

## 実験 オゾンの生成と破壊

### 1. 目的

- ・オゾンの生成理論に対する理解を深める。
- ・フロンによるオゾン破壊のメカニズムを理解する。
- ・科学的研究における室内実験に対する理解を深める。

### 2. 予備知識

#### 2.1. オゾンの生成理論

大気中の酸素分子 ( $O_2$ ) が短波長 (波長  $< 240$  nm) の紫外線を吸収して酸素原子 ( $O$ ) に光解離し, その酸素原子が酸素分子と結合してオゾン ( $O_3$ ) を生成する。ただし, オゾンの生成には, 余分なエネルギーを吸収する第三の物質  $M$  (例えば, 窒素分子や酸素分子) を含めた三体衝突が必要である。



生成されたオゾンは, 長波長 ( $240 \text{ nm} < \text{波長} < 340 \text{ nm}$ ) の紫外線の影響で酸素分子と酸素原子に分解される。また, 酸素原子はオゾンと反応し, 安定な酸素分子となる。



酸素原子と空気中の水分子との反応によって, 水酸基ラジカルが生成されるが, この活性の水酸基ラジカルもオゾン分解に関与する。



#### 2.2. フロンによるオゾンの破壊

塩素を含んでいるフロン ( $CFCl_3$ ) は, 波長が  $240$  nm の紫外線により分解され, 塩素原子が生成される。塩素原子はオゾンを分解して一酸化塩素 ( $ClO$ ) と酸素分子を生成する。一酸化塩素は不安定であり, 酸素原子と反応して, 再び塩素原子に戻る。このような連鎖反応の影響で, 塩素によりオゾンが次から次へと破壊される。一連を反応式を (7) ~ (9) に示した。また, 図 1 にフロンによるオゾン分解のメカニズムを示した。



・本項は光明理化学工業株式会社「オゾン層実験器 OZ-1 取扱説明書」から抜粋・修正。

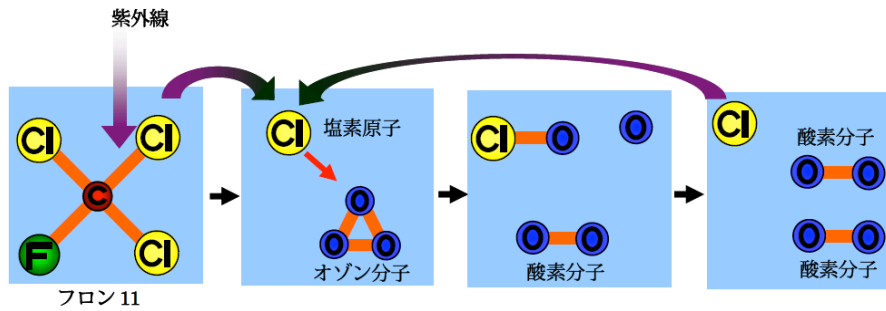


図1. フロンによるオゾン分解メカニズム

2.3. 実験を進める上での注意点

- ・紫外線ランプは主として254 nm の波長 (UV-B) の紫外線を照射しているが、アルカリガラスの反応槽とアクリルの実験器フタを用いているので、紫外線を透過しない。ただし、紫外線ランプの光は長時間直視しないこと。
- ・オゾン分解時にハロゲン化水素などの有害ガスが生成されるが、これはクリップでフタをしている限り漏洩せず、実験終了後の処理で活性炭と炭酸ナトリウム水溶液に吸収させることで除害する。
- ・実験中や実験後のガスが反応槽内に残留しているときは、実験器フタを開けないこと。
- ・実験器フタを開ける時は、ACアダプタのコードを装置本体から抜いてから開けること。
- ・実験器フタを開けた状態でランプを点灯しない。
- ・オゾン濃度が50 ppm を超えるときは、50 ml 採気を実施する。詳しくは検知管の取扱説明書を確認すること。
- ・一回の実験で、ガス濃度の測定を10回以上行わないこと。反応槽内が減圧状態となり、装置が破損する恐れがある。
- ・紫外線ランプが汚れると、紫外線の照射量が減り、実験が上手くできないことがある。汚れている場合は、きれいな布に石けん水を浸し、かるくしぼって拭き取るようにする。
- ・本実験器で使用するフロンは水素を含む代替フロンであり、破壊係数は約1/10である。
- ・オゾンは表1に示したように有害であるため、実験には注意が必要である。

