

## 原著論文

# 空気を原料としてオゾン発生器で生成したオゾンガスに含まれる窒素酸化物の測定とその影響

早川壯則、岡崎晟大、高野友二郎、芹澤和泉

株式会社オーネ製作所

〒391-0011 長野県茅野市玉川 4896 番地

受理 2022.5.2

## 要旨

室内の脱臭や殺菌を目的としたオゾン処理には一般的に放電方式のオゾン発生器が利用される。放電方式によるオゾン発生では、空気を原料とした場合にオゾンと共に腐食の原因となる窒素酸化物が生成する。本研究では、放電方式とエキシマ UV 方式のそれぞれで空気から生成するオゾンガス中の窒素酸化物量を比較することを目的として、赤外吸収分光法による測定および生成ガスを純水通気させた捕集液のイオンクロマトグラフィーによる窒素酸化物測定を実施した。イオンクロマトグラフィーで測定された亜硝酸イオンと硝酸イオンの量は放電方式ではオゾン発生時間に比例して増加したのに対して、エキシマ UV 方式では原料空気中の量と同程度であった。また、放電方式とエキシマ UV 方式により生成したオゾンガスに銅板および鉄板を曝露したところ、オゾン濃度が同じであっても窒素酸化物を含まないエキシマ UV 方式の方が腐食の進行が軽減されることが明らかになった。

**キーワード：**オゾン、エキシマランプ、窒素酸化物

## 1. 序文

オゾンはその高い酸化力のため水処理や殺菌・脱臭などに用いられている。オゾンの発生方式には放電方式、紫外線 (UV) 方式、電気分解方式などがあり、一般的に大容量のオゾン発生には無声放電方式が利用されている<sup>1)</sup>。空気を原料とした場合、放電方式はオゾン生成と同時に窒素酸化物 (NOx) を発生させることが知られている。放電方式オゾン発生器により発生する NOx は一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、三酸化窒素 (NO<sub>3</sub>)、一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O)、五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) であり、N<sub>2</sub>O 以外は、オゾンによって N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> まで酸化され、硝酸として水に溶解する<sup>2)</sup>。NOx の影響として、放電容器の腐食や、電極内部での堆積物の生成により放電ギャップが詰まる可能性が指摘されている<sup>3)</sup>。

一方、UV 方式では式 (1)～(5) に示す反応によって 3 種類の活性酸素種として、一重項酸素原子 [O(<sup>1</sup>D)]、三重項酸素原子 [O(<sup>3</sup>P)]、オゾン分子 [O<sub>3</sub>] が発生する<sup>4)</sup>。



UV 方式では、低圧水銀ランプ (185 nm、254 nm) がオゾン発生源として用いられているが、発生濃度や効率は放電方式と比べると低い<sup>1)</sup>。近年、低圧水銀ランプよりも短波長の UV を放射できるエキシマ UV ランプによるオゾン発生装置が開発され、空気を原料として用いても NOx を含まない高濃度のオゾン発生源としての期待が高まっている<sup>3),5),7)</sup>。

エキシマとは励起二量体 (excited dimers) を意味し、基底状態では安定結合状態を持たない 2 つの原子が、一方の原子が電子衝突などで励起されることで弱く結合した励起分子である<sup>8)</sup>。Xe エキシマ (Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup>) の場合、数~10 数 ns で分解し、中心波長 172 nm で発光する<sup>9)</sup>。150 nm 以上の光は窒素に対して不活性である<sup>10)</sup>ことから、低圧水銀ランプやエキシマ UV ランプは NOx を発生させずにオゾン生成が可能であると考えられている。しかし、エキシマ UV 方式で生成するオゾンガス中の NOx についての分析例は極めて少なく、オゾン発生量が同じになる条件における放電方式とエキシマ UV 方式で生成するオゾンガス中の NOx 量の相違や腐食への影響は不明である。

そこで本研究では、エキシマ UV 方式オゾン発生器で生成するオゾンガス中の NO<sub>x</sub> 生成量を明らかにすることを目的として、赤外吸収分光法とイオンクロマトグラフィー (IC) の二つの異なる方法によって NO<sub>x</sub> を測定した。加えて、オゾンガス中の NO<sub>x</sub> の腐食に及ぼす影響を明らかにするために、放電方式とエキシマ UV 方式のそれぞれで生成したオゾンガスに金属板を曝露する試験も実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 赤外吸収分光法による NO<sub>x</sub> 測定

測定に用いた実験系を図 1 に示す。原料ガスにはコンプレッサーにより生成した圧縮空気を用い、シリカゲルフィルターを通気させた後、乾燥空気とした。流量計 (RK20T-V-1/4-AIR/N2-0.5L/MIN : コフロック) に組み込まれたニードルバルブで流量を 0.5 L/min に調整し、オゾン発生器へ供給した。

オゾン発生器より発生させたガスはテドラーバッグ (容量: 5 L) に捕集した後、スクロールポンプ (ISP-250 : アネスト岩田) により真空に引いた長光路ガスセル (LPC-8M-G : 日本分光) へ大気圧まで吸引させ、フーリエ変換赤外吸収分光度計 (FT/IR-6100 : 日本分光) により測定した。光路長とガスセルの容積はそれぞれ 8 m と 1.1 L であり、スペクトルは 1 cm<sup>-1</sup> の分解能、積算回数 16 回で 1000~2500 cm<sup>-1</sup> の領域で測定した。発生ガス成分の経時変化を測定する目的でガス捕集 (約 3 分)、吸引および測定 (約 1 分)、排出 (約 1 分) 時以外ではオゾン発生器後段の三方弁を排出側へ切り替えた。測定は室温下で実施し、オゾン発生器を動作させない状態における排出口での原料ガスの湿度は 4~6 %RH であった。

