580	0.214
204	0.110	140	0.0564	0.0007	0.0557	0.210
216	0.106	160	0.0552	0.0006	0.0546	0.204
228	0.099	180	0.0547	0.0006	0.0541	0.196
240	0.093	200	0.0535	0.0006	0.0529	0.188
252	0.086	220	0.0529	0.0006	0.0523	0.181
264	0.086	240	0.0523	0.0006	0.0517	0.175
276	0.078	260	0.0512	0.0005	0.0507	0.170
288	0.073	280	0.0504	0.0005	0.0499	0.166
300	0.069	300	0.0501	0.0005	0.0496	0.163

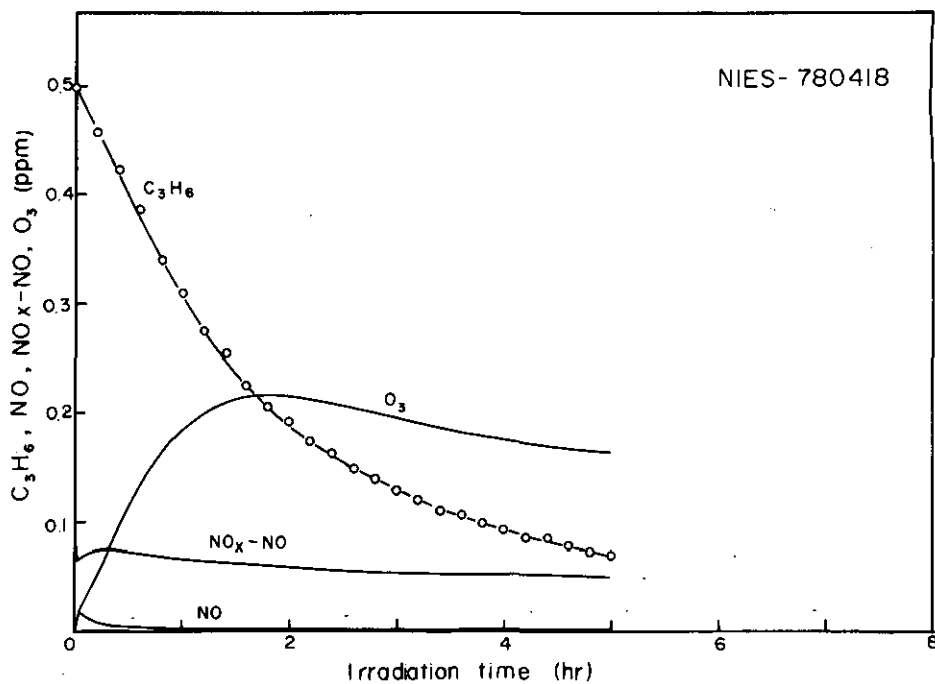


Table III-3 (Run 13, NIES-780419) C₃H₆ - NO_x - humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	time (min)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.508	0	0.0867	0.0031	0.0836	0.0000
12	0.468	2	0.0865	0.0183	0.0682	0.0202
24	0.422	5	0.0857	0.0144	0.0714	0.0310
36	0.381	10	0.0844	0.0092	0.0752	0.0440
48	0.343	15	0.0828	0.0055	0.0773	0.0612
60	0.310	20	0.0813	0.0043	0.0770	0.0805
72	0.279	25	0.0798	0.0033	0.0765	0.0978
84	0.253	30	0.0779	0.0028	0.0751	0.115
96	0.228	35	0.0768	0.0026	0.0742	0.130
108	0.210	40	0.0753	0.0024	0.0729	0.144
120	0.193	45	0.0737	0.0023	0.0714	0.155
132	0.174	60	0.0695	0.0022	0.0673	
144	0.163	75	0.0658	0.0021	0.0637	0.245
156	0.151	90	0.0637	0.0021	0.0616	0.246
168	0.140	105	0.0620	0.0020	0.0600	0.245
180	0.129	120	0.0602	0.0020	0.0582	0.243
192	0.120	135	0.0587	0.0018	0.0569	0.242
204	0.108	150	0.0576	0.0017	0.0559	0.238
216	0.107	165	0.0564	0.0016	0.0548	0.233
228	0.096	180	0.0560	0.0016	0.0544	0.226
240	0.095	210	0.0543	0.0015	0.0528	
270	0.079	240	0.0530	0.0014	0.0516	
300	0.069	270	0.0517	0.0013	0.0504	
		300	0.0508	0.0013	0.0495	

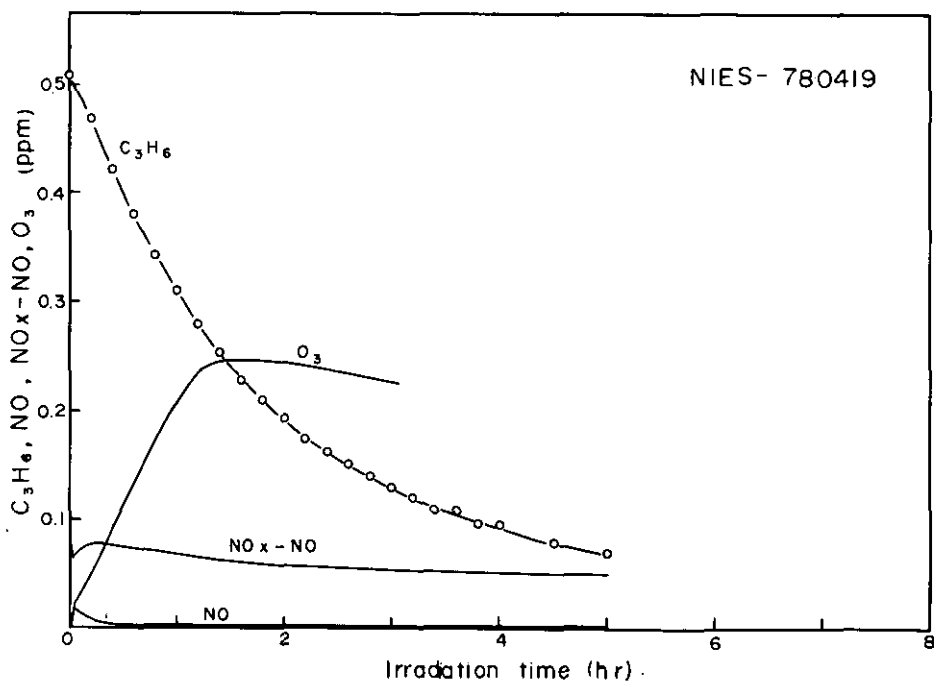


Table III-4 (Run-14, NIES-780411) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	time (min)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x - NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.500	0	0.1007	0.0108	0.0899	0.0000
12	0.476	2	0.1005	0.0234	0.0771	0.0173
24	0.451	5	0.0998	0.0190	0.0808	0.0283
36	0.403	10	0.0979	0.0137	0.0842	0.0444
48	0.368	15	0.0971	0.0088	0.0883	0.0616
60	0.330	20	0.0950	0.0065	0.0885	0.0819
72	0.298	25	0.0923	0.0059	0.0864	0.101
84	0.270	30	0.0908	0.0053	0.0855	
96	0.242	40	0.0874	0.0034	0.0840	0.157
108	0.218	50	0.0834	0.0031	0.0803	0.183
120	0.199	60	0.0800	0.0029	0.0771	0.204
132	0.185	70	0.0776	0.0025	0.0751	0.218
144	0.164	80	0.0747	0.0022	0.0725	0.229
156	0.155	90	0.0724	0.0020	0.0704	0.235
168	0.146	100	0.0709	0.0018	0.0691	0.239
180	0.132	110	0.0689	0.0016	0.0673	0.241
192	0.120	120	0.0675	0.0015	0.0660	0.240
204	0.112	140	0.0652	0.0013	0.0639	0.236
216	0.110	160	0.0630	0.0012	0.0618	0.227
228	0.102	180	0.0610	0.0012	0.0598	0.219
240	0.099	200	0.0601	0.0012	0.0589	0.209
252	0.089	220	0.0592	0.0012	0.0580	0.201
264	0.083	240	0.0580	0.0012	0.0568	0.194
276	0.081	260	0.0573	0.0012	0.0561	0.187
288	0.076	280	0.0564	0.0012	0.0552	0.181
300	0.074	300	0.0554	0.0012	0.0542	0.176

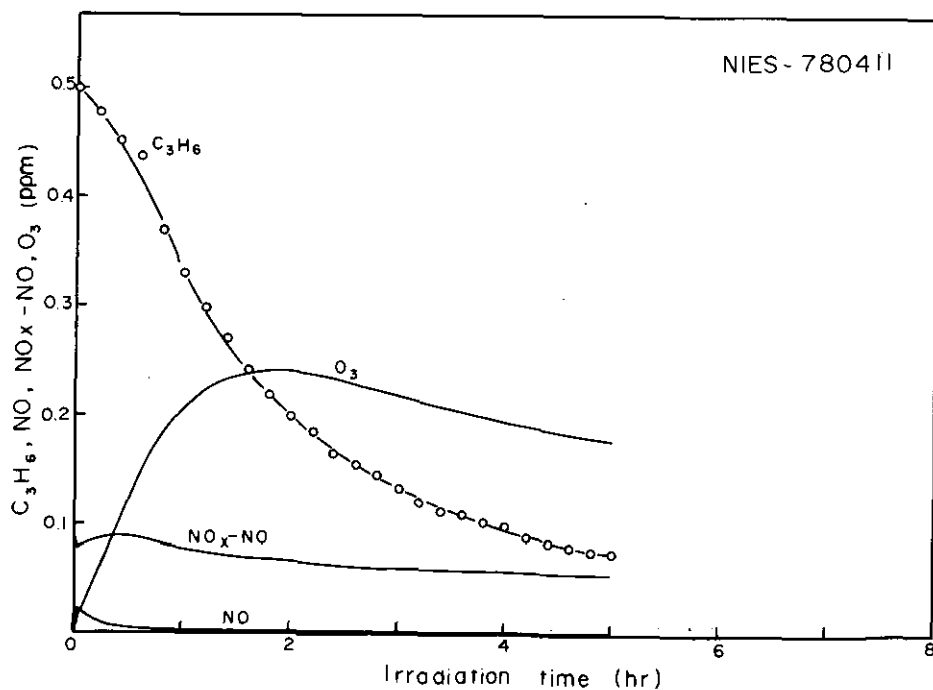


Table III-5 (Run 15, NIES - 780426) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.497	0.144	0.0037	0.140	0.0000
2		0.145	0.0262	0.119	0.0258
5		0.142	0.0226	0.119	0.0310
10	0.479	0.141	0.0176	0.123	0.0444
20	0.442	0.136	0.0099	0.126	0.0791
30	0.404	0.131	0.0066	0.124	0.121
40	0.378	0.127	0.0040	0.123	0.163
50	0.339	0.121	0.0033	0.118	0.200
60	0.301	0.115	0.0026	0.112	0.229
70	0.275	0.110	0.0024	0.108	0.259
80	0.247	0.107	0.0020	0.105	0.278
90	0.223	0.104	0.0018	0.102	0.292
100	0.197	0.0994	0.0016	0.0978	0.303
110	0.184	0.0967	0.0015	0.0952	0.310
120	0.159	0.0939	0.0014	0.0925	0.316
130	0.149	0.0912	0.0014	0.0898	0.320
140	0.136	0.0887	0.0013	0.0874	0.322
150	0.124	0.0877	0.0013	0.0864	0.321
160	0.111	0.0862	0.0013	0.0849	0.318
180	0.094	0.0834	0.0013	0.0821	0.312
200	0.082	0.0827	0.0012	0.0815	0.305
220	0.069	0.0815	0.0012	0.0803	0.297
240	0.059	0.0800	0.0011	0.0789	0.290
260	0.054	0.0776	0.0011	0.0765	0.283
280	0.046	0.0766	0.0010	0.0756	0.278
300	0.042	0.0752	0.0010	0.0742	0.274

