

赤外レーザー吸収分光法を用いたイソシアネート計測法の開発

2020年9月修了予定 環境システム学専攻 指導教員 戸野倉賢一教授

李珉求 (Lee Mingu) 47-186822

キーワード：イソシアネート、イソシアネート、シックハウス症候群

1. 緒言

シックハウス症候群の原因の一つであるVOC(揮発性有機化合物)に含まれているイソシアネート類は低濃度であっても人体へ害を与える急性毒性を持つ^[1]。このような有害物質であるイソシアネート類の曝露原因としてはポリウレタンが代表的である。ポリウレタンとは、ウレタン結合を含む高分子化合物の総称であり、代表的な合成方法はポリイソシアネートといわれる化合物とポリオールといわれる化合物を反応させる方法である。ポリウレタンは、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレン・ポリ塩化ビニルといった合成樹脂の一種である。ポリウレタンは、クッションや寝具等に使用される柔らかい軟質フォームから、冷蔵庫等の断熱材に使用される硬質フォーム、あるいはゴム状のものと同様多様な形態で用いられている^[1]。このような様々な形態、製品として人々に使用されているポリウレタンは、生成時、及び生成後に加熱もしくは時間経過による劣化によって大気中へイソシアネートを放出する。ポリウレタンは合成された時点から加水分解などによる劣化が発生し、高湿度下ではさらに劣化が促進される。また、空気中の窒素酸化物(NO_x)、塩分、紫外線、熱、微生物などの影響で分解が促進される。これらの劣化の影響でウレタン結合が崩れた場合、イソシアネートが大気中に放出される。

もっとも単純なイソシアネートであるイソシアネート酸 (HNCO) は、近年、人間の健康に影響を及ぼすことが指摘されており、大気中での濃度計測の重要性が指摘されている^[2]。 HNCO の発生源は、一次発生源と二次発生源に大きく分けられる。一次発生源には(1)石炭、ガソリン、ディーゼルなどの化石燃料の燃焼、(2)バイオマス燃焼、

(3) タバコの煙などがある。二次発生源としてはアミンおよびアミドが OH ラジカルと反応し、酸化された結果イソシアネートへと変化して HNCO の大気濃度増加に寄与する^[2]。

HNCO の消失プロセスとしては、(1)光化学反応、(2)乾性沈着、(3)加水分解の3つが考えられている。主要な大気からの HNCO の除去過程は、(2)、(3)の乾性沈着と水蒸気に取り込まれたのち加水分解してアンモニア (NH_3) と二酸化炭素 (CO_2) に分解される過程であり、(1)の光化学反応のメインプロセスである OH ラジカルによる酸化反応による HNCO の寿命は、数ヶ月から数十年であることから大気における主要な消失過程ではないと考えられている^[3]。

HNCO による健康影響については、1 ppb以上の HNCO への曝露により、タンパク質のカルバモイル化と呼ばれる反応を介して、人体のタンパク質の構造および機能特性を変化させることが指摘されており、心血管疾患および呼吸器疾患、白内障を引き起こす可能性があることが懸念されている^[3]。

2. 研究目的と方針

HNCO の毒性とその発生源と消失源を理解する上で、 HNCO の主要な計測方法として化学イオン化質量分析法 (CIMS) とプロトン移動反応質量分析法 (PTR-MS) が存在する。しかし、両分析法ともに、装置が高価であり、発生現場での計測に対して限界がある等の問題点がある。反応性が高い HNCO を現場でリアルタイム測定するには、現場に持ち運びが可能で高い時間分解能を有し、十分な精度と安定性を確保できる計測法の開発が重要である^[2]。

本研究では従来には無い、リアルタイムで HNCO を高感度・高精度測定可能である中赤外レーザー吸収分光装置を開発することを目的とした。目的達成のため、 HNCO

の赤外吸収のうち燃焼由来のCO₂に最も影響されにくい ν_1 帯の波長領域から最適吸収線を選択し、N-H伸縮振動準位間の遷移 ($\nu = 1 \leftarrow 0$) に相当する2.8 μm のインターバンドカスケードレーザー(DFB)を光源とした吸収分光法による計測技術の確立を目標とし、研究を行った。