各ガス成分は、得られた吸収スペクトルから原料ガスの測定結果を用いて求めた水分による吸収を差引き、HANST ガス定量データベース (S.T.JAPAN) を用いて定量した。本測定における検出限界は、原料ガスの吸収スペクトルから水分による吸収を差引いた後、NO<sub>x</sub> 定量で使用する 1200~1400 cm<sup>-1</sup> における吸光度の標準偏差の 3.29 倍に相当する濃度とした<sup>11)</sup>。

エキシマ UV 方式のオゾン発生器として、中空タイプのスマートエキシマ®UV ランプ (オーク製作所) を用いた。このオゾン発生器は流量 0.5 L/min の時、オゾン発生量が 29 mg/h であった。放電方式のオゾン発生器としては、オゾン濃度の調整が可能なオゾンユニット (OZ0001-100R : 中遠電子工業) を用い、等しい流量で同等のオゾン発生量に調整した。

中空タイプのスマートエキシマ®UV ランプの構造を図 2 に示す。合成石英ガラスからなる流路の外側に構成された発光空間には Xe ガスが封入されており、高電圧電極とランプ外面の接地電極間に電圧を印加することで、中心波長 172 nm で発光する。ランプ外面の接地電極は反射膜としても作用し、外部に放射される光も効率的に流路へ照射する構造となっている<sup>12)</sup>。

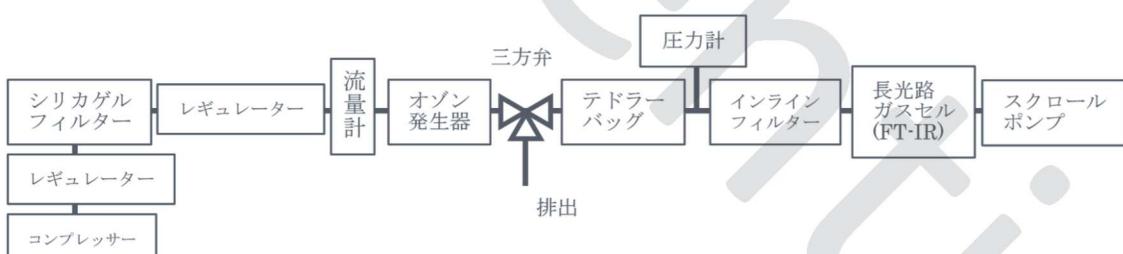


図 1 赤外吸収分光法による NO<sub>x</sub> 測定の実験系

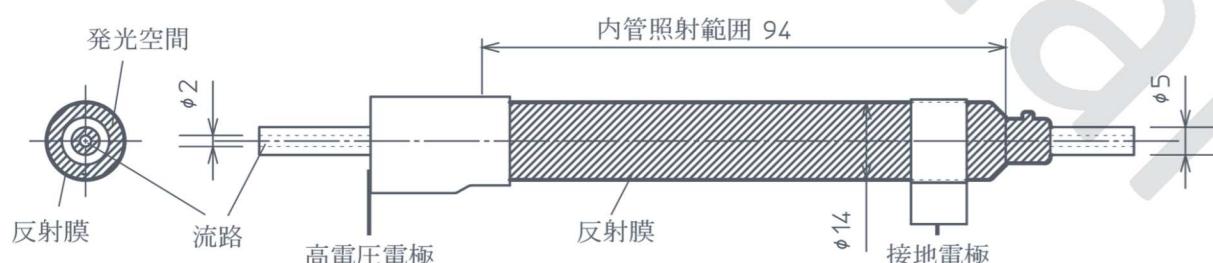


図 2 中空タイプスマートエキシマ®UV ランプの構造

## 2.2 ICによるNOx測定

測定に用いた実験系を図3に示す。2.1で記述した赤外吸収分光法による測定実験と同じオゾン発生器、原料ガス、流量で実施した。オゾン発生器側、参照側に分岐した後、流量を0.5 L/minに調整してオゾン発生器に供給した。オゾン発生器側および参照側のガスはSPCミゼットインピンジャーG-1型(SIBATA)を用いて捕集した。オゾン発生器より発生したNOxは水に溶解する<sup>2)</sup>ことから、捕集液は純水20 mLとした。使用した純水はカートリッジ式純水供給システム(アクアテック信州)により製造し、その電気伝導度は0.2~1.2 μS/cmであった。

捕集液に含まれる亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)のイオンクロマトグラフ(イオンクロマトグラフィーシステム:日本分光)による測定系の機器構成および測定条件を表1に示す。

オゾン発生に伴うNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の増加量はオゾン発生器側および参照側(図3)捕集液中の各イオン濃度の増加勾配を単回帰分析により求めた後、(6)式により算出した。

$$\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- \text{増加量} = \text{オゾン発生器側增加勾配} \times \text{オゾン発生器側捕集液量} - \text{参照側增加勾配} \times \text{参照側捕集液量} \quad (6)$$