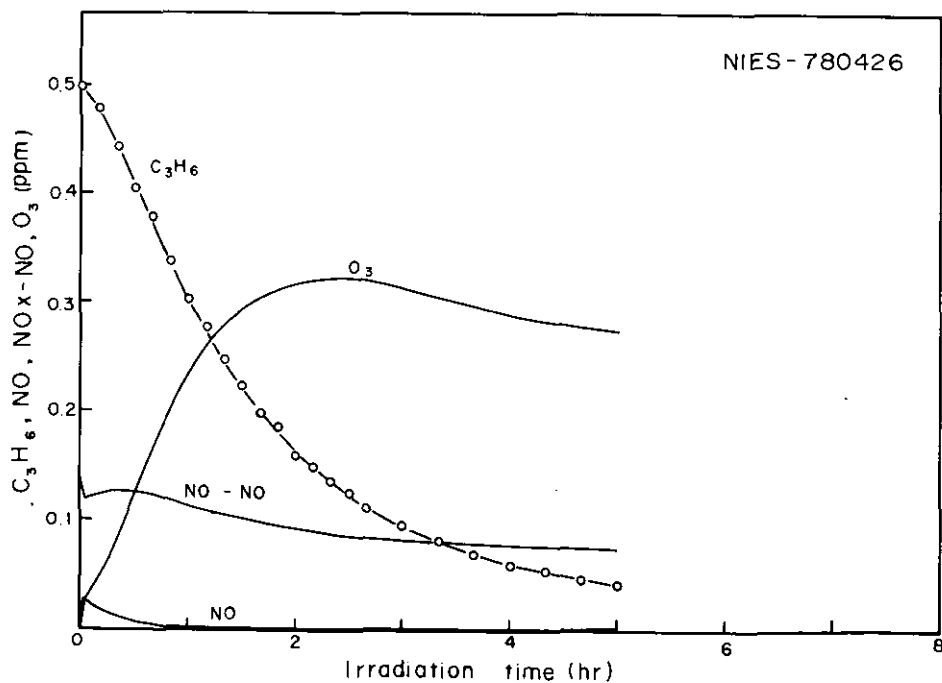


Table III - 6 (Run 16, NIES-771227) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.500	0.200	0.0062	0.194	0.0000
2		0.197	0.0247	0.172	0.0384
5		0.194	0.0183	0.176	0.0546
10		0.189	0.0125	0.176	0.0905
20		0.178	0.0065	0.171	0.156
30		0.169	0.0052	0.164	0.209
40		0.166	0.0045	0.161	0.249
50		0.152	0.0041	0.148	0.279
60		0.147	0.0040	0.143	0.300
70		0.140	0.0035	0.136	0.316
80		0.135	0.0034	0.132	0.326
90		0.130	0.0034	0.127	0.334
100		0.127	0.0033	0.124	0.338
110		0.124	0.0033	0.121	0.339
120		0.121	0.0032	0.118	0.338
140		0.116	0.0032	0.113	0.331
160		0.113	0.0032	0.110	0.321
180		0.111	0.0032	0.108	0.309
200		0.108	0.0031	0.105	0.297
220		0.106	0.0031	0.103	0.286
240		0.103	0.0031	0.100	0.277
260		0.101	0.0030	0.098	0.269
280		0.099	0.0029	0.096	0.263
300		0.097	0.0029	0.094	0.258

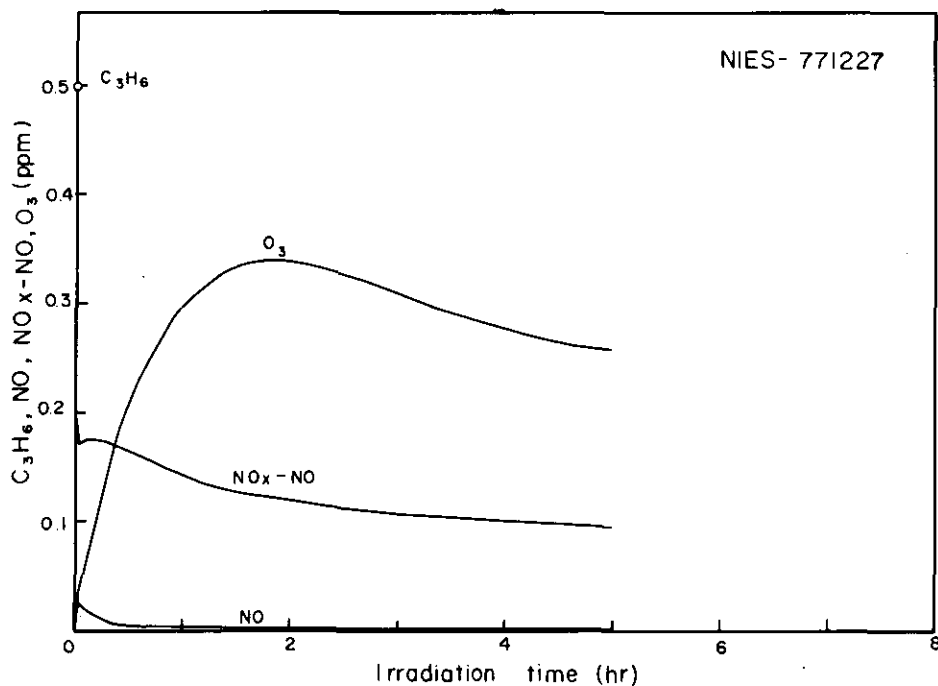


Table III-7 (Run 17, NIES-780427) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.504	0.284	0.0059	0.278	0.0000
2		0.284	0.0385	0.245	0.0312
5		0.281	0.0339	0.247	0.0380
10	0.488	0.277	0.0283	0.249	0.0470
20	0.447	0.272	0.0197	0.252	0.0730
30	0.425	0.265	0.0124	0.253	0.105
40	0.384	0.256	0.0088	0.247	0.139
50	0.360	0.246	0.0066	0.239	0.177
60	0.318	0.237	0.0053	0.232	0.208
70	0.294	0.229	0.0049	0.224	0.238
80	0.258	0.220	0.0040	0.216	0.266
90	0.230	0.211	0.0036	0.207	0.293
100	0.203	0.203	0.0031	0.200	0.312
110	0.181	0.195	0.0027	0.192	0.324
120	0.161	0.188	0.0025	0.185	0.346
140	0.127	0.179	0.0019	0.177	0.372
160	0.098	0.164	0.0018	0.162	0.389
180	0.080	0.154	0.0016	0.152	0.401
200	0.061	0.148	0.0015	0.146	0.406
220	0.049	0.143	0.0014	0.142	0.409
225		0.141	0.0013	0.140	0.410
240	0.038	0.138	0.0012	0.137	0.409
260	0.033	0.135	0.0011	0.134	0.405
280	0.026	0.132	0.0011	0.131	0.402
300	0.024	0.131	0.0011	0.130	0.399

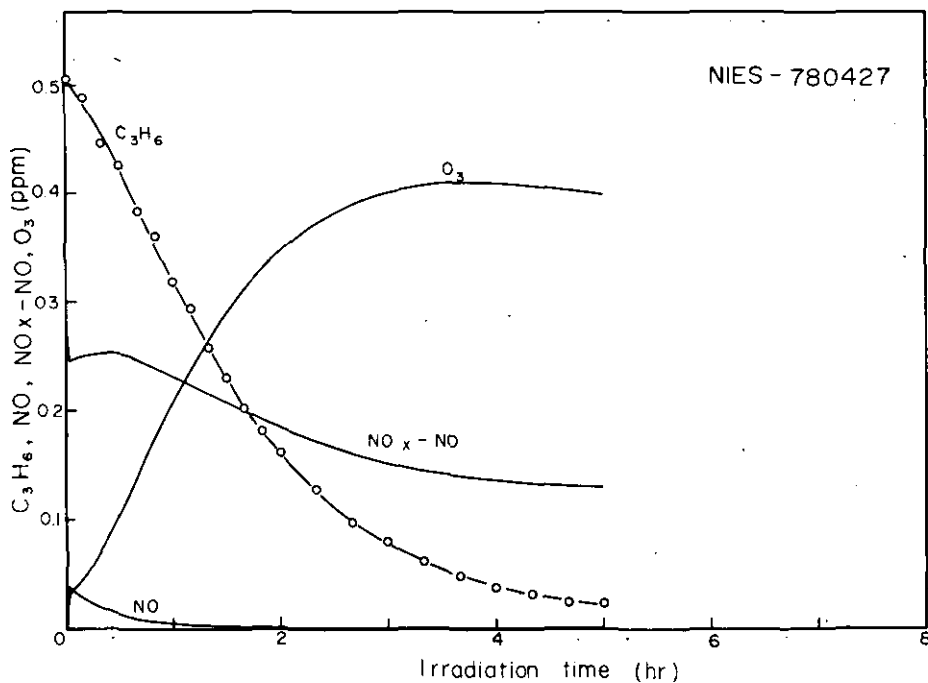


Table III-8 (Run 18, NIES-780510) · C₃H₆ - NO_x - humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.208	0.0858	0.0032	0.0826	0.0000
2		0.0856	0.0202	0.0654	0.0217
5		0.0853	0.0194	0.0659	0.0258
10	0.197	0.0849	0.0167	0.0682	0.0298
20	0.189	0.0838	0.0132	0.0706	0.0388
30	0.181	0.0816	0.0108	0.0708	0.0505
40	0.168	0.0796	0.0083	0.0713	0.0616
50	0.158	0.0777	0.0067	0.0710	0.0745
60	0.147	0.0757	0.0055	0.0702	0.0866
80	0.128	0.0717	0.0043	0.0674	0.112
100	0.110	0.0681	0.0035	0.0646	0.134
120	0.096	0.0650	0.0029	0.0621	0.154
140	0.078	0.0613	0.0025	0.0588	0.171
160	0.062	0.0585	0.0021	0.0564	0.185
180	0.057	0.0562	0.0019	0.0543	0.198
200	0.047	0.0539	0.0015	0.0524	0.205
220	0.037	0.0523	0.0013	0.0510	0.211
240	0.030	0.0507	0.0012	0.0495	0.216
260	0.029	0.0488	0.0012	0.0476	0.219
280	0.024	0.0478	0.0012	0.0466	0.222
300	0.020	0.0469	0.0011	0.0458	0.222
320	0.012	0.0457	0.0011	0.0446	0.221
340		0.0448	0.0011	0.0437	0.220
360		0.0440	0.0011	0.0429	0.219
420		0.0413	0.0011	0.0402	0.214