表1. オゾンの暴露による人体への影響

濃度	影響
～0.1ppm	1日8時間、週40時間程度の労働時間では、ほとんどの労働者に健康上の悪影響が見られないと判断される。
0.1ppm～	オゾン臭気があり、鼻や喉に刺激を感じて不快感を与える。
0.2～0.5ppm	数時間の暴露で視覚が低下し、目眩を感じる。
0.5ppm	上部気道に、明らかに刺激を感じて咳き込む。
1～2ppm	数時間の暴露で催涙、頭痛、胸部痛などが起こり、暴露を繰り返せば慢性中毒にかかる。
5～10ppm	脈拍増加、体痛、麻痺症状が現れ、暴露が続けば肺水腫を招く。
15～20ppm	呼吸困難となり、小動物は2時間以内に死亡する。
50ppm	数分の暴露で急性中毒となり、人間は1時間で生命が危険な状態になる。

出典：http://www.oo-o.jp/ozone02/

3. 準備

3.1. 実験機材

オゾン層実験器，ACアダプター，注射器，HCFC-141b（代替フロン），試薬瓶，活性炭，10%炭酸ナトリウム水溶液，二層式シャーレ，クリップ（4ヶ），シリコン栓，シーリングテープ，紫外線発色ビーズ，紫外線発色ビーズ用シャーレ，気体採取器，気体検知管（オゾン，塩素，酸素，二酸化炭素），小型オゾン分析計（Aeroqual Series 500 Monitor）



①オゾン層実験器 本体 写真



②ACアダプタ



③注射器



④HCFC-141b ⑤試薬瓶



⑥活性炭 ⑦10%炭酸ナトリウム  
⑧2層式シャーレ



⑨クリップ（4ヶ）



⑩シリコン栓（3ヶ）



⑪シーリングテープ

図2. 実験に必要な材料と装置

### 3.2. オゾン層実験器の組み立て

① 二層式シャーレのフタを開け、活性炭（約15 g）、10%炭酸ナトリウム水溶液（約10 mL）を投入する。活性炭と炭酸ナトリウム水溶液の量は、シャーレの8割程度が適当量である。

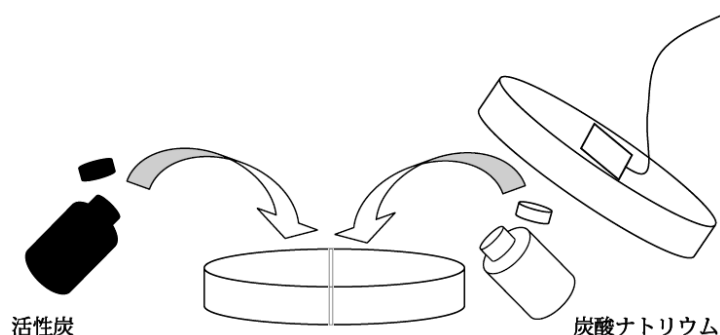


図3. オゾン除去剤の準備

② 装置フタを取り外し、図4のように逆さまにしてから、装置フタの側面にシーリングテープを貼り付ける。このとき、ガス採取・注入口の取り付けネジが締まっていることも確認する。

- ・紫外線ランプはガラスで出来ているので、破損しないように注意する。
- ・ガス採取・注入口取り付けネジが締まっていない場合は締めること。ネジがゆるんだ状態で実験すると、発生ガスが漏れる原因となり、危険である。
- ・シーリングテープは、装置フタに貼り付けた後、その上から指でなぞることで固定される。