ICにおける検出限界は、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>をそれぞれ1 mg/L含む混合標準液を10回測定し、そのピーク面積の標準偏差にJIS K 0127:2013に定める倍率(3.67)を乗じ、濃度に換算した値とした。

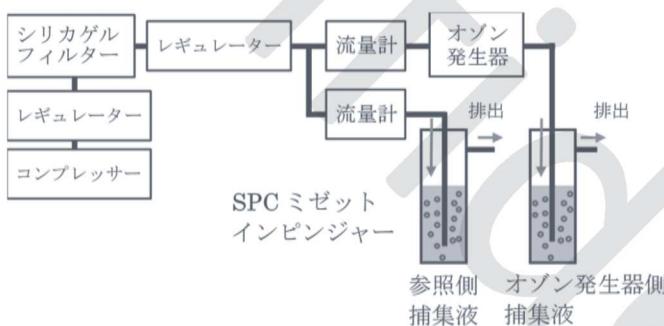


図3 発生オゾンガス中NOxのICによる測定の実験系

表1 ICによるNOx測定系  
の構成機器と測定条件

移動相送液ポンプ	PU-2080 Plus(JASCO)
デガッサー	DG-2080-53(JASCO)
カラムオーブン	CO-2060 Plus(JASCO)
分離カラム	SI-90 4E(Shodex)
サブレッサーカラム	ICSpak(JASCO)
電気伝導度検出器	CD-5(Shodex)
カラム温度	25 °C
移動相	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +1.7 mM NaHCO <sub>3</sub>
試料注入量	15 μL
移動相流量	1 mL/min

## 2.3 オゾン発生器のNOx測定と金属板の曝露試験

殺菌や脱臭用途で用いられるオゾン発生器から放出されるNOxの腐食に及ぼす影響を明らかにするために、金属板のオゾンへの曝露試験を実施した。実験系を図4に示す。本試験は金属板を設置した容器にオゾン発生器から発生したガスを通気させることでオゾン曝露を行った。50×12×0.5 mmの鉄板および銅板(大和科学教材研究所)を用い、各金属板の半分は非処理部としてマスキングテープにより保護した。オゾン発生器として、放電方式にはGWD-1000FR(オーニット)を用い、エキシマUV方式にはインキュベータ用オゾン殺菌装置(ARV-O3L/I:オーネ製作所)を使用した。排出口手前で気体検知管(No.18M:ガステック)によりオゾン濃度を測定し、放電方式とエキシマUV方式のそれぞれで発生するオゾンの濃度が一致するように、エキシマUV方式のファンへの印加電圧を調整した。曝露試験時の気温は18~25°C、湿度は35~63%RH、オゾン濃度は約13 ppmであり、所定時間後に金属板を取り出して観察した。

曝露試験に使用したオゾン発生器から放出されるNOxは、赤外吸収分光法とICにより測定した。ICによる測定では、オゾン発生器から放出されたガスの一部をオゾン発生器と曝露試験容器を繋ぐ配管からダイアフラムポンプ(DPE-800-7P-Y1:日東工器)を用いて純水に捕集し、2.2と同様の方法で捕集液のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>をICにて曝露試験前に測定した。この際、参考測定はオゾン発生器を動作させずに実施し、放電方式およびエキシマUV方式で共通とした。

捕集時のポンプ流量(0.52 L/min)とエアフローテスター(9AT2560S-001CS:山洋電気)により測定した装置流量の比率からオゾン発生器から放出されたNOxを計算した。オゾン発生量はオゾン濃度計(OZG-6007:アブリクス)により測定した吹出口付近でのオゾン濃度と装置流量から計算した。

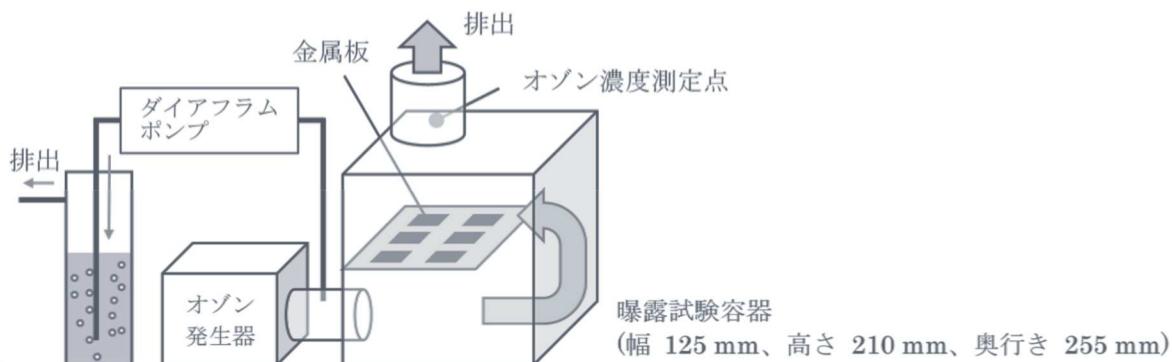


図4 金属板の曝露試験実験系

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 放電方式とエキシマ UV ランプ方式によって生成するオゾン中の NO<sub>x</sub> 量の比較