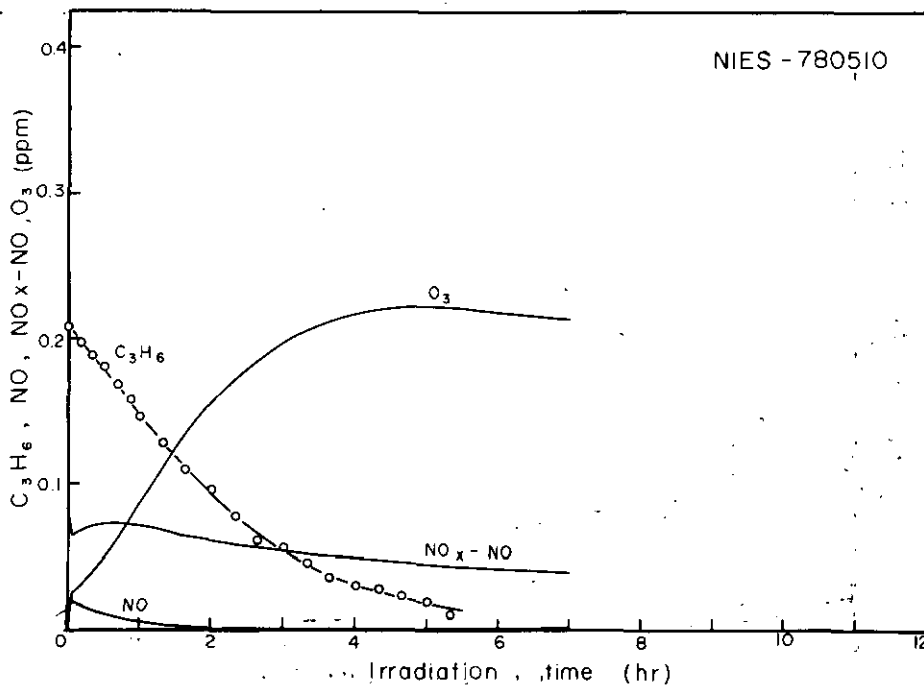


Table III-9 (Run 19, NIES-780614) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.207	0.136	0.0033	0.133	0.0000
5		0.135	0.0246	0.110	0.0342
10	0.212	0.135	0.0231	0.112	0.0368
20	0.213	0.133	0.0201	0.113	0.0426
30	0.179	0.130	0.0174	0.113	0.0496
40	0.179	0.128	0.0151	0.113	0.0568
50	0.169	0.126	0.0130	0.113	0.0655
60	0.163	0.124	0.0112	0.113	0.0741
80	0.144	0.119	0.0084	0.111	0.0929
100	0.135	0.114	0.0067	0.107	0.116
120	0.115	0.109	0.0053	0.104	0.138
140	0.103	0.104	0.0046	0.099	0.158
160	0.082	0.0994	0.0041	0.0953	0.175
180	0.074	0.0943	0.0037	0.0906	0.193
200	0.060	0.0898	0.0032	0.0866	0.208
220	0.055	0.0853	0.0028	0.0825	0.220
240	0.045	0.0818	0.0027	0.0791	0.234
270	0.040	0.0776	0.0024	0.0752	0.250
300	0.025	0.0723	0.0022	0.0701	0.263
330	0.018	0.0680	0.0021	0.0659	0.274
360	0.017	0.0645	0.0018	0.0627	0.281
390	0.009	0.0619	0.0017	0.0602	0.287
420	0.012	0.0594	0.0016	0.0578	0.290
450	0.007	0.0576	0.0015	0.0561	0.291
480		0.0553	0.0014	0.0539	0.289

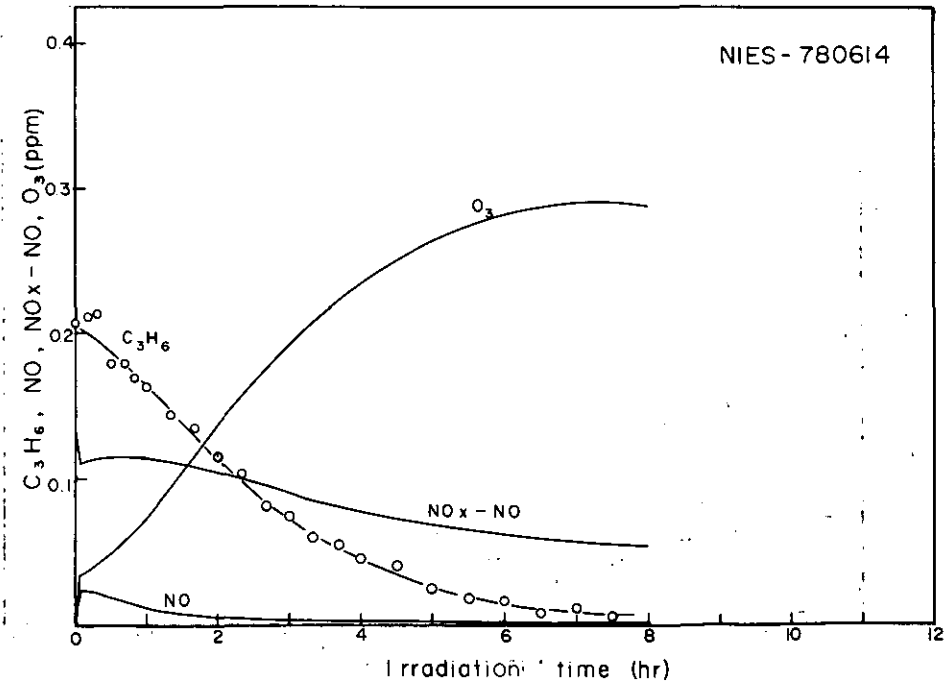


Table III-10 (Run 20, NIES-780615) $C_3H_6 - NO_x$ - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.205	0.197	0.0034	0.194	0.0000
5		0.196	0.0294	0.167	0.0415
10	0.203	0.195	0.0283	0.167	0.0432
20	0.208	0.193	0.0258	0.167	0.0471
30	0.190	0.191	0.0237	0.167	0.0516
60	0.161	0.183	0.0176	0.165	0.0670
90	0.142	0.175	0.0132	0.163	0.0852
120	0.123	0.167	0.0103	0.157	0.105
150	0.099	0.158	0.0094	0.149	0.132
180	0.104	0.149	0.0079	0.141	0.153
210	0.084	0.141	0.0068	0.134	0.175
240	0.061	0.132	0.0054	0.127	0.196
270	0.046	0.124	0.0038	0.120	0.213
300	0.034	0.117	0.0037	0.113	0.230
330	0.027	0.109	0.0029	0.106	0.247
360	0.024	0.101	0.0027	0.098	0.261
390	0.017	0.0960	0.0024	0.0936	0.275
420	0.013	0.0887	0.0022	0.0865	0.288
450	0.006	0.0834	0.0018	0.0816	0.298
480	0.005	0.0783	0.0017	0.0766	0.306
510		0.0736	0.0016	0.0720	0.315
540		0.0697	0.0015	0.0682	0.322
570		0.0667	0.0015	0.0652	0.326
600		0.0637	0.0013	0.0624	0.328
630		0.0613	0.0012	0.0601	0.329
660		0.0587	0.0011	0.0576	0.329
690		0.0573	0.0011	0.0562	0.327

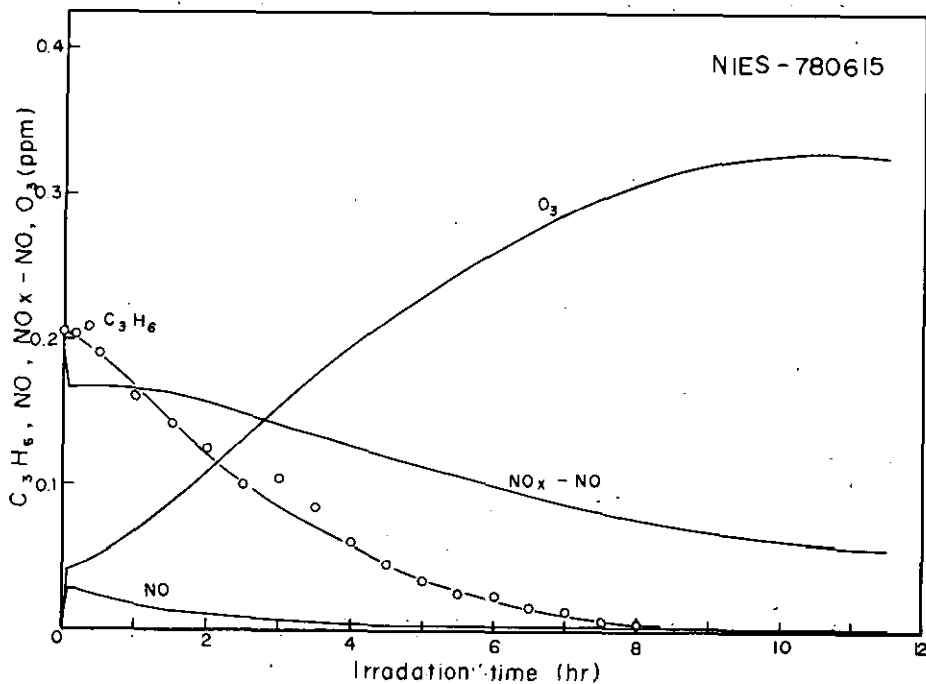


Table III-11 (Run 21, NIES-780606) $C_3H_6 - NO_x$ - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.103	0.0102	0.0016	0.0086	0.0000
3		0.0102	0.0044	0.0058	0.0056
5		0.0102	0.0055	0.0047	0.0056
10	0.094	0.0101	0.0049	0.0052	0.0075
20	0.099	0.0099	0.0037	0.0062	0.0117
30	0.104	0.0097	0.0030	0.0067	0.0156
40	0.093	0.0096	0.0026	0.0070	0.0197
50	0.088	0.0094	0.0024	0.0070	0.0242
60	0.083	0.0093	0.0022	0.0071	0.0281
70	0.082	0.0091	0.0020	0.0071	0.0313
80	0.090	0.0089	0.0019	0.0070	0.0344
90	0.076	0.0088	0.0018	0.0070	0.0370
100	0.071	0.0087	0.0017	0.0070	0.0393
110	0.078	0.0085	0.0016	0.0069	0.0414
120	0.075	0.0083	0.0015	0.0068	0.0431
140	0.068	0.0082	0.0015	0.0067	0.0458
160	0.059	0.0080	0.0014	0.0066	0.0477
180	0.058	0.0079	0.0013	0.0066	0.0486
200	0.056	0.0076	0.0013	0.0063	0.0492
215		0.0075	0.0013	0.0062	0.0493
220	0.049	0.0074	0.0013	0.0061	0.0493
240	0.051	0.0073	0.0013	0.0060	0.0491
260	0.042	0.0072	0.0013	0.0059	0.0487
280	0.055	0.0070	0.0013	0.0057	0.0483
300	0.040	0.0069	0.0013	0.0056	0.0477

