

パッシブ・サンプラー用 MnO_2 - CeO_2 系 NO_x 捕集材に関する研究

7BSKM019 安田佳澄

指導教員 関根嘉香

1. 緒言

窒素酸化物(NO_x)は大気汚染物質の一つであり、主成分は一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO_2)である。 NO_2 濃度測定実験は環境教育の教材として利用されており、当研究室ではパッシブ・サンプラーを用いた NO_x 濃度測定を行う授業を行っている。我々は石英繊維製フィルターに酸化セリウム(CeO_2)を担持した NO_x 捕集材¹⁾を開発し、空気中の NO 濃度をパッシブ・サンプラー法により測定可能とした。しかし、 CeO_2 系 NO_x 捕集材は NO_2 捕集材や拡散フィルターと外観が類似しサンプラーの組み立て時及び分析時に識別しにくいなどの課題があった。演者らは上記の研究を基に操作性の向上を目的として有色の二酸化マンガン(MnO_2)を微量に配合した MnO_2 - CeO_2 系 NO_x 捕集材を開発した。本研究では開発した NO_x 捕集材の作製方法の検討及び操作性を調査した。

2. 方法

2.1 MnO_2 - CeO_2 系 NO_x 捕集材の作製

酢酸セリウム(III)一水和物と硝酸マンガン(II)六水和物をイオン交換水で溶解した水溶液を調製してシャーレに入れ、石英繊維製フィルター(Advantec, QR-100, 110 mmφ)を1時間浸漬した。その後、乾燥機(50°C)で1時間乾燥させ、電気炉(500°C)で2時間焼成し、13 mmφにくり抜き、10%v/v トリエタノールアミン(TEA)/アセトン溶液 100 μ L を含浸させたものを NO_x 捕集材とした。

2.2 パッシブ・サンプラー

空気中の NO 及び NO_2 の捕集には日立化成テクノサービス社製パッシブ・サンプラー(Oxford サンプラー²⁾)を用いた。サンプラーの構造を Fig.1 に示す。本サンプラーは両面に捕集部があり、一方では NO_2 を、もう一方では $NO_x(NO+NO_2)$ を捕集し、その差分から NO 濃度を求めるものである。 NO_2 捕集材はセルロース製ろ紙(Advantec, No.1, 13 mmφ)に 10 v/v%TEA/アセトン溶液 50 μ L 含浸させたものを用いた。

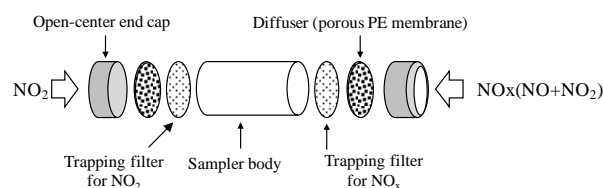


Fig.1 Schematic view of the Oxford Passive sampler for simultaneous collection of NO_2 and NO_x ($NO+NO_2$).

2.3 捕集・分析方法

捕集は組み立てたサンプラーを測定地点に設置し、24時間行った。捕集終了後、サンプラーから捕集材を取り出し、イオン交換水 8 mL で亜硝酸イオン(NO_2^-)を抽出後、発色試薬(スルファニルアミド/NEDA 10:1 混合溶液)2 mL を加えて発色させ、吸光度計を用いて波長 545 nm における吸光度を測定し、捕集量を算出した。

3. 結果・考察

3.1 MnO_2 担持の影響

浸漬させる混合溶液の Mn^{2+} 濃度を変化させることにより色の濃さが異なる MnO_2 - CeO_2 系 NO_x 捕集材を作製できる(Fig.2)。しかし MnO_2 は酸化力が強いいため発色試薬との副反応によるブランク値の上昇が考えられる。そこで浸漬させる混合溶液の Mn^{2+} 濃度(0、50、100、500、1000 μ g/mL)を変更し NO_x 捕集材を作製した。東海大学研究室内で24時間同時捕集後、吸光度測定した結果、 NO_x 捕集量に有意差はなかった(Fig.3)。しかしブランク吸光度は Mn^{2+} 濃度の増加に伴い上昇した(Fig.4)。これは発色試薬との反応によるものと考えられる。以降、目視で区別がつく最低濃度の混合溶液(Mn^{2+} :50 μ g/mL)で作製する。



Fig.2 Trapping media based on MnO_2 - CeO_2 (Mn^{2+} :0, 50, 100, 500, 1000 μ g/mL).