##### 3.1.1 赤外吸収分光法による NO<sub>x</sub> 測定

図5は放電方式およびエキシマ UV 方式におけるオゾン発生から3分間捕集したガスの赤外吸収スペクトルを示す。また、吸収スペクトルを基に算出した各ガス成分の濃度の経時変化を図6に示す。本測定はそれぞれのオゾン発生方式について2回実施したが、いずれの発生方式であっても、オゾン濃度は400~600 ppm (放電方式: 平均 468 ppm、エキシマ UV 方式: 平均 448 ppm) の範囲内で推移した。一方、NO<sub>x</sub>については、エキシマ UV 方式では検出されず、放電方式でのみ検出された。放電方式で検出された HNO<sub>3</sub> はオゾン発生開始から 10 分程度まで緩やかに増加し、その後は 50~60 ppm で推移した。HNO<sub>3</sub> のオゾン発生開始から 60 分後までの平均濃度は 49 ppm であった。N<sub>2</sub>O は 13~18 ppm (平均 15 ppm)、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 2~6 ppm (平均 5 ppm) で推移し、オゾン発生開始から 60 分後まで安定的に検出された (図6)。

放電方式のオゾン発生器による NO<sub>x</sub> の生成については、乾燥空気からは N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が生成され、微量の水蒸気がある場合には N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は HNO<sub>3</sub> として検出されたと報告されている<sup>13)</sup>。本実験でも、放電方式では HNO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のいずれも検出されており、同様の傾向であった。本実験で検出された HNO<sub>3</sub> がオゾン発生器より放出された N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と水蒸気の反応で生成したとすると、オゾン 100 %に対し N<sub>2</sub>O が 3 %、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が 6 %の比率で生成されたことになる。