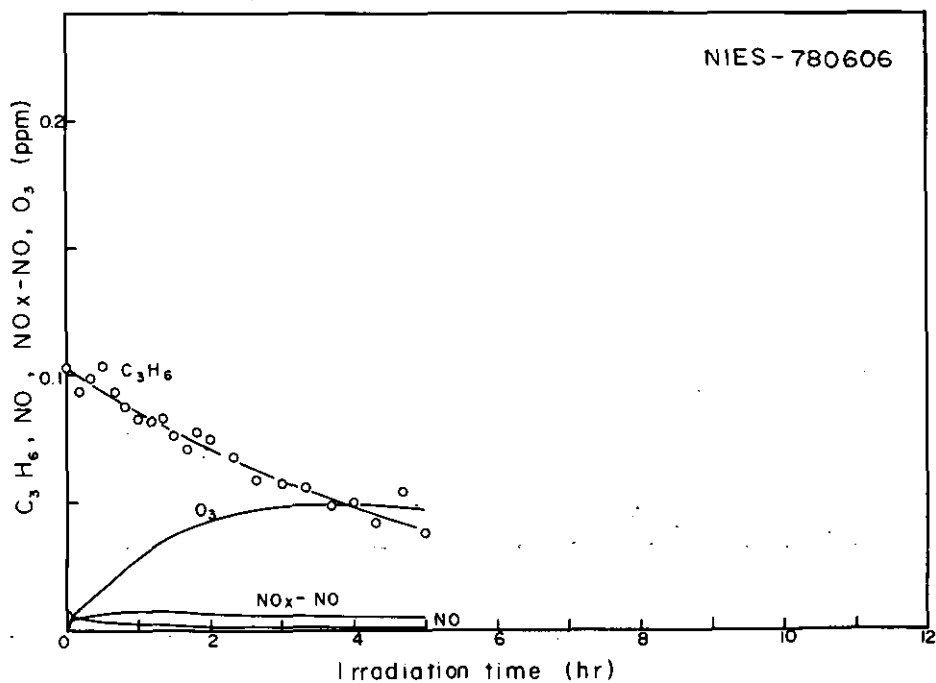


Table III-12 (Run 22, NIES-780601) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.104	0.0213	0.0031	0.0182	0.0000
3		0.0212	0.0084	0.0128	0.0082
5		0.0211	0.0081	0.0130	0.0093
10	0.104	0.0208	0.0077	0.0131	0.0124
20	0.102	0.0202	0.0065	0.0137	0.0173
30	0.115	0.0200	0.0059	0.0141	0.0238
40	0.078	0.0195	0.0048	0.0147	0.0290
50	0.089	0.0191	0.0042	0.0149	0.0361
60	0.082	0.0186	0.0038	0.0148	0.0418
80	0.081	0.0174	0.0030	0.0144	0.0524
100	0.066	0.0169	0.0025	0.0144	0.0621
120	0.058	0.0160	0.0022	0.0138	0.0681
140	0.060	0.0155	0.0020	0.0135	0.0731
160	0.063	0.0147	0.0019	0.0128	0.0764
180	0.051	0.0144	0.0018	0.0126	0.0787
200	0.038	0.0139	0.0018	0.0121	0.0802
220	0.043	0.0136	0.0018	0.0118	0.0809
225		0.0135	0.0018	0.0117	0.0810
240	0.031	0.0133	0.0018	0.0115	0.0806
260	0.031	0.0129	0.0018	0.0111	0.0804
280	0.021	0.0125	0.0017	0.0108	0.0798
300	0.036	0.0124	0.0017	0.0107	0.0791

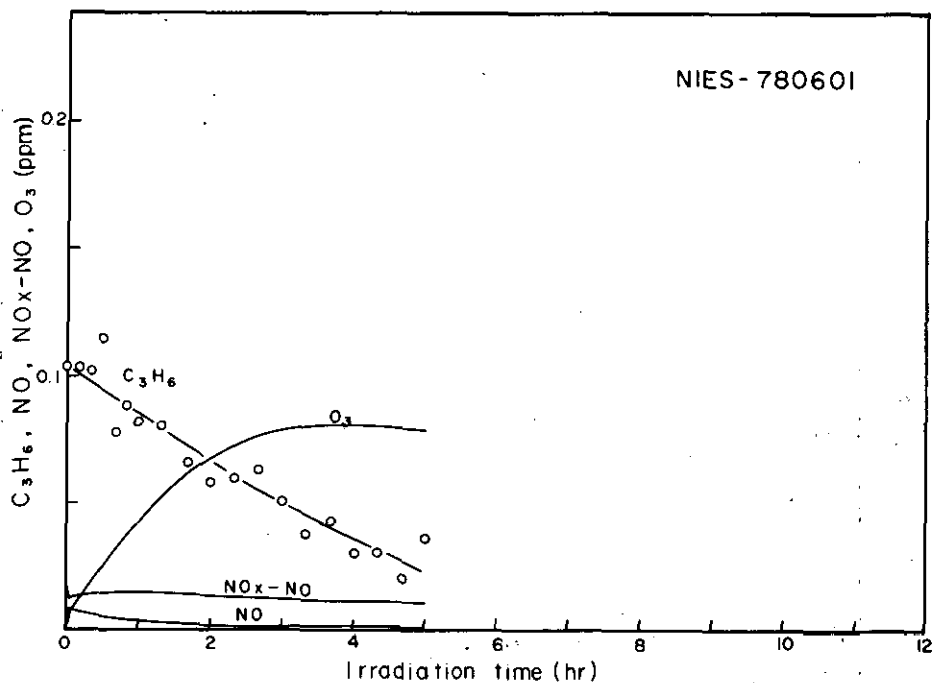


Table III-13 (Run. 23, NIES-780607) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x -NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.101	0.0346	0.0024	0.0322	0.0000
5		0.0342	0.0112	0.0230	0.0146
10	0.113	0.0339	0.0096	0.0243	0.0178
20	0.091	0.0333	0.0082	0.0251	0.0231
30	0.095	0.0324	0.0069	0.0255	0.0291
40	0.081	0.0317	0.0060	0.0257	0.0349
50	0.074	0.0310	0.0051	0.0259	0.0416
60	0.067	0.0302	0.0045	0.0257	0.0482
70	0.073	0.0294	0.0039	0.0255	0.0540
80	0.059	0.0287	0.0035	0.0252	0.0605
100	0.054	0.0271	0.0028	0.0243	0.0709
120	0.054	0.0260	0.0023	0.0237	0.0810
140	0.041	0.0248	0.0021	0.0227	0.0894
160	0.038	0.0235	0.0019	0.0216	0.0958
180	0.033	0.0230	0.0016	0.0214	0.107
200	0.040	0.0222	0.0015	0.0207	0.111
220	0.034	0.0217	0.0014	0.0203	0.116
240	0.032	0.0209	0.0012	0.0197	0.118
260	0.020	0.0202	0.0012	0.0190	0.120
280	0.025	0.0198	0.0011	0.0187	0.121
300	0.015	0.0195	0.0011	0.0184	0.122
320	0.011	0.0190	0.0011	0.0179	0.122
340	0.015	0.0187	0.0011	0.0176	0.122
360	0.015	0.0182	0.0011	0.0171	0.121

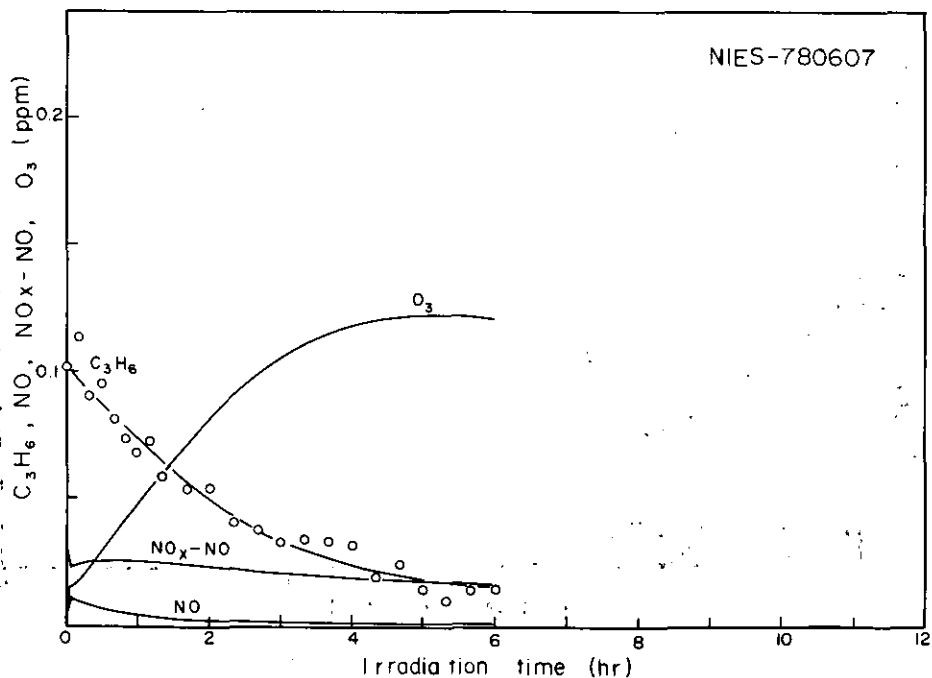


Table III-14 (Run 24, NIES-780602) C_3H_6 - NO_x - humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x - NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.103	0.0554	0.0030	0.0524	0.0000
5		0.0551	0.0167	0.0384	0.0205
10	0.098	0.0548	0.0157	0.0391	0.0227
20	0.086	0.0539	0.0132	0.0407	0.0266
30	0.092	0.0526	0.0112	0.0414	0.0314
40	0.089	0.0518	0.0095	0.0423	0.0372
50	0.083	0.0508	0.0084	0.0424	0.0421
60	0.068	0.0497	0.0074	0.0423	0.0478
80	0.070	0.0475	0.0058	0.0417	0.0595
100	0.057	0.0452	0.0048	0.0404	0.0706
120	0.061	0.0431	0.0041	0.0390	0.0815
140	0.042	0.0413	0.0034	0.0379	0.0918
160	0.040	0.0391	0.0030	0.0361	0.105
180	0.036	0.0376	0.0026	0.0350	0.114
200	0.034	0.0357	0.0025	0.0332	0.123
220	0.025	0.0341	0.0024	0.0317	0.131
240	0.016	0.0329	0.0021	0.0308	0.138
260	0.030	0.0316	0.0020	0.0296	0.144
280	0.012	0.0304	0.0019	0.0285	0.148
300	0.016	0.0294	0.0019	0.0275	0.153
320	0.009	0.0285	0.0018	0.0267	0.155
340	0.009	0.0274	0.0018	0.0256	0.158
360	0.010	0.0266	0.0017	0.0249	0.159
380	0.008	0.0258	0.0016	0.0242	0.158
400	0.008	0.0252	0.0016	0.0236	0.159
420		0.0246	0.0016	0.0230	0.158