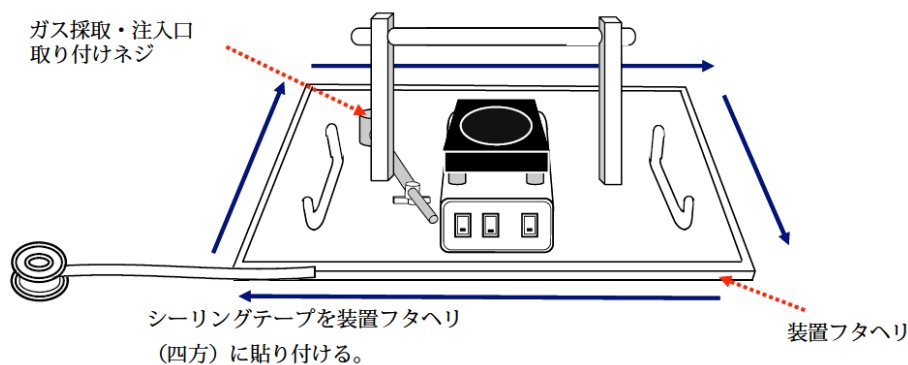


図4. シーリングテープの貼り方

③ 反応槽の中に紫外線発色ビーズ（10個程度）を入れたビーカーまたはシャーレを置く。また、反応槽の外側にも、同様に紫外線ビーズを置く。

④ 二層式シャーレにフタをして、反応槽内に入れる。装置フタを反応槽に図5のように設置する。装置フタのシャーレフタ用穴にシャーレフタについている糸を図5に示したように通す。その後、シリコン栓をシャーレフタ用穴に差し込み、シャーレフタの糸を固定する。必ず反応槽内部に装置フタがはまりこむ状態にする

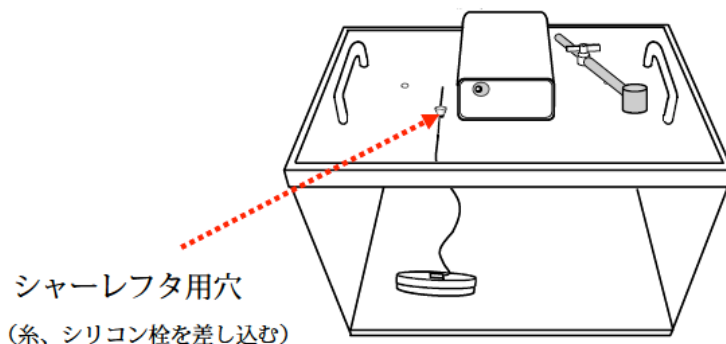


図5. シャーレの設置方法

- ・シリコン栓はしっかりと差し込むこと。
- ・装置フタと反応槽は気密性が高くなるように、隙間の少ない構造になっている。設置するときは図6のように、片側から反応槽に入れるようにして設置する。
- ・必ず反応槽の内部に装置フタがはまりこむ形で設置すること。装置フタを反応槽の上においているだけでは、発生ガスが漏れる原因となり、危険である。