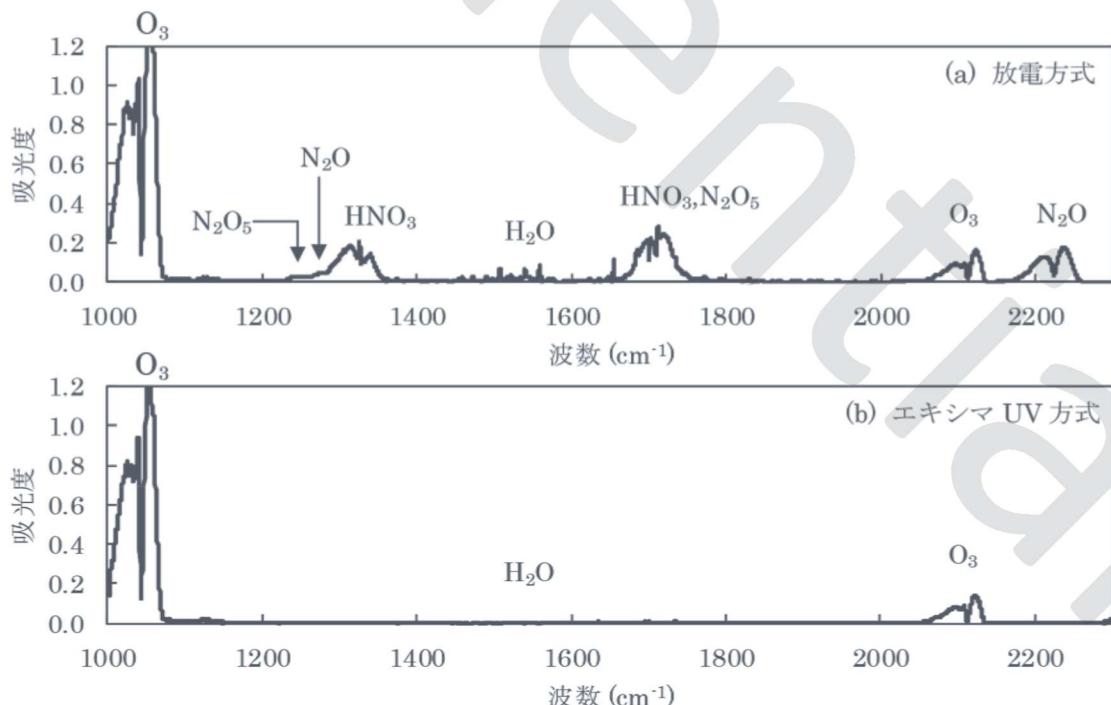


図5 オゾン発生器から放出されたガスの赤外吸収スペクトル

オゾン発生開始から 3 分間捕集したガスを用いた。各スペクトルは水分による吸収を減算後、平滑化処理を実施した。

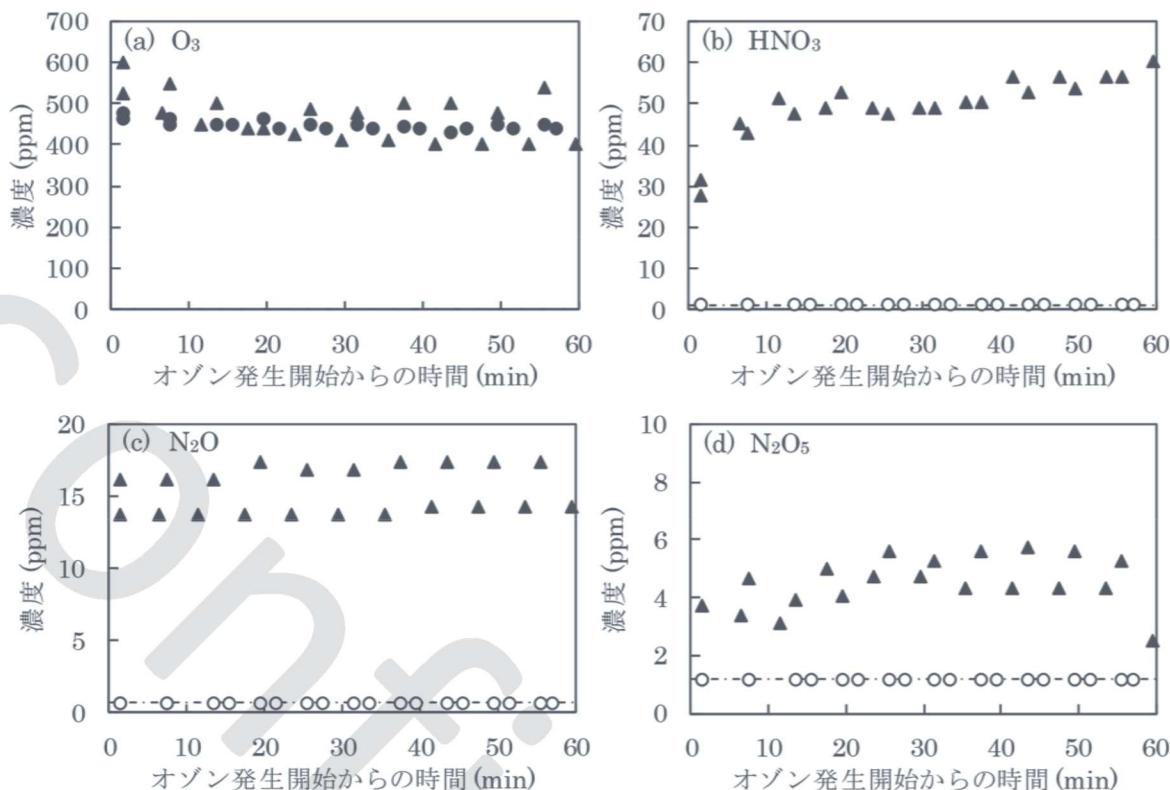
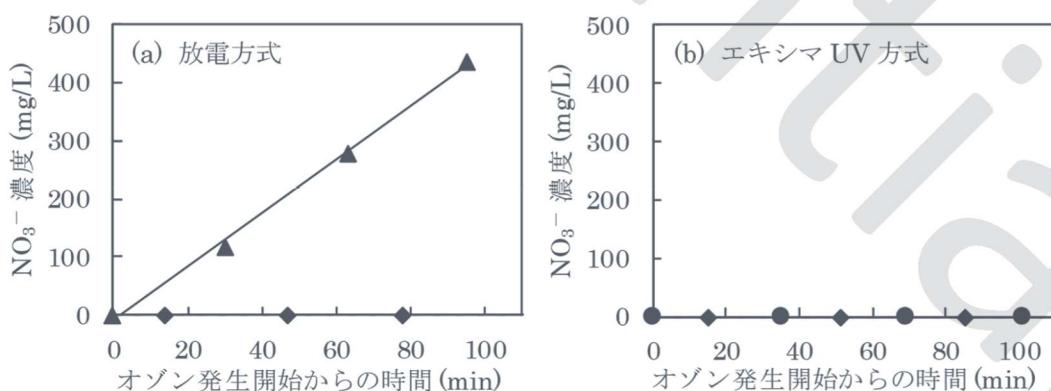


図 6 赤外吸収分光法による発生ガス成分の経時変化の測定

三角は放電方式、丸はエキシマ UV 方式を示す。白抜きは検出限界以下であることを示す。一点鎖線は検出限界を示し、O<sub>3</sub> で 3 ppm、HNO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で 1 ppm、N<sub>2</sub>O で 0.7 ppm であった。

### 3.1.2 IC による NO<sub>x</sub> 測定

図 7 は放電方式およびエキシマ UV 方式におけるオゾン発生器側および参照側の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の経時変化を示す。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>は放電方式、エキシマ UV 方式ともに検出限界以下であった。放電方式における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はオゾン発生時間に伴って増加し、増加量は  $5.5 \times 10^0$  mg/h であった。一方、エキシマ UV 方式の場合、オゾン発生器側の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は参照側とほぼ同等の増加量であった（オゾン発生器側,  $5.1 \times 10^{-4}$  mg/h; 参照側,  $3.6 \times 10^{-4}$  mg/h）。

図 7 IC による NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の経時変化の測定

三角および丸はオゾン発生器側、四角は参照側の測定結果を示す。検出限界は 0.036 mg/L であった。実線は単回帰分析による回帰式を示し、放電方式オゾン発生器側 :  $y = 4.6 \times 10^0 x - 9.0 \times 10^0$ ,  $r^2 = 0.998$ ,  $p < 0.05$ 、エキシマ UV 方式オゾン発生器側 :  $y = 4.3 \times 10^{-4} x - 4.7 \times 10^{-2}$ ,  $r^2 = 0.981$ ,  $p < 0.05$ 、エキシマ UV 方式参照側 :  $y = 3.0 \times 10^{-4} x - 4.0 \times 10^{-2}$ ,  $r^2 = 0.998$ ,  $p < 0.05$  であった。