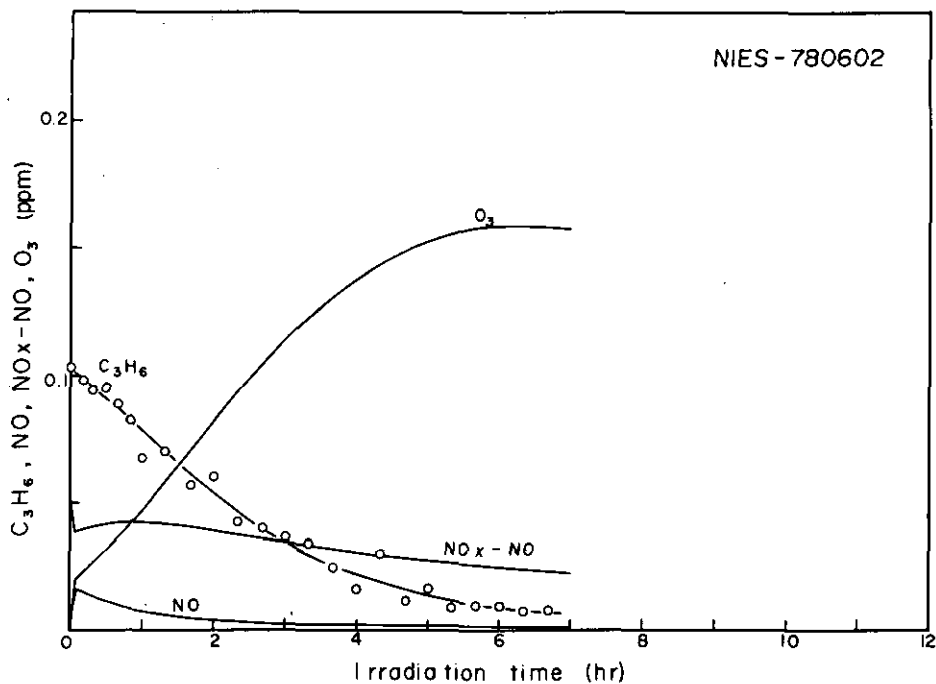


Table III - 15 (Run 25, NIES-781108) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.100	0.0825	0.0030	0.0795	0.0000
5	0.096	0.0822	0.0217	0.0605	0.0251
20	0.096	0.0807	0.0198	0.0609	0.0272
40	0.084	0.0789	0.0170	0.0619	0.0310
60	0.078	0.0770	0.0145	0.0625	0.0355
80	0.072	0.0742	0.0123	0.0619	0.0412
100	0.067	0.0722	0.0110	0.0612	0.0473
120	0.061	0.0697	0.0094	0.0603	0.0530
150	0.057	0.0661	0.0075	0.0586	0.0629
180	0.045	0.0627	0.0061	0.0566	0.0728
210	0.031	0.0594	0.0050	0.0544	0.0828
240		0.0552	0.0043	0.0509	0.0925
270	0.020	0.0524	0.0036	0.0488	0.101
300		0.0485	0.0032	0.0453	0.113
330		0.0456	0.0029	0.0427	0.122
360		0.0422	0.0027	0.0395	0.130
390		0.0390	0.0026	0.0364	0.137
420		0.0368	0.0023	0.0345	0.144
450		0.0348	0.0021	0.0327	0.149
480		0.0328	0.0016	0.0312	0.153
510		0.0309	0.0016	0.0293	0.156
540		0.0291	0.0016	0.0275	0.158
570		0.0275	0.0016	0.0259	0.158
580		0.0272	0.0016	0.0256	0.159
600		0.0264	0.0016	0.0248	0.158

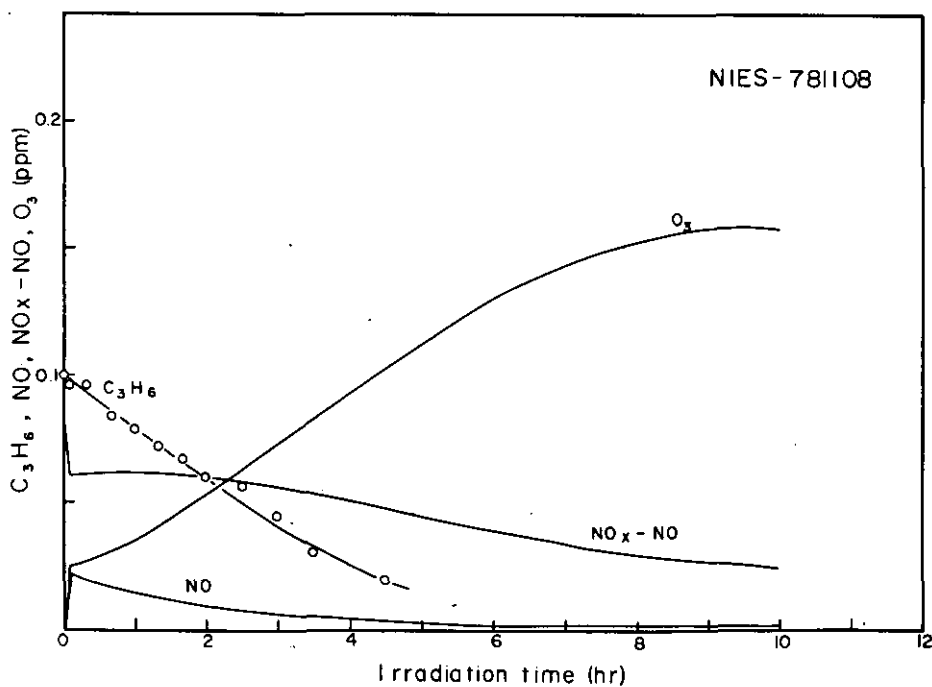


Table III - 16 (Run 26, NIES-780509) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.101	0.0854	0.0024	0.0830	0.0000
5		0.0850	0.0200	0.0650	0.0254
10	0.097	0.0847	0.0204	0.0643	0.0264
20	0.093	0.0836	0.0184	0.0652	0.0287
30	0.088	0.0825	0.0166	0.0659	0.0316
40	0.085	0.0810	0.0156	0.0654	0.0345
50	0.082	0.0799	0.0141	0.0658	0.0376
60	0.075	0.0782	0.0129	0.0653	0.0415
90	0.066	0.0745	0.0098	0.0647	0.0535
120	0.058	0.0704	0.0075	0.0629	0.0665
150	0.049	0.0661	0.0061	0.0600	0.0792
180	0.040	0.0624	0.0049	0.0575	0.0913
210	0.032	0.0585	0.0040	0.0545	0.110
240	0.028	0.0545	0.0032	0.0513	0.122
270	0.022	0.0509	0.0030	0.0479	0.134
300	0.017	0.0475	0.0027	0.0448	0.145
330	0.012	0.0443	0.0022	0.0421	0.155
360	0.009	0.0414	0.0021	0.0393	0.164
390	0.007	0.0389	0.0019	0.0370	0.171
420	0.004	0.0365	0.0019	0.0346	0.177
450	0.006	0.0348	0.0018	0.0330	0.181
480	0.002	0.0328	0.0018	0.0310	0.182
490		0.0324	0.0017	0.0307	0.183
510		0.0316	0.0016	0.0300	0.183
540		0.0299	0.0015	0.0284	0.182
570		0.0291	0.0015	0.0276	0.181

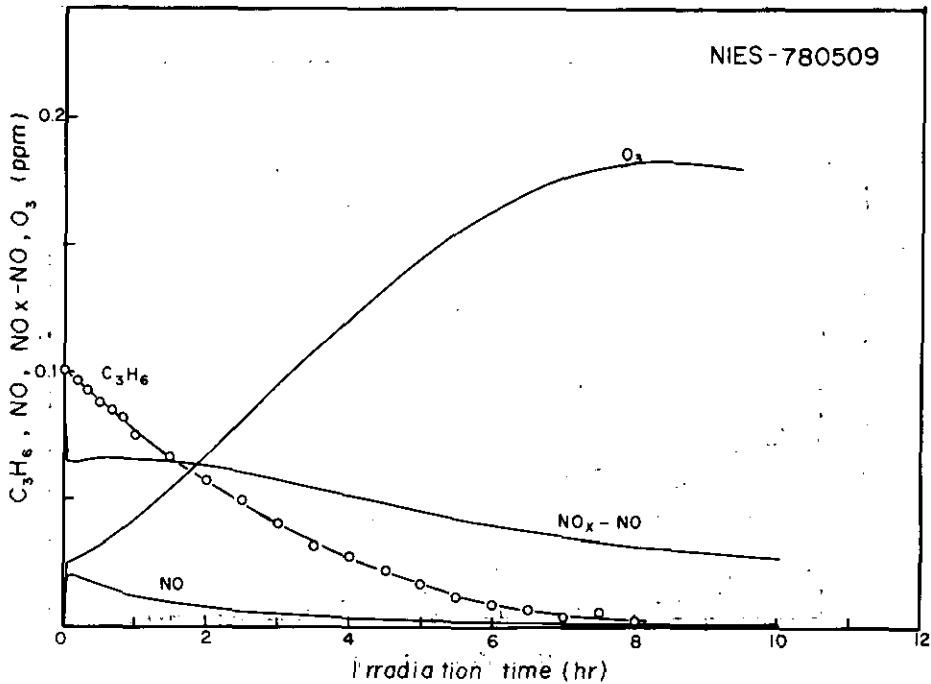


Table III - 17 (Run 27, NIES-780608) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.095	0.0989	0.0028	0.0961	0.0000
5		0.0986	0.0227	0.0759	0.0287
10	0.092	0.0980	0.0217	0.0763	0.0297
20	0.091	0.0968	0.0204	0.0764	0.0314
30	0.085	0.0949	0.0190	0.0759	0.0338
40	0.082	0.0935	0.0176	0.0759	0.0362
60	0.075	0.0906	0.0150	0.0756	0.0418
90	0.071	0.0866	0.0118	0.0748	0.0514
120	0.058	0.0827	0.0098	0.0729	0.0612
150	0.047	0.0785	0.0078	0.0707	0.0724
180	0.044	0.0742	0.0063	0.0679	0.0831
210	0.042	0.0706	0.0051	0.0655	0.0941
240	0.033	0.0666	0.0050	0.0616	0.107
270	0.024	0.0627	0.0037	0.0590	0.120
300	0.021	0.0588	0.0034	0.0554	0.131
330	0.012	0.0550	0.0030	0.0520	0.143
360	0.015	0.0519	0.0026	0.0493	0.155
390	0.009	0.0483	0.0022	0.0461	0.165
420	0.010	0.0450	0.0019	0.0431	0.174
450		0.0424	0.0017	0.0407	0.182
480	0.006	0.0393	0.0015	0.0378	0.190
510		0.0368	0.0014	0.0354	0.197
540		0.0345	0.0012	0.0333	0.201
570		0.0325	0.0012	0.0313	0.205
600		0.0314	0.0012	0.0302	0.207
640		0.0294	0.0012	0.0282	0.208
660		0.0283	0.0012	0.0271	0.208
720		0.0258	0.0010	0.0246	0.205