3. 実験方法

図1に本研究における実験装置の概略図を示す。以下にその詳細を示す。

本研究では、光学セルを透過したレーザー光の強度を測定し、式(1)のLambert-Beer則に従いHNCOの濃度を測定する。

$$A = -\ln \frac{I_0}{I} = \sigma c l \quad (1)$$

ここで、 A は吸光度、 I_0 は光学セルを通過前のレーザー強度、 I は光学セルを通過後のレーザー強度で、 $\sigma(\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1})$ は吸収断面積、 c は対象物質の濃度($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$)、 $l(\text{cm})$ は光路長である。

HNCOは、高濃度のガス状では重合反応を起こし、HNCOの重合体であるシアヌル酸へと変化してしまうことから市販品を入手することが不可能である。それ故、シアヌル酸($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$)を加熱し、熱分解させることでガス上のHNCOを生成する方法を採用した^[5]。具体的にはシアヌル酸を290~360 $^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱分解することによりHNCOをガス状態で安定発生させた。発生したガスは窒素と酸素の混合ガスで希釈する。希釈したHNCOガスを光学セルに流通させ、DFBを用いた赤外吸収分光法で計測した。

HNCOを完全酸化させることにより

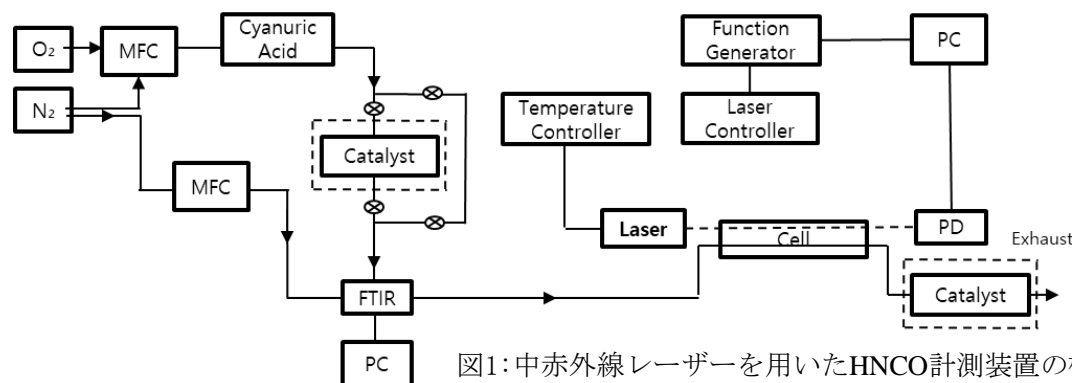


図1: 中赤外線レーザーを用いたHNCO計測装置の概略図

HNCOと同量のCO₂が生成することが報告されている^[4]ことを用い、発生させた。HNCO濃度の定量は、希釈HNCOガスをペレット状の白金触媒($\phi 2\text{--}4\text{ mm}$ 、田中貴金属製)によって完全酸化させ、CO₂濃度をフーリエ変換赤外分光装置(日本分光、FT-IR 6600)で測定することにより行った。既知濃度のCO₂の吸光度を測定することで検量線を作成し、CO₂濃度からHNCO濃度を算出した。

大気中での測定の場合、干渉物質の影響を受けることがあるため、一次発生源である燃焼排ガス中のHNCOの測定に最も適した波長を決定するために、大気圧下での吸収スペクトルを、HITRANデータベースを用いたスペクトルシミュレーションを実施した。燃焼排ガスにおける干渉物質としては、CO₂、N₂Oなどが挙げられる。それぞれの濃度を、大気濃度の400 ppmと300 ppbに設定した。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 ν_2 バンドとN-H結合の伸縮振動に帰属される3500~3600 cm^{-1} の ν_1 バンドの強い吸収がある。2200~2300 cm^{-1} の ν_2 バンドの吸収は、燃焼時に最も影響を及ぼすと予想されるCO₂の吸収による干渉が見られる。特に、HNCOの発生過程は、上述したように燃焼による過程が多いため、CO₂の干渉影響を抑えることが重要である。FT-IRより、N-H結合の伸縮振動に帰属される3500~3600 cm^{-1} の ν_1 バンドの吸収が干渉物質の影響を受けにくく、最もHNCOの測定に適していることが確認できた。ゆえに、本研究では3533 cm^{-1} 付近の赤外光を発振可能なDFBを用いた場合のHNCOの最適波長