### 3.1.3 赤外吸収分光法と IC による NOx の測定結果の比較

表 2 は放電方式による NOx 生成量の赤外吸収分光法と IC での測定値の比較を示す。オゾン発生開始から 60 分までに赤外吸収分光法によって測定された濃度の平均値から求めた窒素モル数は HNO<sub>3</sub> が  $6.6 \times 10^{-2}$  mmol/h、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が  $1.2 \times 10^{-2}$  mmol/h であった。一方、IC により測定された NO<sub>3</sub><sup>-</sup> から求めた窒素モル数が  $9.0 \times 10^{-2}$  mmol/h であり、それぞれの合算値（赤外吸収分光法が  $7.8 \times 10^{-2}$  mmol/h、IC が  $9.0 \times 10^{-2}$  mmol/h）は概ね一致した。

本研究では、赤外吸収分光法と IC の二通りの測定法を用い、エキシマ UV 方式で発生するオゾンには、NOx が全くもしくはほとんど検出されなかつことを確認した。放電方式のオゾン発生器ではしばしば放電内部の腐食や放電ギャップの詰まりが発生するが、NOx がその原因の一つと考えられている<sup>3)</sup>。したがって、NOx が発生しないエキシマ UV 方式のオゾン発生器では装置内部の腐食を軽減できると考えられ、オゾン発生器の耐久性や安定性の向上が期待できる。

また、本研究の IC による NOx 測定は、捕集時間を長くすることで NOx 生成量が少なくとも検出できるため、オゾン発生器で生成するオゾン中 NOx 量の簡便な検出方法として適当であると考えられる。

表 2 放電方式による NOx 生成量 – 赤外吸収分光法と IC による NOx 測定値の比較 –

測定方法	平均濃度*	検出量 mg/h	分子量	モル数 mmol/h	窒素モル数 mmol/h
赤外吸収 分光法	O <sub>3</sub>	$468$	$3.0 \times 10^1$	48	$6.3 \times 10^{-1}$
	HNO <sub>3</sub>	49	$4.2 \times 10^0$	63	$6.6 \times 10^{-2}$
	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	$6.6 \times 10^{-1}$	108	$6.1 \times 10^{-3}$
	N <sub>2</sub> O	15	$9.1 \times 10^{-1}$	44	$2.1 \times 10^{-2}$
IC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	$5.6 \times 10^0$	62	$9.0 \times 10^{-2}$

\*オゾン発生開始から 60 分の平均濃度

### 3.2 金属板のオゾンへの曝露試験

#### 3.2.1 オゾン発生方式と NOx 生成量

図 8 は曝露試験に使用したオゾンに含まれる NOx の IC による測定結果を示す。図 8 より、放電方式のオゾン発生器を用いた場合の NOx 増加量は NO<sub>2</sub><sup>-</sup> が  $9.2 \times 10^{-2}$  mg/h、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が  $3.5 \times 10^{-2}$  mg/h であり、発生器流量と捕集流量との比率から換算すると、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 増加量が 8.3 mg/h、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 増加量が 26.2 mg/h であった。オゾン濃度と発生器流量から算出したオゾン発生量が 820 mg/h であったことから、すべてが N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 起因であるとすると、発生したオゾンには、およそ 2% の N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が含まれていると推定できた。一方、エキシマ UV 方式の場合、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> は検出限界以下であり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は参照側とほぼ同等の増加量であった（オゾン発生器側、 $4.1 \times 10^{-3}$  mg/h；参照側、 $1.5 \times 10^{-3}$  mg/h）。

他方、3.1.2 の NOx 測定においては、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> は検出されず、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> のみが検出されたのに対し、本測定においては、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> のいずれも検出される結果となった。この違いについて、放電構造や流量の違い、原料ガスの湿度の影響など、IC による NOx 測定の確立に向けてさらなる調査が必要である。

#### 3.2.2 金属板の曝露試験結果

図 9 は放電方式およびエキシマ UV 方式で生成したオゾン（約 13 ppm）に曝露した金属板表面の経時変化を示す。放電方式の場合は、鉄板、銅板とともに曝露時間に伴って腐食が進行していくのに対し、エキシマ UV 方式での腐食の進行は非常に緩やかであり、165 時間経過後の変色状態は放電方式の 7 時間後よりも軽度であった。オゾン単独での銅の腐食は、緻密な酸化銅の皮膜が表面に形成されるため、腐食の進行が抑制されるが、腐食性ガスである SO<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> 混合ガスにオゾンを添加することで SO<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> 混合ガス単独よりも腐食は大きく促進されると報告されている<sup>14)</sup>。これは SO<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> により水膜が酸性となつたため緻密な皮膜が形成できなくなる、もしくはオゾンによる水膜組成の変化が原因であると考えられている<sup>13)</sup>。本研究では、放電方式とエキシマ UV 方式の両方式で発生させたオゾンに金属板を曝露したが、オゾン曝露はほぼ同時に行ったため、NOx の生成量以

外の環境条件（例えば、温度や湿度の変動）はほぼ同一である。したがって、本結果は先の報告<sup>13)</sup>と同様であり、放電方式ではオゾンガスと同時に生成される NOx が腐食を促進させたと考えられる。大気腐食挙動の評価においては電気化学的手法を用いた研究も進められており、今後、進行中の腐食挙動の評価や腐食速度の定量化に向けたさらなる調査が必要である。