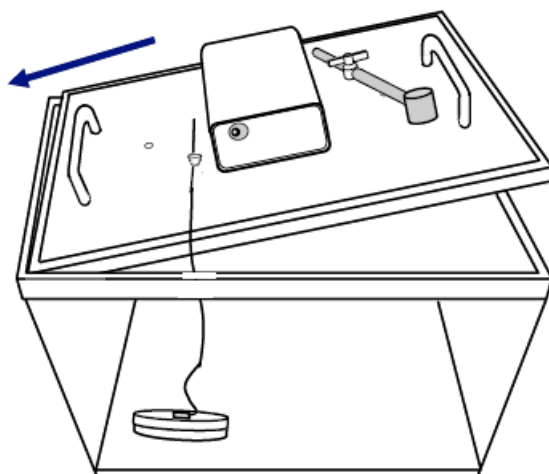


図6. 装置フタの設置方法

⑤ 実験器と装置フタの四隅を、図7のようにクリップで固定する。クリップは、図7の断面図のように、クリップの溝を反応槽のへりに引っかけるような状態にして固定する。

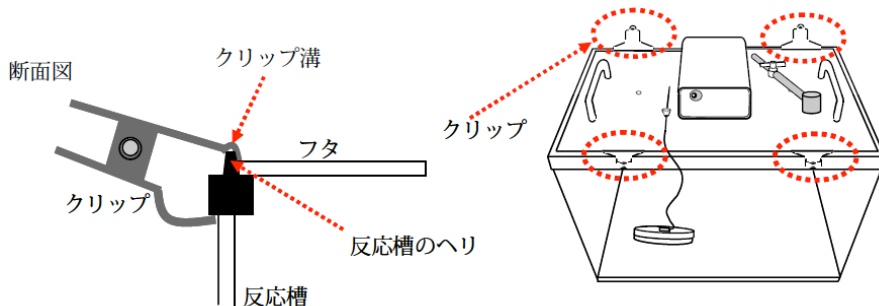


図7. クリップによる固定方法

⑥ 本体の電源を『OFF』の状態にして、装置背面のDCジャックにACアダプタのコードを差し込む（図8）。

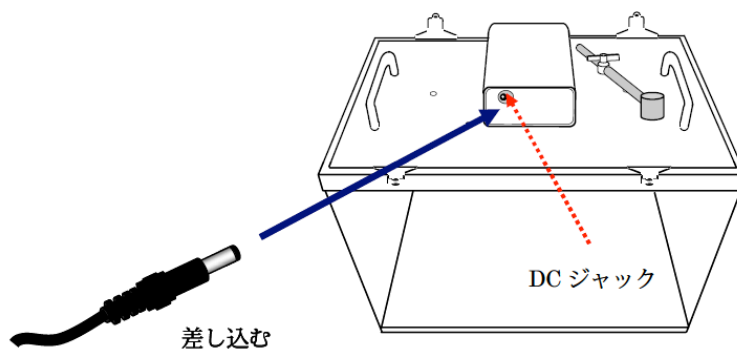


図8. 電源コードの接続

⑦ ACプラグを差し込む前に、ACプラグの破損、汚れ、電源コードの亀裂・破れ等のないことを確認する。そして、最後にACプラグをコンセントに差し込む（図9）。

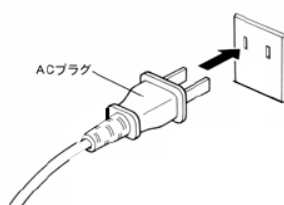


図9. AC電源コードの接続

⑧ 液体オゾン分解性物質（HCFC-141b：1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン： $\text{Cl}_2\text{FCCH}_3$ ）を、500 mL の試薬瓶に25 mL（付属分のHCFC-141b 全量）入れ、しっかりとフタをする。実験では、この試薬瓶中の蒸気を、ある程度オゾンが生成された反応槽に注入し、オゾン濃度の減少を確認する。



図10. 液体オゾン分解性物質と試薬瓶

HCFC-141b は揮発性が高く、一度開封した後はフタをしっかりと閉めないで蒸発して無くなることもある。開封後はしっかりと蓋を閉め、パラフィルムをフタ部分に巻いたり、冷蔵庫に保管する等の処置で保管期間を長くすることができる。

⑨ 反応槽の外側に、小型オゾン分析計を置き、電源をオンにして、反応槽からのオゾンの漏れを監視する。小型オゾン分析計の警報レベルを0.1 ppmと0.5 ppmの二段階に設定する（設定済）。