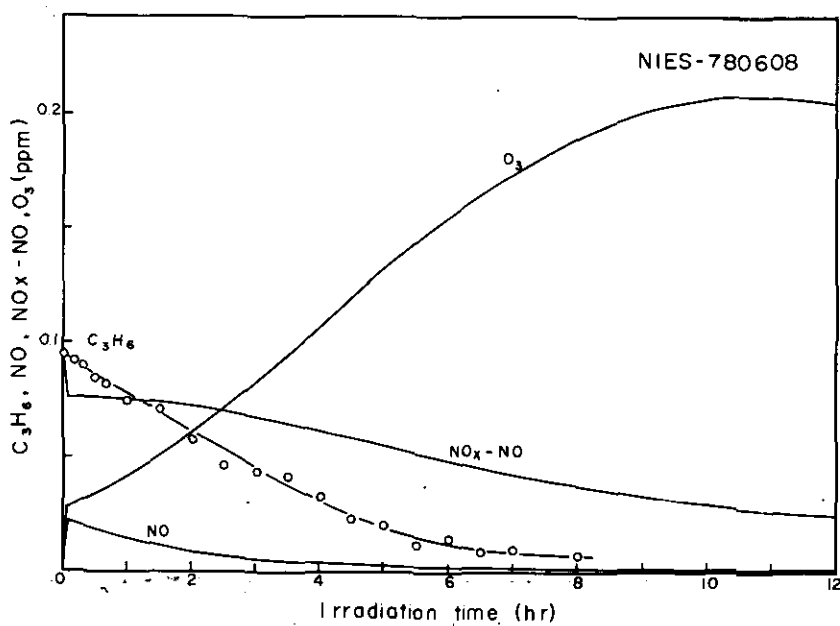


Table III - 18 (Run 28, NIES-780609) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.102	0.135	0.0030	0.132	0.0000
5		0.135	0.0254	0.110	0.0315
20	0.091	0.132	0.0236	0.108	0.0341
40	0.093	0.129	0.0212	0.108	0.0372
60	0.091	0.126	0.0192	0.107	0.0409
90	0.076	0.121	0.0166	0.104	0.0469
120	0.068	0.117	0.0141	0.103	0.0541
150	0.059	0.112	0.0120	0.100	0.0615
180	0.062	0.107	0.0101	0.097	0.0705
210	0.049	0.103	0.0086	0.094	0.0789
240	0.045	0.0980	0.0072	0.0908	0.0878
270	0.037	0.0932	0.0061	0.0871	0.0971
300	0.032	0.0884	0.0053	0.0831	0.106
330	0.024	0.0846	0.0046	0.0800	0.119
360	0.020	0.0798	0.0039	0.0759	0.128
390	0.018	0.0752	0.0034	0.0718	0.139
420	0.021	0.0705	0.0030	0.0675	0.149
480	0.009	0.0618	0.0026	0.0592	0.166
540	0.005	0.0542	0.0021	0.0521	0.183
600		0.0472	0.0018	0.0454	0.197
660		0.0413	0.0012	0.0401	0.210
720		0.0363	0.0011	0.0352	0.217
780		0.0323	0.0010	0.0313	0.221
840		0.0289	0.0010	0.0279	0.222
860		0.0279	0.0010	0.0269	0.223
900		0.0261	0.0009	0.0252	0.221

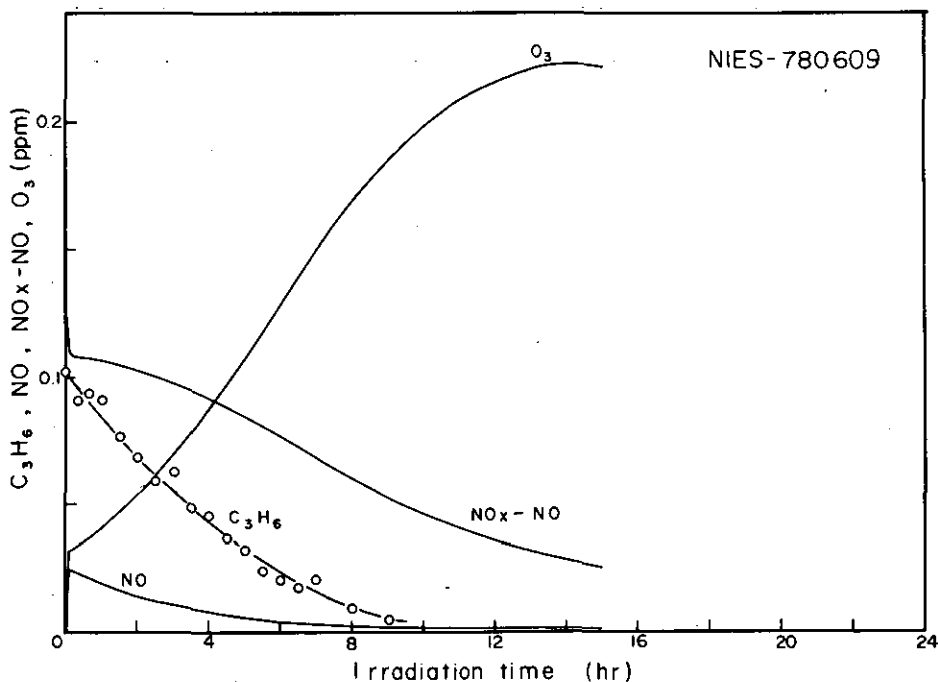


Table III - 19 (Run 29, NIES-780612) $C_3H_6-NO_x$ -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.105	0.170	0.0038	0.166	0.0000
5		0.170	0.0289	0.141	0.0362
20	0.112	0.169	0.0275	0.141	0.0384
40	0.091	0.162	0.0248	0.137	0.0416
60	0.085	0.158	0.0226	0.135	0.0447
90	0.084	0.152	0.0199	0.132	0.0506
120	0.066	0.146	0.0171	0.129	0.0567
150	0.062	0.140	0.0149	0.125	0.0637
180	0.048	0.134	0.0128	0.121	0.0707
210	0.052	0.128	0.0109	0.117	0.0788
240	0.043	0.122	0.0094	0.113	0.0864
270	0.033	0.117	0.0082	0.109	0.0942
300	0.039	0.112	0.0071	0.105	0.102
330	0.027	0.106	0.0062	0.100	0.113
360	0.017	0.101	0.0054	0.096	0.122
420	0.015	0.0904	0.0045	0.0859	0.138
480	0.010	0.0801	0.0033	0.0768	0.154
540	0.004	0.0713	0.0028	0.0685	0.172
600		0.0621	0.0024	0.0597	0.187
660		0.0539	0.0019	0.0520	0.201
720		0.0471	0.0018	0.0453	0.212
780		0.0408	0.0018	0.0390	0.221
840		0.0356	0.0014	0.0342	0.226
880		0.0335	0.0012	0.0323	0.226
900		0.0325	0.0012	0.0313	0.226
960		0.0305	0.0012	0.0293	0.223

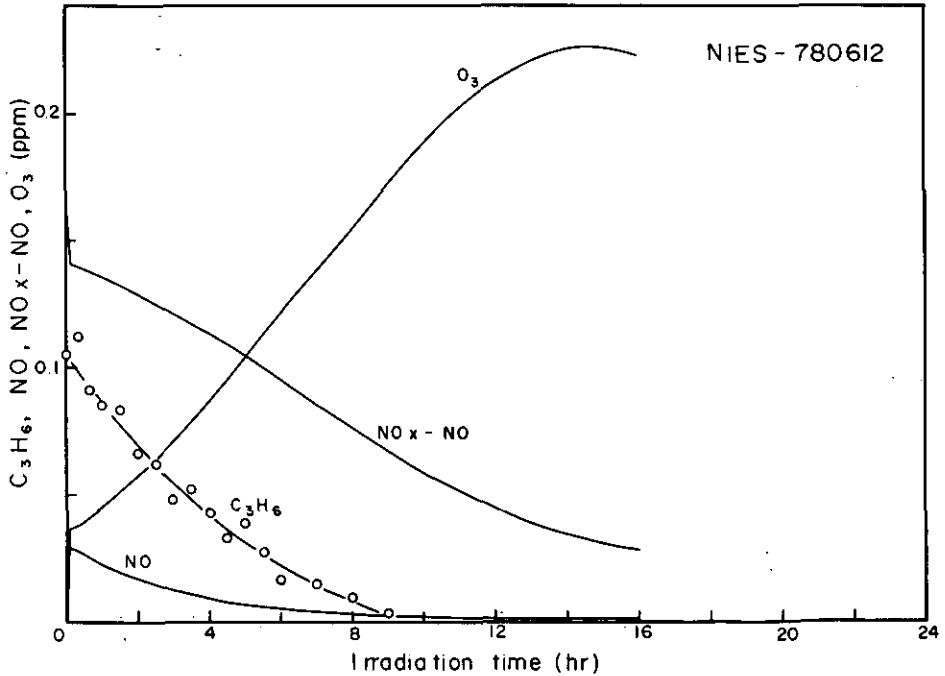


Table III - 20 (Run. 30, NIES-780610) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x - NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.101	0.189	0.0034	0.186	0.0000
5		0.187	0.0295	0.157	0.0390
20	0.087	0.184	0.0292	0.155	0.0401
40	0.088	0.179	0.0263	0.153	0.0423
60	0.074	0.174	0.0244	0.150	0.0446
90	0.077	0.168	0.0216	0.146	0.0489
120	0.066	0.161	0.0193	0.142	0.0538
150	0.060	0.155	0.0174	0.138	0.0590
180	0.048	0.149	0.0148	0.134	0.0660
210	0.045	0.141	0.0129	0.128	0.0720
240	0.042	0.136	0.0112	0.125	0.0790
270	0.038	0.130	0.0100	0.120	0.0861
300	0.024	0.125	0.0090	0.116	0.0930
360	0.021	0.112	0.0072	0.105	0.107
420	0.015	0.102	0.0057	0.096	0.122
480	0.009	0.0908	0.0045	0.0863	0.136
540	0.006	0.0807	0.0036	0.0771	0.152
600	0.004	0.0711	0.0027	0.0684	0.165
660		0.0618	0.0022	0.0596	0.179
720		0.0537	0.0020	0.0517	0.191
780		0.0468	0.0016	0.0452	0.201
840		0.0401	0.0015	0.0386	0.209
900		0.0349	0.0012	0.0337	0.212
920		0.0331	0.0012	0.0319	0.213
960		0.0299	0.0011	0.0288	0.213
1020		0.0271	0.0011	0.0260	0.209