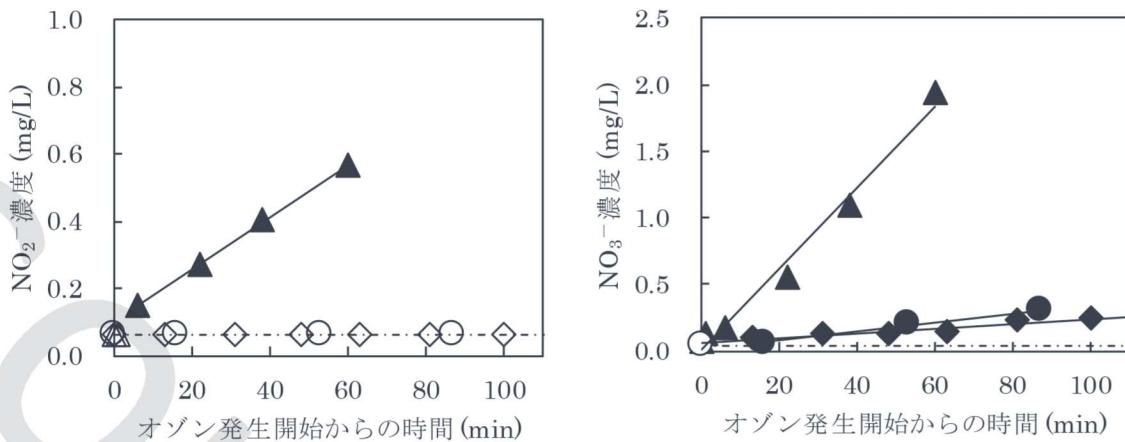


図 8 金属板曝露試験に用いたオゾンガスの捕集液中の  $\text{NO}_2^-$  と  $\text{NO}_3^-$  濃度の経時変化

三角は放電方式、丸はエキシマ UV 方式、四角は参照測定（オゾン発生器なし）の結果を示す。一点鎖線は検出限界を示し、白抜きは検出限界以下であったことを示す。実線は単回帰による近似線を示し、放電方式  $\text{NO}_2^-$  :  $y = 7.8 \times 10^{-3} x - 1.0 \times 10^{-1}$ ,  $r^2 = 0.999$ ,  $p < 0.05$ 、放電方式  $\text{NO}_3^-$  :  $y = 3.0 \times 10^{-2} x - 1.4 \times 10^{-2}$ ,  $r^2 = 0.984$ ,  $p < 0.05$ 、エキシマ UV 方式  $\text{NO}_3^-$  :  $y = 3.4 \times 10^{-3} x - 9.6 \times 10^{-3}$ ,  $r^2 = 0.996$ ,  $p < 0.05$ 、参照  $\text{NO}_3^-$  :  $y = 1.8 \times 10^{-3} x - 6.5 \times 10^{-2}$ ,  $r^2 = 0.953$ ,  $p < 0.05$  であった。

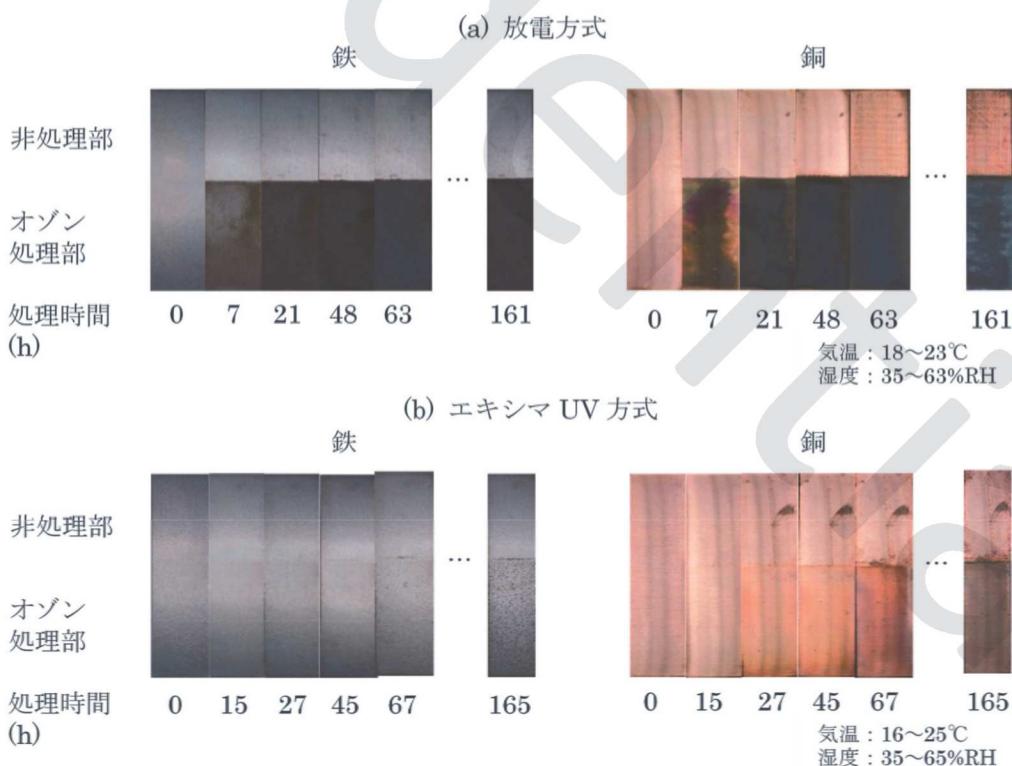


図 9 放電方式 (a) およびエキシマ UV 方式 (b) で発生させたオゾンへの金属板の曝露試験結果  
試験時のオゾン濃度は放電方式が 12.5 ppm、エキシマ UV 方式が 13.0 ppm であった。