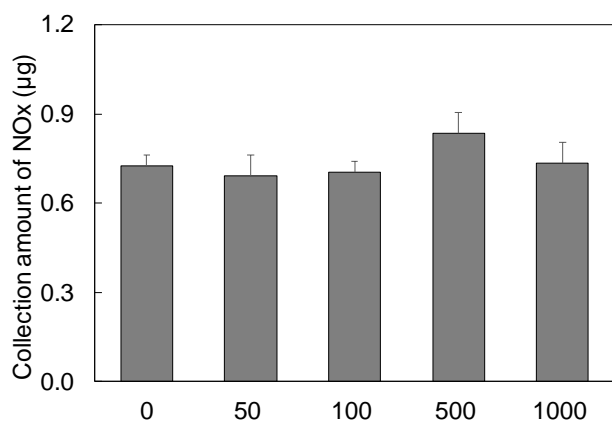


Fig.3 Relationship between the concentration of impregnating solution (Mn^{2+} :0, 50, 100, 500, 1000 $\mu\text{g/mL}$) and collection amount of NO_x (μg) by $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ trapping media. ($n=3$)

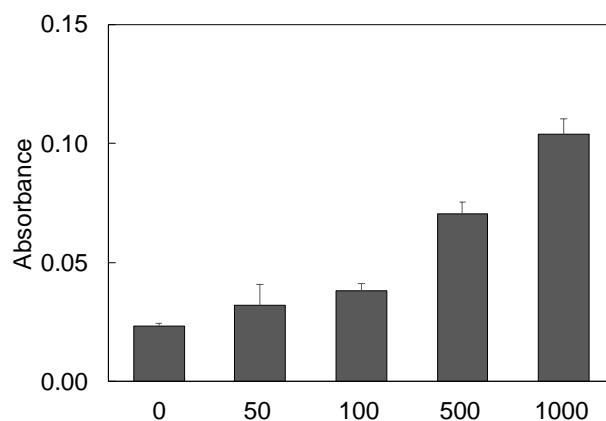


Fig.4 Relationship between the concentration of impregnating solution (Mn^{2+} :0, 50, 100, 500, 1000 $\mu\text{g/mL}$) and blank absorbance of $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ trapping media. ($n=3$)

3.2 捕集性能の調査

CeO_2 または $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 系 NO_x 捕集材を組み込んだ Oxford サンプラーを同時に室外、室内空气中に 24 時間曝露し、 NO_x 捕集量を比較した。その結果、 NO_x 捕集量は同等であり (Fig.5)、 CeO_2 系捕集材を用いて求めたサンプリング・レート¹⁾をそのまま利用できることが分かった。

3.3 操作性の調査

2017 年 9 月東京農工大学工学府にて「環境化学」を受講した大学生 44 名を対象に、 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 系 NO_x 捕集材を組み込んだパッシブ・サンプラーを用いた窒素酸化物の測定実験を課し、実験後アンケートを行った。その結果 (Fig.6)、約 8 割の学生が NO_2 捕集材と NO_x 捕集材を問題なく区別できると回答した。そのため、組み立て時及び分析時の操作性が向上したと考えられる。

4. まとめ

$\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ 系 NO_x 捕集材は CeO_2 系 NO_x 捕集材と比較し室内、室外では捕集性能に有意差はなく、操作性が向上したと考えられる。また、 CeO_2 系 NO_x 捕集材と同様に環境教育教材にも使用できる可能性が示唆された。

5. 参考文献

1) 我妻ら, 室内環境学会学術大会講演要旨集, 294-295 (2014)

2) Sekine, Y. *et al.*, *Indoor Air* 2014, 1044, 1-7 (2014)

謝辞 大気汚染常時観測測定にあたり神奈川県環境科学センターにご協力を頂きました。記して感謝いたします。

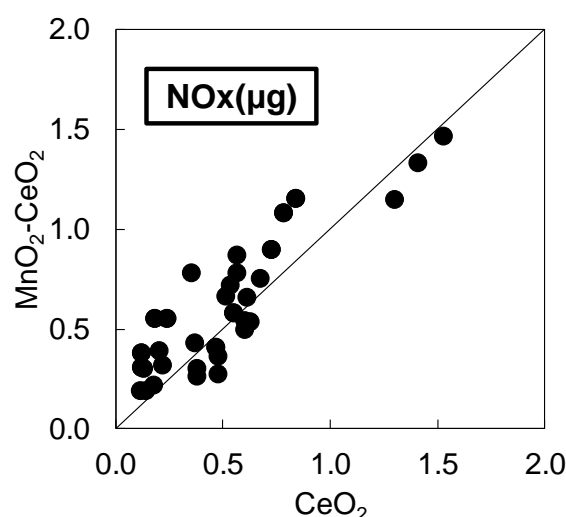


Fig.5 Comparison of collection amount of NO_x (μg) by previous CeO_2 trapping media and $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ trapping media. ($n=30$)

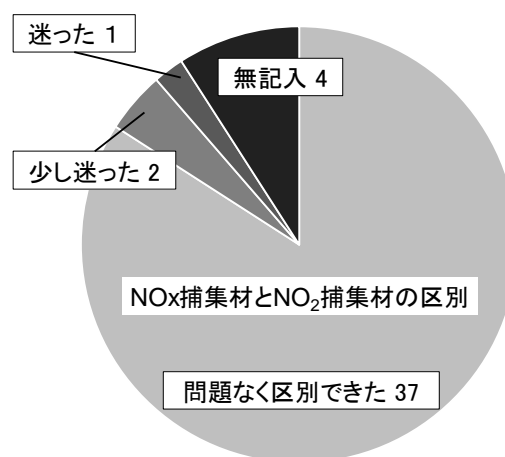


Fig.6 Result of questionnaire, “Were you able to distinguish trapping media for NO_x from trapping media for NO_2 ?” ($n=44$)