#### 4. 実験

##### 4.1. オゾン濃度の測定方法

① AC プラグをコンセントに差し込み，電源を『ON』にする．このとき，電源ランプが点灯する．その後，ファンのスイッチを入れ，攪拌ファンを作動させる（図11）．

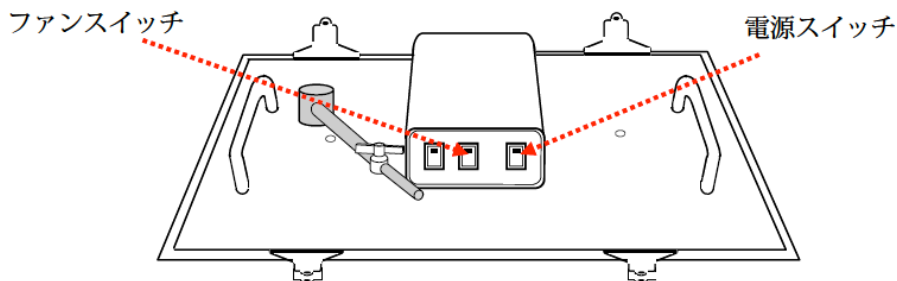


図11. 電源とファンのスイッチ

② オゾン検知管の箱を開封し，検知管の両端をガス採取器のチップカッタでカットしてから装置のガス注入・採取口に挿入する．検知管の矢印の向きが，ガス採取・注入口と逆側を向いている状態にする（図12）．

・必ずコック取り付けネジが締まっていることを確認すること．

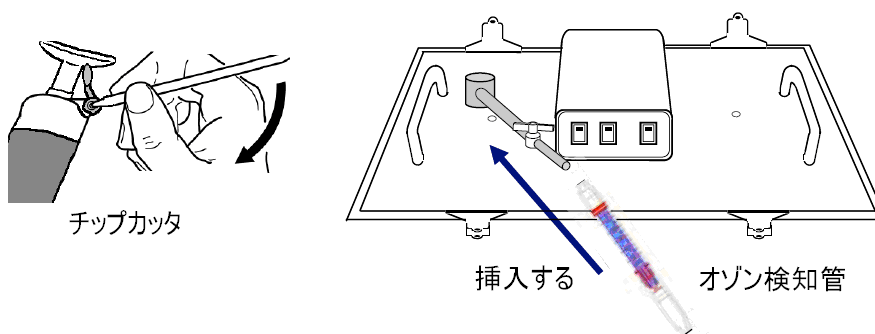


図12. オゾン検知管の接続

③ ガス採取器を図13のように検知管に取り付ける．その後，ガス注入・採取口コックを開く．

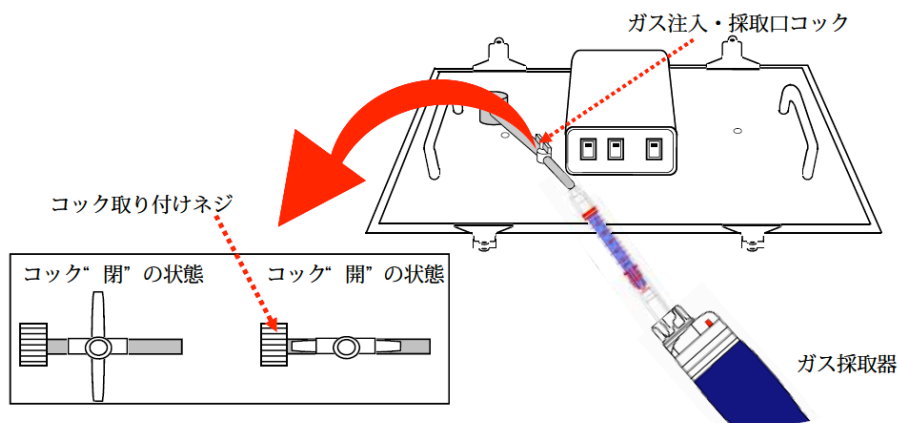


図13. ガス採取器の接続

- ④ ガス採取器のシャフトとボトムケースの赤印をあわせ、ハンドルをいっぱいまで引いてロックする。ロックの後、1.5分間（90秒間）放置し、100 mLのガスを採気する（図14）。  
 ・ガス採取器がGV-50PSの場合は、1回引くと50 mLである。