#### 4. 結論

放電方式とエキシマ UV 方式のオゾン発生器より放出される NO<sub>x</sub> 量を比較するため、生成されたオゾンガスを純水に捕集し、IC により捕集液中の硝酸イオン、亜硝酸イオンを測定した。イオンクロマトグラムにおける硝酸イオンと亜硝酸イオンのピーク強度から算出した窒素のモル数は  $9.0 \times 10^{-2}$  mmol/h であり、赤外吸収分光法により求めた硝酸と五酸化二窒素濃度から算出した窒素のモル数  $7.8 \times 10^{-2}$  mmol/h と概ね一致した。エキシマ UV 方式を用いて発生させたオゾンには、赤外吸収分光法または IC のいずれも NO<sub>x</sub> は全く検出されないもしくは対照の参考側と同程度の増加であり、NO<sub>x</sub> が生成されていないことが明らかになった。

異なる発生方式のオゾン発生器で生成したオゾンガスに金属板を曝露した結果、同等のオゾン濃度においてもエキシマ UV 方式の方が放電方式よりも腐食の進行が軽減されることが明らかになった。

#### 5. 参考文献

- 1) 津野 洋、特定非営利活動法人 日本オゾン協会、オゾンハンドブック改定委員会 編著、“オゾンハンドブック[改訂版]”、p.151-158 (2016)、(サンユー書房、横浜)
- 2) D. Braun, U. Küchler and G. Pietsch, Behaviour of NO<sub>x</sub> in air-fed ozonizers. *Pure Appl. Chem.*, **60**: 741-746 (1988).
- 3) N. Brüggemann, M. Salvermoser, R. Fietzek and R. Fiekens, Photochemical ozone generation with xenon excimer lamps - A paradigm shift for ozone generation. Proceedings of the 24th IOA World Congress & Exhibition on Ozone & Advanced Oxidation, International Ozone Association, pp.3.2.1-3.2.6. France (2019).
- 4) 杉村博之、紫外光・真空紫外光により励起する高分子表面改質反応. 表面技術、**69**: 58-64 (2018).
- 5) M. Salvermoser, D.E. Murnick and U. Kogelschatz, Influence of water vapor on photochemical ozone generation with efficient 172 nm xenon excimer lamps. *Ozone: Sci. Eng.*, **30**: 228-237 (2008).
- 6) F. Becker, S. Krahnert, P. Kornetzky, S. Krenzer, R. Ziegler and K. Ziegler, Efficient ozone generation using excimer - a competitive study between excimer and low-pressure mercury vapor lamp technology. Proceedings of the 24th IOA World Congress & Exhibition on Ozone & Advanced Oxidation, International Ozone Association, pp.3.1.1-3.1.6. France (2019).
- 7) 内藤敬祐、菱沼宣是、紫外線による vol%台のオゾン生成とその特徴. 光技術情報誌「ライトエッジ」、**43**: 21(2016).
- 8) B. Eliasson and U. Kogelschatz, UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges. *Appl. Phys. B*, **46**: 299-303 (1988).
- 9) 菱沼宣是、吉岡正樹、紫外エキシマランプの最新技術. 光学、**30**: 790-794(2001).
- 10) M. Tsuji, T. Kawahara, M. Kawahara, N. Kamo and N. Hishinuma, Photochemical removal of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by 172 nm Xe<sub>2</sub> and 146 nm Kr<sub>2</sub> excimer lamps in N<sub>2</sub> or air at atmospheric pressure. 光技術情報誌「ライトエッジ」、**32**: 16-23 (2009).
- 11) 上本道久、検出限界と定量下限の考え方. ぶんせき、**425**: 216-221(2010).
- 12) オーク製作所、日本特許広報、特許 6541362 号 (2019.7.10).
- 13) U. Kogelschatz, Determination of nitrous oxide and dinitrogen pentoxide concentrations in the output of air-fed ozone generators of high power density. *Ozone: Sci. Eng.*, **9**: 195-206 (1987).
- 14) 原口 智、井田貞夫、電子部品の腐食性ガス試験の現状. 材料と環境、**49**: 655-663 (2000).

## Measurement and effects of nitrogen oxide in ozone gas emitted from air-fed ozone generators

Takenori HAYAKAWA\*, Akihiro OKAZAKI, Yujiro TAKANO, Izumi SERIZAWA  
ORC MANUFACTURING CO., LTD.  
4896 Tamagawa, Chino-shi, Nagano, 391-0011

Most ozone generators used for room deodorization and sterilization are based on an electrical discharge method. When air is used as a raw material gas by this method, nitrogen oxide is produced together with ozone, which can cause corrosion. The aim of this study was to compare the amount of nitrogen oxide produced by electrical discharge with that in ozone generation using an excimer UV method. Nitrogen oxide was measured by infrared absorption spectroscopy as well as by ion chromatography, which measured nitrite and nitrate ions in produced gas trapped in liquid by passing the gas into pure water. Ion chromatography showed that the levels of nitrite and nitrate ions increased with ozone generation by electrical discharge, but those levels with use of the excimer UV method were similar to those in raw material air. Ozone gas generated by the excimer UV method was shown to contain no nitrogen oxide and cause less corrosion of copper and iron plates, compared with ozone gas from the electrical discharge method at the same ozone concentration.

Keywords : Ozone; Excimer UV lamp; Nitrogen oxides