

令和 5 年 3 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22920

研究課題名（和文）生活環境に潜むイソシアネートのリアルタイム測定法の新規開発

研究課題名（英文）Development of real-time measurement technique of isocyanate in living environment

研究代表者

戸野倉 賢一（Tonokura, Kenichi）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00260034

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまで環境動態把握が困難であった最も単純なイソシアネートであるイソシアン酸（HNCO）を対象とし、赤外レーザー吸収分光技術を用いた計測装置を開発し、HNCOの高感度計測手法を確立した。開発装置を用いることで都市のHNCO濃度に最も寄与すると言われていた自動車の排ガス中のHNCOの計測に成功した。今後、さらに検出感度を高めることにより、屋内環境におけるHNCOのリアルタイムでの環境動態を明らかにできると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、我々の生活大気環境中に存在するイソシアン酸（HNCO）の環境実態を明らかにすることが可能な、赤外レーザー吸収分光技術を用いたHNCOの計測装置を開発した。開発装置を用いた自動車の排ガス中のHNCO計測を行い、その排出実態を明らかにした。本装置を改良することにより、屋内環境におけるHNCOのリアルタイムでの環境動態を明らかにできると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we have developed a measuring device using infrared laser absorption spectroscopy for isocyanic acid (HNCO), which is the simplest isocyanate that has been difficult to grasp the environmental behavior. By using the developed equipment, we succeeded in measuring HNCO in the exhaust gas of automobiles. In the future, the real-time environmental behavior of HNCO in the indoor environment can be clarified using the developed equipment.

研究分野：大気環境

キーワード：イソシアン酸 生活環境 赤外レーザー吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) イソシアネートは、我々の生活空間において幅広く使われている物質の原材料である。日用品や建築・土木分野で使用されているポリウレタン樹脂のモノマー原料であり、ポリウレタン樹脂への熱・紫外線・機械的作用で分解発生することが知られている。最も単純なイソシアネートであるイソシアン酸(HNCO)は、1 ppb 程度の低濃度においても、人体が感作することが確かめられており、呼吸器や目・皮膚等に影響を与えることが知られている。¹⁾ このように HNCO は低濃度において健康影響を与えることが指摘されているにも関わらず、その大気環境基準ならびにばく露限界は定められていないのが現状である。

(2) HNCO は、バイオマス燃焼、自動車排気等の燃焼過程によっても排出されることから、これら排出源からの排出係数の算出や環境動態の理解が求められている。室内環境においては、ポリウレタン樹脂等からの放散、室内燃焼暖房器具や調理等により排出されており、日常生活において常時 HNCO のばく露を受けているが、その把握には至っていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、これまで環境動態把握が困難であった最も単純なイソシアネートであるイソシアン酸(HNCO)を対象とし、赤外レーザー吸収分光技術を用いてリアルタイム測定が可能な新しい測定技術を確立し、装置開発することを目的とする。

(2) 本研究開発装置により、従来法に比べて簡易に主要排出源の一つである自動車排ガス中の HNCO の計測を行い、その排出実態を明らかにすることを目指す。本研究は、HNCO のみならず反応性の高い気体測定への応用も可能であるので、大気環境計測の分野においてブレイクスルーを与えることが期待される。

3. 研究の方法

(1) 大気や自動車排ガス中の HNCO を計測する場合、CO₂ 等の高濃度で存在する干渉物質からの影響を受けることがあるため、HITRAN データベースを用いたスペクトルシミュレーションと FTIR で実測した HNCO の赤外吸収スペクトルの比較検討を行った。HNCO の赤外吸収には、NCO 結合の反対称伸縮振動に帰属される 2200 ~ 2300 cm⁻¹ の ν₂ バンドと N-H 結合の伸縮振動に帰属される 3500 ~ 3600 cm⁻¹ の ν₁ バンドの強い吸収がある。これらのバンドについて HNCO の検出の最適吸収線を決定した。