を決定することとした。また、HNCO濃度を特定することにより、これまで報告されていない 3533.9 cm^{-1} 付近のHNCOの赤外吸収線の吸収断面積を求めた。

4. 実験結果

① HNCOの安定発生法

HNCOの発生を確認するためにFT-IRを用いて計測を行った。シアヌル酸を加熱した結果、およそ 300°C 以上で図2に示すように $2200\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ 付近および $3500\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 領域に、HNCOに帰属される吸収が観測されたことから、HNCOが発生していることが確認された。また、この結果から以降の実験においてシアヌル酸の加熱温度を 350°C と決定した。

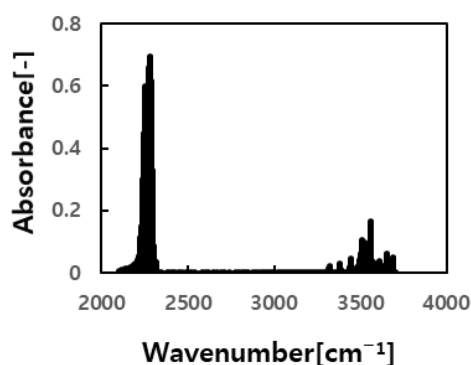


図2 HNCOの赤外吸収スペクトル

② イソシアン酸の濃度算出

ペレット状の白金触媒を用いてHNCOの酸化により CO_2 が生成されるかの確認をHNCO及び CO_2 の赤外吸収スペクトルをFT-IRを用いて測定することにより行った。図3(a)は、触媒にHNCOを流通させない場合の赤外吸収スペクトルであり、図3(b)は、 500°C に加熱した触媒にHNCOを流通した場合の赤外吸収スペクトルである。

500°C 以上に加熱された白金触媒を通すことによりHNCOの吸収強度が減少し、 CO_2 の吸収強度が上昇していることから、HNCOが白金触媒上で酸化されて CO_2 が生成したことが確認された。

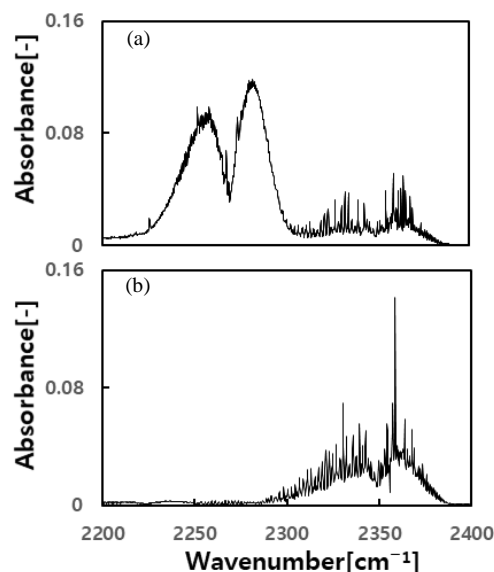


図3 (a)HNCOと(b) CO_2 のIRスペクトル

CO_2 の吸光度を測定することにより検量線を作成し、上記の条件において、HNCOを白金触媒で CO_2 に酸化することで、図4に示すように 450 ppm までのHNCOを定量できることを確認した。

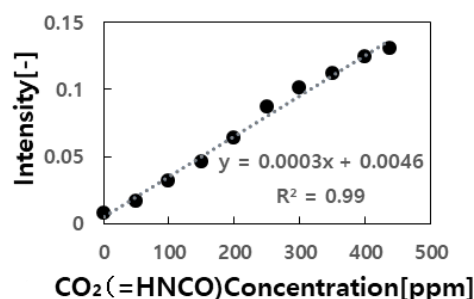


図4HNCO濃度と CO_2 の吸光度の積分面積値

③ イソシアン酸の赤外吸収線測定

$2.8\text{ }\mu\text{m}$ のDFBを光源として、 $3531\sim 3535\text{ cm}^{-1}$ のHNCOの吸収のうち、 3533.9 cm^{-1} 付近の吸収が、燃焼由来の干渉物質である CO 、 CO_2 、 N_2O の吸収に一番影響されにくいため、最適波長として選択した。

最適波長として選択した 3533.9 cm^{-1} 付近の吸収スペクトルを、赤外吸収分光法を用いて測定した結果を図5に示す。その際、三角波によって 3 Hz で $\pm 800\text{ mV}$ 電流を印可することで波長を掃引し、30秒積算してス