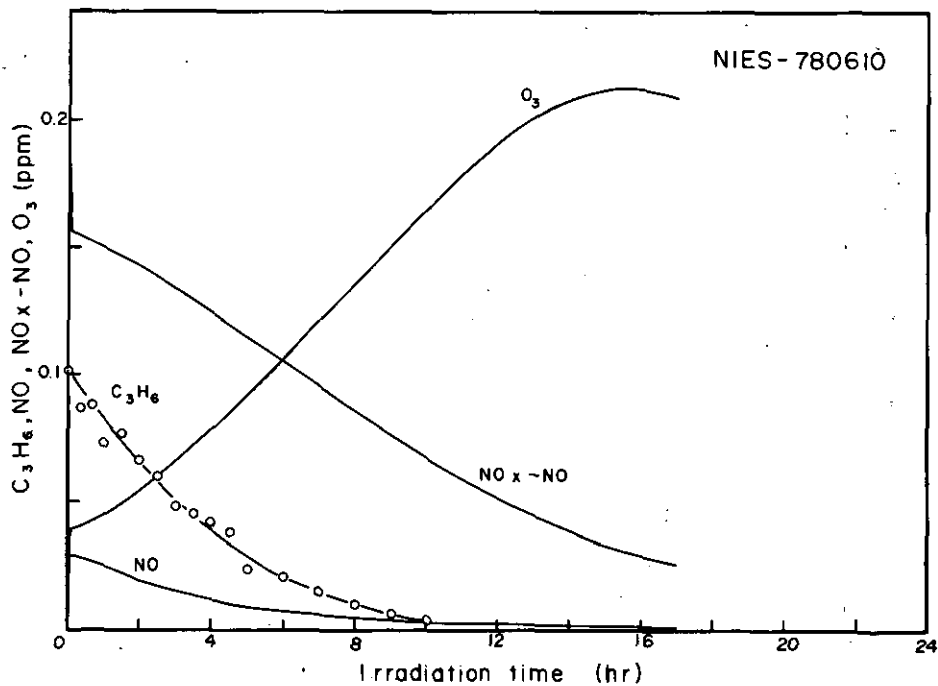


Table III - 21 (Run 31, NIES-780613) C_3H_6 - NO_x -humidified air -

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.102	0.238	0.0034	0.235	0.0000
5		0.237	0.0340	0.203	0.0439
30	0.099	0.231	0.0337	0.197	0.0445
60	0.089	0.225	0.0323	0.193	0.0454
120	0.077	0.214	0.0290	0.185	0.0488
180	0.066	0.203	0.0253	0.178	0.0540
240	0.054	0.192	0.0215	0.171	0.0596
300	0.049	0.181	0.0180	0.163	0.0666
360	0.033	0.170	0.0151	0.155	0.0764
420	0.029	0.158	0.0126	0.145	0.0879
480	0.021	0.147	0.0107	0.136	0.0973
540	0.018	0.136	0.0087	0.127	0.108
600	0.012	0.125	0.0072	0.118	0.118
660	0.015	0.114	0.0065	0.107	0.128
720	0.005	0.104	0.0055	0.099	0.139
780	0.007	0.0929	0.0048	0.0881	0.148
840		0.0841	0.0038	0.0803	0.158
900		0.0747	0.0035	0.0712	0.167
960		0.0665	0.0029	0.0636	0.179
1020		0.0582	0.0024	0.0558	0.188
1080		0.0501	0.0022	0.0479	0.196
1140		0.0422	0.0018	0.0404	0.204
1200		0.0364	0.0012	0.0352	0.210
1260		0.0307	0.0011	0.0296	0.215
1270		0.0303	0.0011	0.0292	0.215
1320		0.0273	0.0011	0.0262	0.214

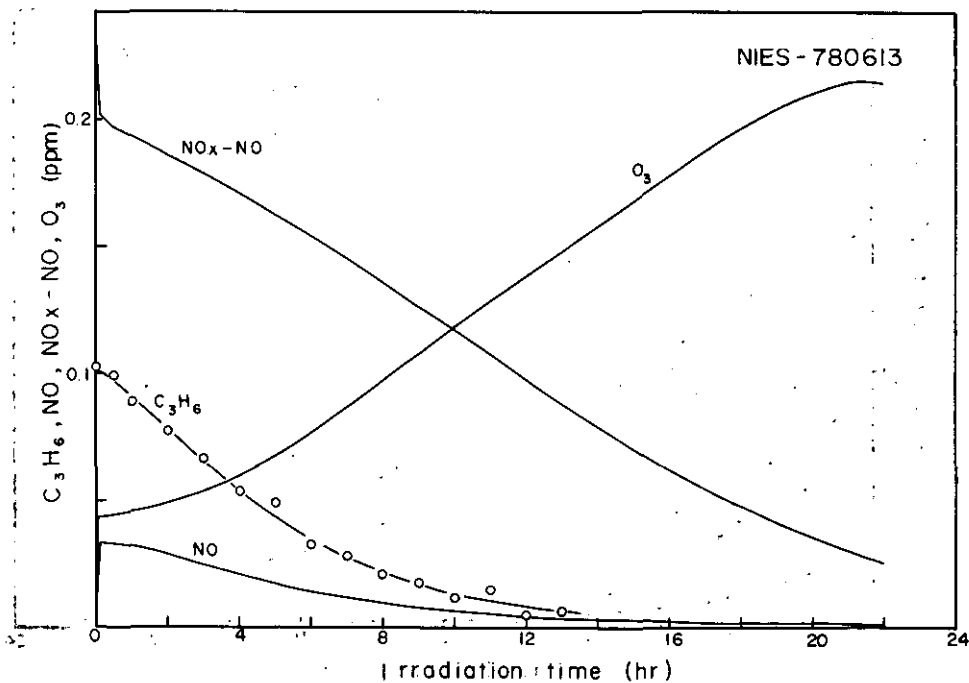


Table III - 22 (Run 32, NIES-781031) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.000	0.0840	0.0032	0.0808	0.0000
5		0.0834	0.0234	0.0600	0.0238
30		0.0808	0.0243	0.0565	0.0214
60		0.0767	0.0251	0.0516	0.0188
120		0.0722	0.0263	0.0459	0.0152
180		0.0665	0.0269	0.0396	0.0126
240		0.0615	0.0269	0.0346	0.0109
300		0.0571	0.0262	0.0309	0.0099
360		0.0530	0.0252	0.0278	0.0090
420		0.0492	0.0238	0.0254	0.0090
480		0.0450	0.0217	0.0233	0.0088
540		0.0423	0.0195	0.0228	0.0088
600		0.0386	0.0180	0.0206	0.0091
660		0.0353	0.0163	0.0190	0.0094
720		0.0318	0.0140	0.0178	0.0106
780		0.0287	0.0120	0.0167	0.0115
840		0.0258	0.0101	0.0157	0.0127
900		0.0235	0.0083	0.0152	0.0141
960		0.0203	0.0062	0.0141	0.0163
1020		0.0178	0.0039	0.0139	0.0190
1080		0.0151	0.0033	0.0118	0.0228
1140		0.0132	0.0029	0.0103	0.0257
1200		0.0116	0.0020	0.0096	0.0281
1260		0.0099	0.0017	0.0082	0.0298
1320		0.0087	0.0016	0.0071	0.0313
1380		0.0074	0.0016	0.0058	0.0310
1440		0.0067	0.0011	0.0056	0.0294

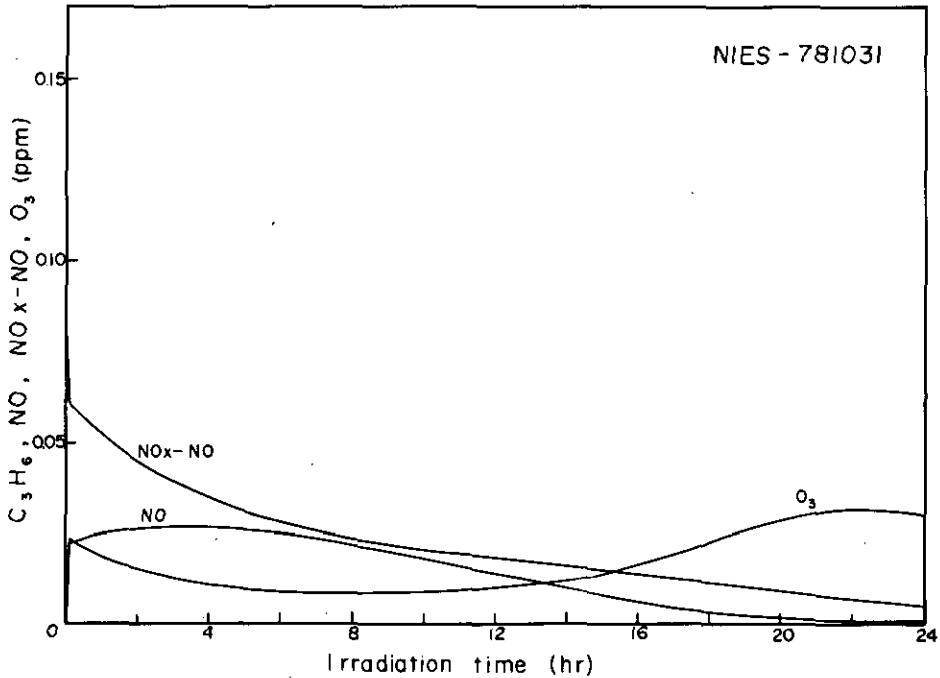


Table III - 23 (Run 33, NIES-781102) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.050	0.0865	0.0029	0.0836	0.0000
5		0.0858	0.0224	0.0634	0.0236
10	0.046	0.0850	0.0226	0.0624	0.0238
20	0.041	0.0834	0.0219	0.0615	0.0241
30	0.044	0.0818	0.0210	0.0608	0.0247
40	0.041	0.0804	0.0200	0.0604	0.0255
60	0.032	0.0771	0.0183	0.0588	0.0269
90	0.027	0.0733	0.0156	0.0577	0.0304
120	0.025	0.0694	0.0137	0.0557	0.0337
150	0.023	0.0658	0.0118	0.0540	0.0372
180	0.019	0.0626	0.0105	0.0521	0.0412
210	0.014	0.0592	0.0091	0.0501	0.0454
240	0.009	0.0559	0.0084	0.0475	0.0481
270	0.009	0.0527	0.0073	0.0454	0.0518
300	0.005	0.0496	0.0065	0.0431	0.0560
330	0.003	0.0467	0.0060	0.0407	0.0603
360		0.0439	0.0053	0.0386	0.0634
390		0.0412	0.0048	0.0364	0.0677
420		0.0389	0.0043	0.0346	0.0710
480		0.0333	0.0037	0.0296	0.0779
540		0.0286	0.0033	0.0253	0.0828
600		0.0248	0.0023	0.0225	0.0884
630		0.0233	0.0023	0.0210	0.0904
660		0.0219	0.0023	0.0196	0.0918
680		0.0207	0.0022	0.0185	0.0920
720		0.0192	0.0021	0.0171	0.0916

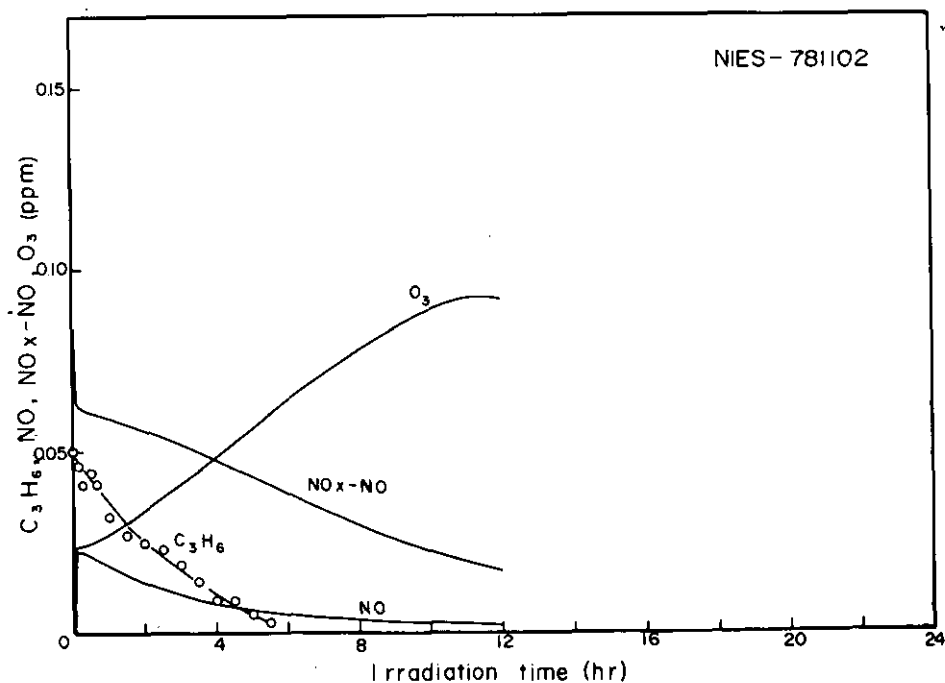


Table III - 24 (Run 34, NIES-780511) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	$NO_x - NO$ (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.263	0.0836	0.0033	0.0803	0.0000
2		0.0834	0.0181	0.0653	0.0248
5		0.0832	0.0175	0.0657	0.0269
10	0.250	0.0825	0.0150	0.0675	0.0323
20	0.239	0.0802	0.0103	0.0699	0.0469
30	0.221	0.0783	0.0077	0.0706	0.0638
40	0.211	0.0760	0.0055	0.0705	0.0805
50	0.198	0.0738	0.0046	0.0692	0.101
60	0.181	0.0720	0.0038	0.0682	0.119
70	0.170	0.0700	0.0031	0.0669	0.136
80	0.153	0.0676	0.0026	0.0650	0.150
90	0.139	0.0658	0.0024	0.0634	0.164
100	0.129	0.0640	0.0022	0.0618	0.177
110	0.121	0.0622	0.0021	0.0601	0.190
120	0.107	0.0605	0.0020	0.0585	0.198
140	0.093	0.0578	0.0020	0.0558	0.213
160	0.077	0.0555	0.0016	0.0539	0.223
180	0.067	0.0536	0.0014	0.0522	0.231
200	0.057	0.0519	0.0013	0.0506	0.233
215		0.0511	0.0012	0.0499	0.235
220	0.048	0.0505	0.0012	0.0493	0.235
240	0.041	0.0492	0.0011	0.0481	0.234
260	0.036	0.0483	0.0010	0.0473	0.232
280	0.033	0.0474	0.0009	0.0465	0.230
300	0.029	0.0462	0.0009	0.0453	0.227