(2) 赤外レーザー吸収分光法では、光学セルを透過したレーザー光の強度を測定し、Lambert-Beer 則に従い対象分子の濃度を計測する。HNCO の赤外吸収のうち干渉物質で一番高濃度になる可能性がある CO₂ に最も影響されにくい波長領域の最適吸収線を選択し、2.83 μm と 4.39 μm が発振可能なインターバンドカスケードレーザー (ICL) を光源とした赤外レーザー吸収分光法による計測装置を開発した。開発計測装置には、高感度化を図るために光路長が 30 m のヘリオット型の多重反射光学セルを採用した。HNCO は、常温常圧の条件下では重合反応を起こし、HNCO の重合体である固体状のシアヌル酸(C₃H₃N₃O₃)に重合してしまうことから、計測時に自前で生成する必要がある。低濃度のガス状 HNCO を生成する方法として、C₃H₃N₃O₃ を高温加熱し、熱分解させ生成する方法を採用した。²⁾ HNCO の検出に最適な吸収線を選択したうえで、検出感度を決定した。

(3) 自動車排ガス中の HNCO の排出実態を明らかにするため、シャシダイナモ試験による自動車排ガス中の HNCO の計測を行った。今回開発した装置を用いて、東京都環境研究所のシャシダイナモーター上でディーゼル車を JE-05 モードで走行させて排ガス中の HNCO の計測を行った。

4. 研究成果

(1) 図 1 に C₃H₃N₃O₃ の熱分解により生成した HNCO の FTIR スペクトルを示す。この FTIR スペクトルデータと HITRAN データベースからの CO₂ 等との干渉物質の赤外吸収スペクトルを比較検討した結果、ν₁ バンドにおいては 2.83 μm (3530 cm⁻¹) 付近の吸収が、ν₂ バンドについては 4.39 μm (2280 cm⁻¹) 付近の吸収が干渉物質の吸収を避けて HNCO を観測できる吸収域であると結論した。

(2) 図 2 に開発した赤外レーザーを用いた HNCO

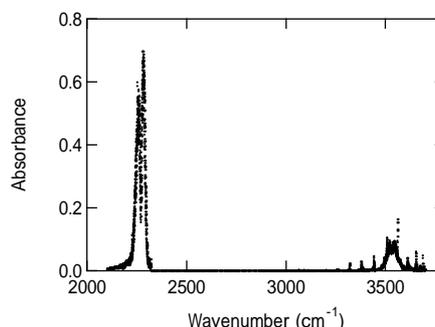


図 1 HNCO の FTIR スペクトル

計測装置の概略を示す。ICL を光源として光学セルに入射し、透過後のレーザー光は InSb 検出器で検出した。レーザーの発振周波数は温度コントローラと電流コントローラで制御し、ファンクションジェネレータによって 1 Hz で波数掃引した。光学セルには光路長 30 m、容積 0.9 L のヘリオット型の多重反射光学セルを用いた。

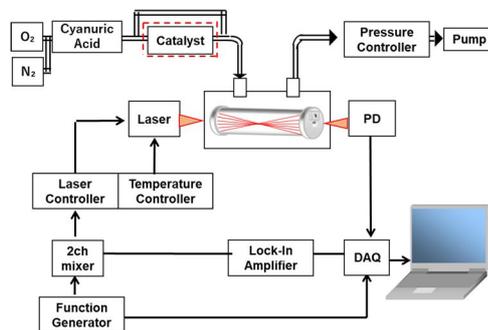


図 2 開発した赤外レーザーを用いた HNCO 計測装置の概略

(3) 2.83 μm と 4.39 μm が発振可能な各々 2 台の ICL を用いて HNCO の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図 3 および図 4 に示す。ICL の分解能は 0.001 cm^{-1} 以下であるため FTIR で取得したスペクトルでは分離ができなかった CO_2 の吸収線と HNCO の吸収線を分離して検出可能であることがわかった。