ペクトルを得た。

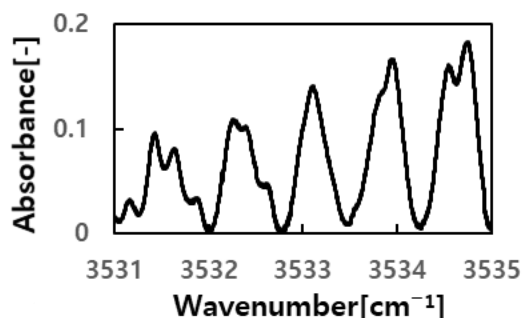


図5 HNCOの直接吸収スペクトル

5. 考察

最も干渉物質の影響が小さい3533.9 cm⁻¹の吸収について、HNCOの吸収断面積の算出を行った。3533 cm⁻¹付近の吸収断面積は、 $(1.0 \pm 0.2 \times 10^{-17}) \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ と算出された。吸収分光法ではレーザーパワーや検出器の感度のゆらぎなどにより、得られたシグナル値が濃度に対して線形性を持たない場合がある。ゆえに、直接吸収分光法で得られるHNCOの吸光度値が濃度に対する線形性をもつことの確認を行った。

HNCOの濃度算出によって得た濃度値とレーザーによって得られた吸光度との関係を図6に示す。算出したHNCOの濃度は得られた吸光度に対して線形を保っていることが確認できた。S/N=2を検出限界としたときの本実験での検出限界は、2.5 ppmであった。これは自動車排気における推計HNCO濃度(約300 ppm)^[5]よりも低く、一次排出源によるHNCO排出測定が十分可能な装置の作成に成功したといえる。

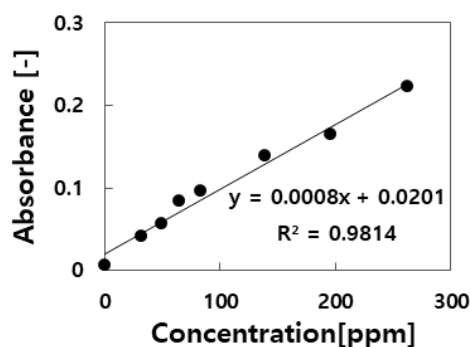


図6 HNCO濃度と吸光度の関係

6. まとめと展望

本研究では中赤外領域の波長から2.8 μmのDFBを光源にして、吸収分光法を用いたHNCO計測手法を確立した。S/N=2での検出限界は2.5 ppmであり、一次排出源からのHNCO排出の測定に十分な感度が得られた。

一方で、HNCOは ppb単位の曝露で人体へ影響を与えるため、大気濃度の連続測定を行うにはより高感度な測定を行う必要がある。そのための手法の一つとして多重反射セルによる計測が挙げられる。仮に光路長を30 mに伸ばした場合、検出限界は約42 ppbに向上させられると期待される。また、本研究では、HNCOの1次発生源での燃焼によるCO₂に最も影響されないν₁バンドを選択したが、日常生活での環境では大気中のCO₂の濃度は約430 ppmである。ゆえに、日常生活でのCO₂のスペクトル干渉は低いいため、ν₂バンドを選択することで感度を上げることが可能になる。仮にν₂バンドを選択した場合、ν₁バンドよりスペクトル強度が約4倍上昇すると考えられるため、マルチパスの光路長を利用した場合、検出限界は約10 ppbまで向上すると期待される。

これらの手法を導入してより高感度な分析装置を開発することで、今回確立した手法は未だに研究が十分になされていないHNCO曝露と健康への影響を関連付ける分野への今後の応用が期待できる。

7. 参考文献

- [1] ウレタン原料工業会
<http://www.urethane-jp.org/manual/doc/anzentebiki>
- [2] M. D. Leslie et al., Environ. Sci.: Processes Impacts, 21, 793–808, 2019.
- [3] J. M. Roberts et al., PNAS, 108, 8966–8973, 2011.
- [4] 松岡正紘ら, 自動車技術会論文集, 49, 235–240, 2018.
- [5] R. Suarez-Bertoa, C. Astorga et al., Transportation Research Part D, 49, 259–270, 2016