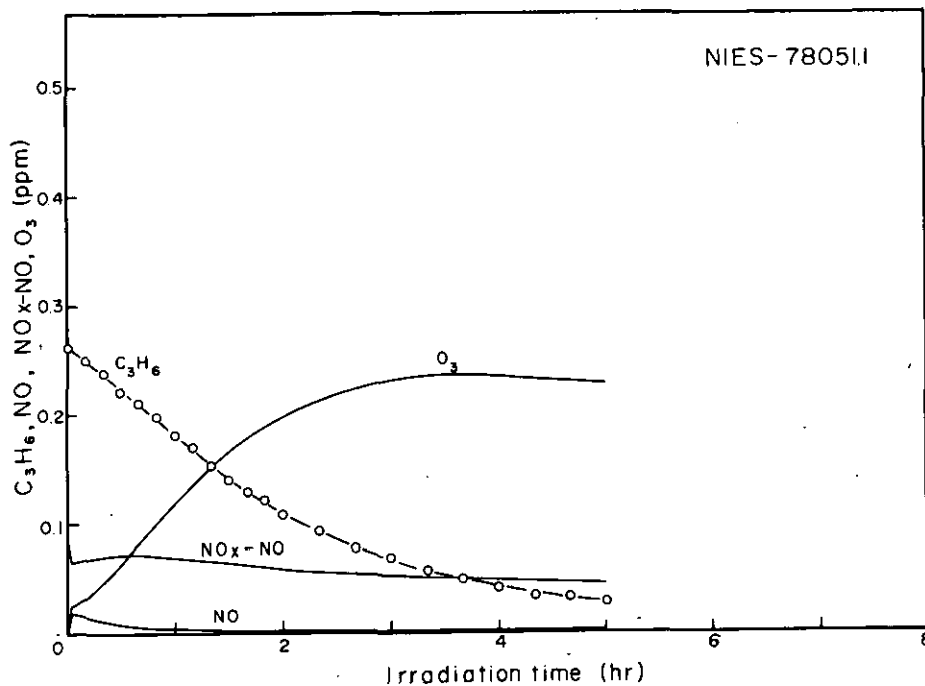


Table III - 25 (Run 35, NIES-780111) C_3H_6 - NO_x -humidified air

time (min)	C_3H_6 (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	NO_x - NO (ppm)	O_3 (ppm)
0	0.33	0.0824	0.0060	0.0764	0.0000
2		0.0818	0.0110	0.0708	0.0202
5		0.0799	0.0093	0.0706	0.0412
10		0.0783	0.0071	0.0712	
20		0.0750	0.0056	0.0694	0.113
30		0.0727	0.0050	0.0677	0.142
40		0.0704	0.0044	0.0660	0.163
50		0.0676	0.0041	0.0635	0.178
60		0.0659	0.0040	0.0619	0.190
70		0.0636	0.0039	0.0597	0.199
80		0.0618	0.0038	0.0580	0.205
90		0.0602	0.0037	0.0565	0.209
100		0.0592	0.0036	0.0556	0.213
110		0.0575	0.0036	0.0539	0.213
120		0.0564	0.0035	0.0529	0.213
130		0.0558	0.0035	0.0523	0.212
150		0.0539	0.0035	0.0504	0.208
180		0.0523	0.0034	0.0489	0.199
210		0.0509	0.0032	0.0477	0.192
240		0.0487	0.0033	0.0454	0.183
270		0.0484	0.0033	0.0451	0.178
300		0.0476	0.0033	0.0443	0.174
330		0.0471	0.0033	0.0438	0.171
360		0.0461	0.0033	0.0428	0.167

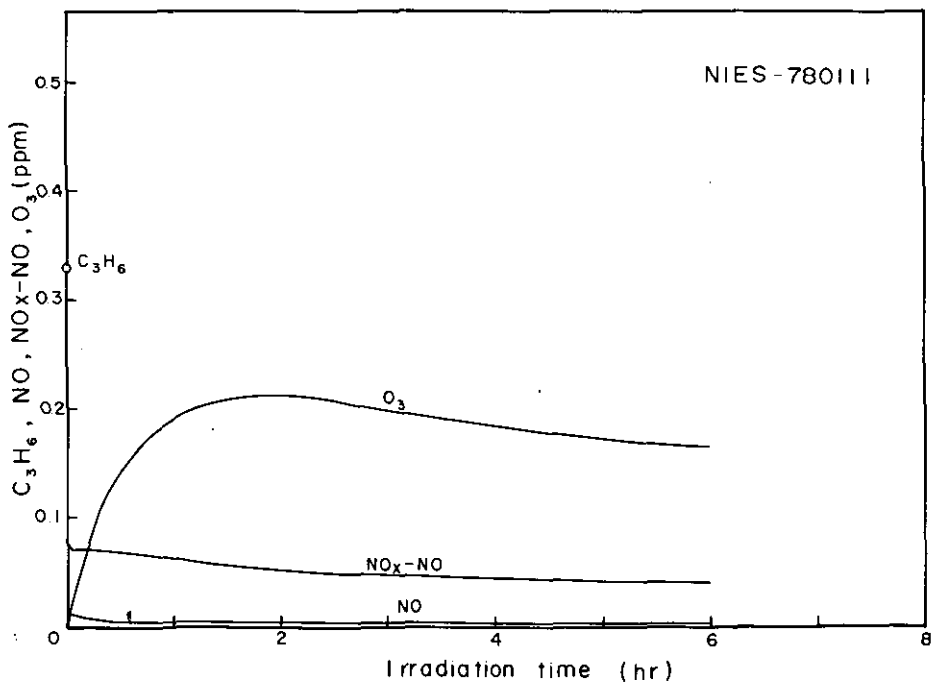
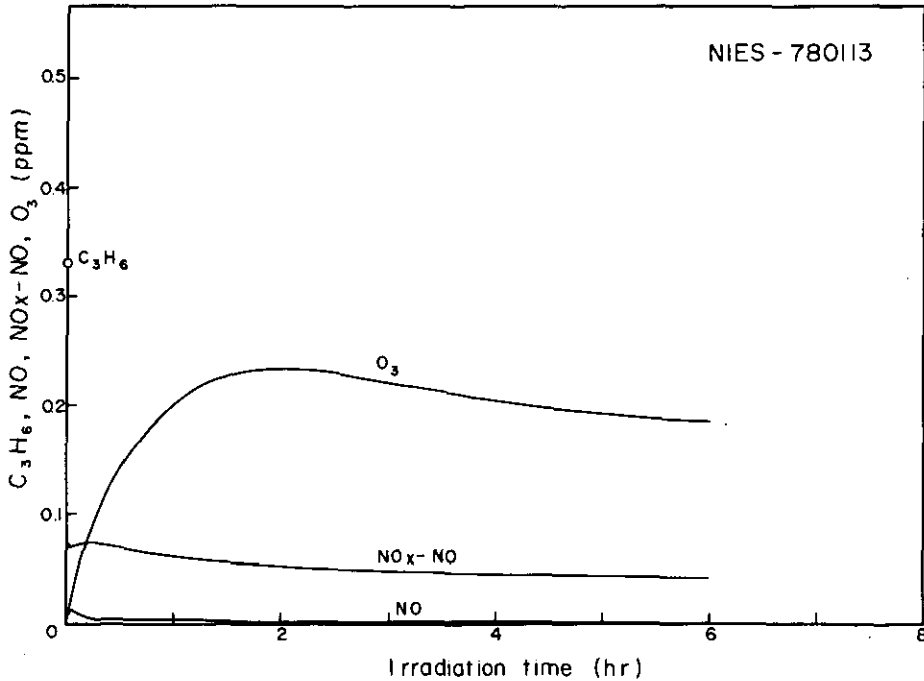


Table III - 26 (Run 36, NIES-780113) C₃H₆-NO_x-humidified air

time (min)	C ₃ H ₆ (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO _x - NO (ppm)	O ₃ (ppm)
0	0.33	0.0829	0.0065	0.0764	0.0000
2		0.0822	0.0130	0.0692	0.0202
5		0.0815	0.0105	0.0710	0.0388
10		0.0799	0.0072	0.0727	0.0652
20		0.0756	0.0053	0.0703	0.112
30		0.0725	0.0048	0.0677	0.143
40		0.0704	0.0043	0.0661	0.165
50		0.0679	0.0041	0.0638	0.183
60		0.0653	0.0039	0.0614	0.200
70		0.0631	0.0037	0.0594	0.213
80		0.0615	0.0035	0.0580	0.222
90		0.0596	0.0034	0.0562	0.227
100		0.0584	0.0033	0.0551	0.230
110		0.0575	0.0032	0.0543	0.233
120		0.0568	0.0030	0.0538	0.233
130		0.0557	0.0029	0.0528	0.232
150		0.0538	0.0029	0.0509	0.229
180		0.0521	0.0027	0.0494	0.221
210		0.0516	0.0026	0.0490	0.212
240		0.0505	0.0026	0.0479	0.204
270		0.0487	0.0025	0.0462	0.198
300		0.0473	0.0025	0.0448	0.193
330		0.0459	0.0023	0.0436	0.189
360		0.0455	0.0022	0.0433	0.186



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)
第5号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和51/52年度研究報告。(1978)
第6号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II)——霞ヶ浦を中心として。(1979)
第7号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
第8号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和52/53年度 研究報告。(1979)
第9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53年度中間報告。(1979)

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
No. 9

国立公害研究所研究報告 第9号
(R-9-'79)

昭和54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 前田印刷株式会社東京支店
東京都新宿区新小川町2-10

Published by the National Institute for Environmental Studies
Tsukuba, Yatabe, Ibaraki 300-21, Japan.

August 1979