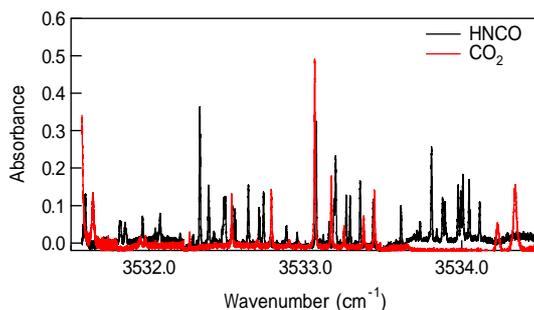


図 3 3530 cm^{-1} 付近の HNCO の赤外レーザー吸収スペクトル

(4) HNCO の赤外吸収は図 1 に示す通り 2280 cm^{-1} 付近の ν_2 バンドのほうが ν_1 バンドより吸収強度が大きい。これより、2280 cm^{-1} 付近の ν_2 バンドの吸収線をモニターすることにより HNCO の検出限界の測定を行った。HNCO の濃度を変化させ、信号強度とノイズ強度の比(S/N)が 3 となる濃度を検出限界として求めたところ 0.4 ppm であった。この濃度では、自動車排ガス中や生活環境中の HNCO の計測には不十分であることから、波長変調吸収分光法(WMS)による計測を試みた。WMS ではレーザーに 10 kHz ほどの高周波の正弦波で変調を印加して、ロックインアンプによって透過光の変調周波数の n 倍の成分を取り出すことにより、ノイズに埋もれた微弱な信号を高感度に検出することができる。WMS を用いた結果、検出感度は 18 ppb まで向上した。

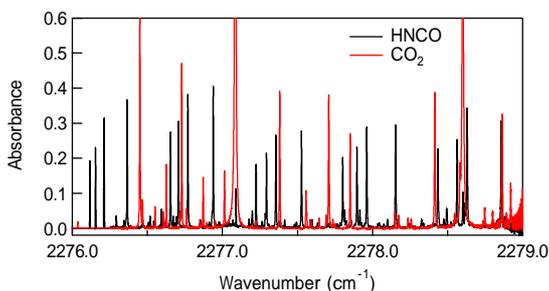


図 4 2280 cm^{-1} 付近の HNCO の赤外レーザー吸収スペクトル

(5) 赤外吸収線における HNCO の圧力広がり係数 γ_{air}^0 はこれまで報告例がない。 ν_2 バンドの 2278.02 cm^{-1} の吸収線における γ_{air}^0 を測定したところ、 $0.112 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ と見積もられた。

(6) HNCO の主要排出源の一つである自動車排ガス中の HNCO の排出実態解明を目指し、ディーゼル車の排ガス中の HNCO の計測を試みた。計測は東京都環境研究所のシャシダイナモメーター上でディーゼル車を JE-05 モードで走行させて、排気管から排ガスの一部を開発装置に導入して行った。計測結果と JE-05 モードの速度プロフィールを図 5 に示す。冷態始動 (Cold) での条件下での走行時のほうが、暖機状態 (Hot) での条件下に比べて HNCO の排出量が多いことがわかる。この理由としては、Cold においては、エンジンと後処理触媒が暖機されていないため、触媒活性温度が走行中を通して低く排ガス浄化が不十分であったことが考えられる。

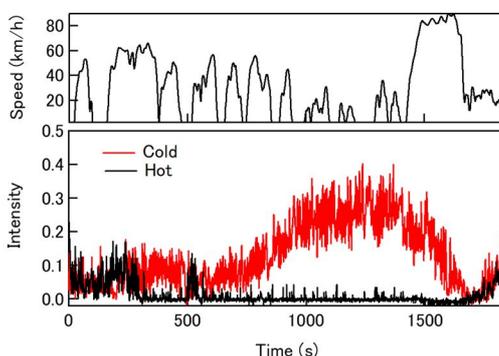


図 5 JE-05 走行モードでのディーゼル車からの HNCO の排出挙動

(7) 本研究では、赤外レーザー吸収分光技術を用いた HNCO の計測装置を開発し、HNCO の高感度計測手法を確立した。開発装置を用いることで都市の HNCO 濃度に最も寄与している自動車の排ガス中の HNCO の計測に成功した。今後、さらに検出感度を高めることにより、屋内環境における HNCO のリアルタイムでの環境動態を明らかにできると考えられる。

<引用文献>

J. M. Roberts et al., PNAS, 108, 8966-8973 (2011).

松岡正紘ら, 自動車技術会論文集, 49, 235-240 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李 珉求、戸野倉 賢一
2. 発表標題 赤外吸収分光法を用いたイソシアン酸計測法の開発
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李珉求、戸野倉賢一
2. 発表標題 赤外レーザー吸収分光法を用いたイソシアン酸計測法の開発
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李珉求
2. 発表標題 赤外レーザー吸収分光法を用いた自動車排ガス中のイソシアン酸計測
3. 学会等名 自動車技術会 2022年春季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山田 裕之 (Yamada Hiroyuki) (60419124)	東京電機大学・工学部・教授 (32657)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------