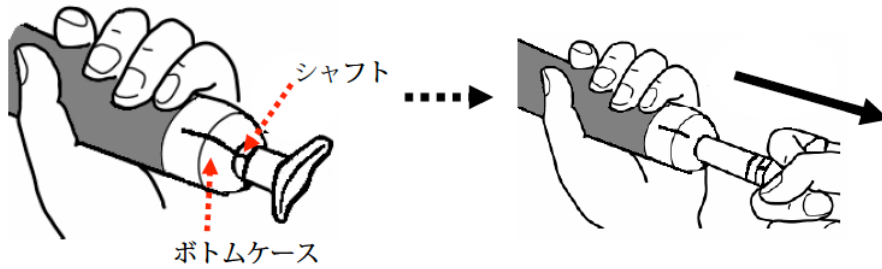


図14. ガスの採取方法

- ⑤ ハンドルを右または左に90度まわすとロックが外れる。その後、ハンドルを元の位置にまで押し戻す。

- ⑥ ガス採取が終了した後、ガス採取・注入口を『開』の状態から『閉』の状態にする（図15）。



図15. コック『開』の状態（左）とコック『閉』の状態（右）

- ⑦ 検知管を取り外して、検知管に変色が見られるかを確認する（図16）。

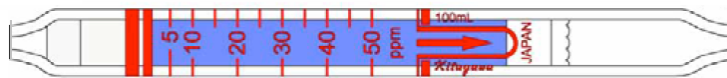


図16. オゾン検知管

- ⑧ 塩素の気体検知管を用いて、オゾン層実験器の塩素濃度を確認する。  
 ⑨ 酸素と二酸化炭素の気体検知管を用いて、それぞれの大気中濃度を確認する。

測定結果①

実験日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

オゾン層実験器内のオゾン濃度 ( \_\_\_\_\_ ppm)  
 オゾン層実験器内の塩素濃度 ( \_\_\_\_\_ ppm)  
 大気中の酸素濃度 ( \_\_\_\_\_ %)  
 大気中の二酸化炭素濃度 ( \_\_\_\_\_ %)

メモ



4.2. オゾン生成

① オゾン層実験器のランプスイッチを入れ、紫外線ランプを点灯する。紫外線そのものには見えないが、紫の可視光線も照射されるので、点灯が確認できる。ストップウォッチ等を用いて、ランプ点灯後の経過時間を記録する(図17)。紫外線発色ビーズの色を確認する。

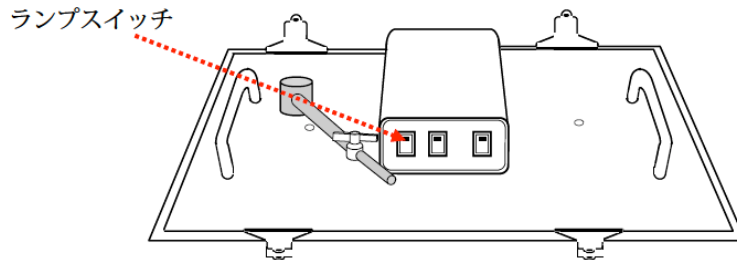
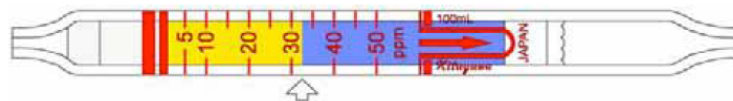


図17. 紫外線の照射

② ランプ点灯後、10分間隔で実験開始後50分まで、オゾン検知管を用いて反応槽内のオゾン濃度を測定する。反応槽内には紫外線の影響でオゾンが生成され、そのオゾンによって検知管の色が青紫から淡黄色に変色する(図18)。この変色層の先端の濃度を読み取り、測定時刻と共に記録する。

オゾン濃度は約45分程度で一定になり、その値は10~50ppm程度の濃度となる。オゾン濃度は、室内の湿度等の影響を受け、毎回同じ濃度にはならない。



この矢印の点を濃度として読み取ります。

図18. オゾン検知管の読み方

測定結果②

実験日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日      室温： \_\_\_\_\_ °C      相対湿度： \_\_\_\_\_ %

ランプ点灯時刻： \_\_\_\_\_ 時 \_\_\_\_\_ 分

	時刻	オゾン濃度 (ppm)
開始時	時 分	
10分後	時 分	
20分後	時 分	
30分後	時 分	
40分後	時 分	
50分後	時 分	

メモ

4.3. フロンによるオゾンの破壊

① 準備しておいた代替フロン（HCFC-141b）が入った試薬瓶のフタを開け、液面付近の蒸気を注射器で100ml採取し、ガス注入・採取口から反応槽に注入する（図19）。試薬瓶のフタは、フロンを採取した後はすぐに締める。また、フロンを注入した後は、ガス注入・採取口のcockを『閉』の状態にする。

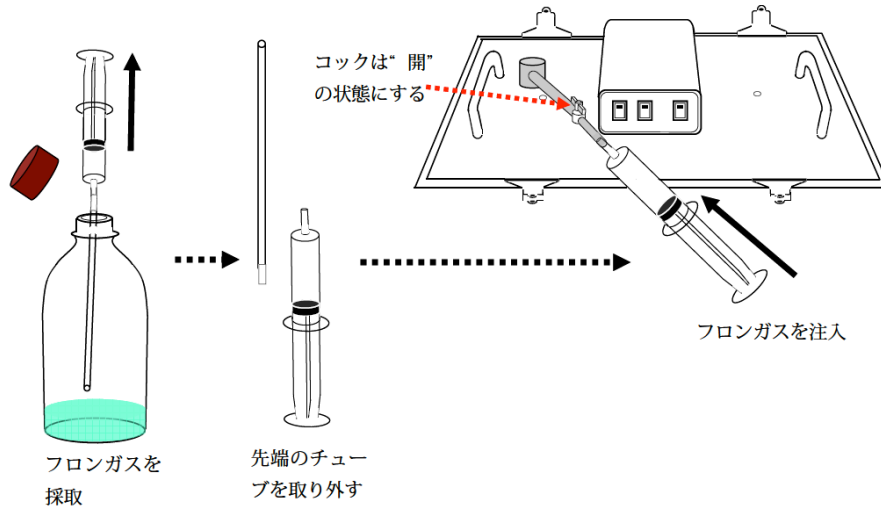


図19. フロンの注入

- ② フロン注入後、5分間隔で、オゾン検知管を用いて反応槽内のオゾン濃度を測定する。濃度は測定後すぐに読み取り、時刻と共に記録する。注入後30分または、オゾン濃度がゼロになった段階で実験を終了する。
- ③ 実験終了時に塩素の気体検知管を用いて、オゾン層実験器の塩素濃度を確認する。

測定結果④

フロン注入時刻： 時 分

	時刻	オゾン濃度 (ppm)	塩素濃度 (ppm)
5分後	時 分		/
10分後	時 分		
15分後	時 分		
20分後	時 分		
25分後	時 分		
30分後	時 分		

終了時の室温： °C      終了時の相対湿度： %

共同実験者：

- 所属 ( ) 氏名 ( )  
 所属 ( ) 氏名 ( )  
 所属 ( ) 氏名 ( )  
 所属 ( ) 氏名 ( )

## 5. 実験後の処理

## 5.1. オゾンの除去

- ① 実験終了後，ランプスイッチを切り，紫外線ランプを消灯する．
- ② 実験器に差し込まれているシリコン栓をとり，糸を引っ張り，2層式シャーレのフタを開ける．
  - ・シリコン栓を外し，二層式シャーレのフタを開けた後は，シリコン栓を再び差し込むこと．

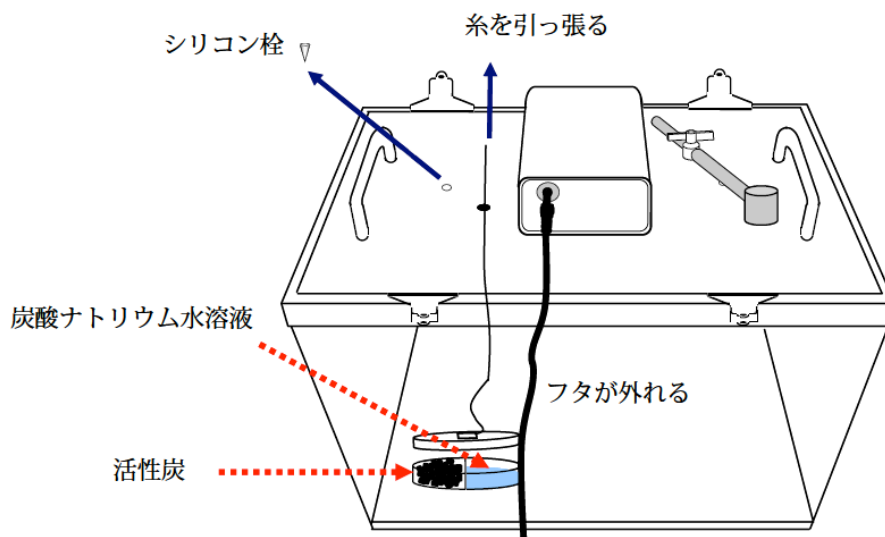


図20. 実験後の処理

- ③ この状態で，12時間以上放置する．この間，反応槽中の残留ガスは活性炭および炭酸ナトリウム水溶液中に吸収される．オゾンは炭酸ナトリウム中の水素イオンと反応し，最終的に水となる．
- ④ 12時間以上放置した後，ファンスイッチ，電源スイッチを『OFF』の状態にする．
- ⑤ その後，ACアダプタのコードとクリップを本体からとり，実験器フタを開け，内部の二層式シャーレを片付ける．
  - ・この作業は，必ず換気の良い箇所で実施すること．
  - ・シャーレ内の活性炭・炭酸ナトリウム水溶液は，それぞれ産業廃棄物・実験廃液として処理する．また，活性炭・炭酸ナトリウム水溶液は使い捨てであり，再利用しないこと．

---

メモ

5.2. 結果のまとめ

① オゾン濃度の変化を図21に用意したグラフ用紙に描きなさい。

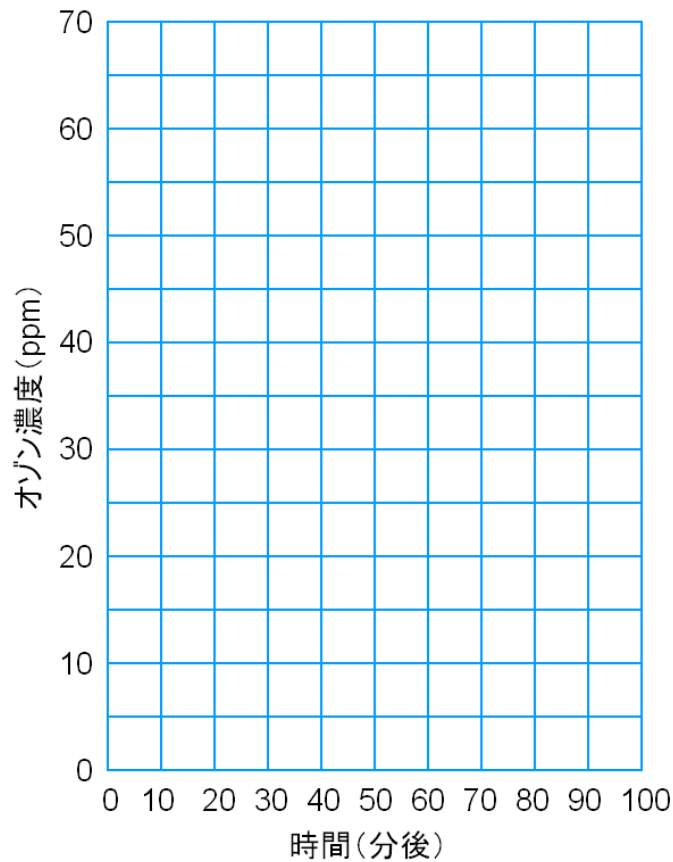


図21. オゾン濃度の時間変化

② オゾン濃度の変化から、わかることは何か？

③ オゾン生成後、紫外線ランプを消灯すると、オゾン濃度はどのように変化すると考えられるか？

④ フロン注入後のオゾン濃度の変化から、わかることは何か？

⑤ フロン注入後、紫外線ランプを消灯するとオゾン濃度はどのように変化すると考えられるか？

⑥ この実験と成層圏で実際に生じている反応の相違点について考察せよ。