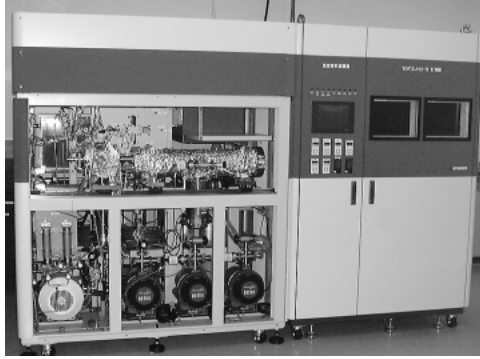


微量有機塩素化合物の超高感度高速モニタリング技術

Ultra-Sensitive, High-Speed Monitoring Technology for Trace-Level Toxic Halogenated-Hydrocarbon Compounds

栗林志頭真 団野実 山越英男
坂井智嗣 鶴我薫典



焼却炉排ガス等の極微量有害物質モニタリング用として開発中の、真空紫外光源、イオントラップ、飛行時間型質量分析計を組み合わせた独自の高速分析技術をさらに改善し、高感度化と実プラントへの適合性向上を図った。トラップ内での選択的蓄積と妨害成分分離などにより、ダイオキシン前駆体のトリクロロベンゼンT3CB（ガス状）を20秒で80 ng/m³N、ダイオキシン類の5塩化ジベンゾフランP5CDF（溶媒中）を16分で1 pgと、従来以上に高速・高感度な分析を可能とするとともに、実ガス中の不純物の影響を低減した。また、真空紫外光照射窓のクリーニング技術により、長寿命化を図った。

1. はじめに

当社には機械性能と環境性能の両立が必要な製品が多いが、近年とみに後者の向上が求められている。特にダイオキシン（以下DXN）類や温室効果ガス等の排出は環境負荷が大きいので、その低減と計測・監視が課題となっている。このような社会的ニーズにこたえるため、当社では燃焼制御や排ガス処理の高度化を進める一方、高感度モニタリング技術を重要テーマとして位置づけ、応用物理、化学などの先進技術を用いた各種計測法の開発に注力している。

例えば、ppt (10⁻¹²) ~ ppb (10⁻⁹) レベルの有害物質モニタリング法として、環境ホルモン類の一種であるポリ塩化ビフェニール (PCB) の無害化処理プラントを対象としたレーザーイオン化質量分析法を開発し、排ガス中や作業環境中のPCB濃度が安全基準値以下であることを確認するための超高感度排ガスモニタを実用化済みである⁽¹⁾。

また、ppm (10⁻⁶) レベルのCO, CO₂, NOx等の空間分布をリアルタイム計測できる波長可変半導体レーザー分光技術を開発し、コンパクトで保守性の良い高精度ガスモニタリング技術として焼却炉の炉内や大気中広域モニタリングへの適用を進めている⁽²⁾。

本報告では、焼却炉からの微量有機塩素化合物の排出低減のために、排ガス中のDXN類とDXN生成の反応物質であるDXN前駆体の高速モニタリングを目的として開発中の、真空紫外 (以下VUV) 光イオン化質量分析法の技術的詳細を報告する。本技術の特長は、ppt ~ ppbレベルの、多様な計測対象のモニタリングに適用できることである。なお、本技術のフィールドテスト状況は既報⁽³⁾をご参照いただきたい。

2. 計測原理と高性能化

装置構成を図1に示す。開発した分析法は、排ガス中

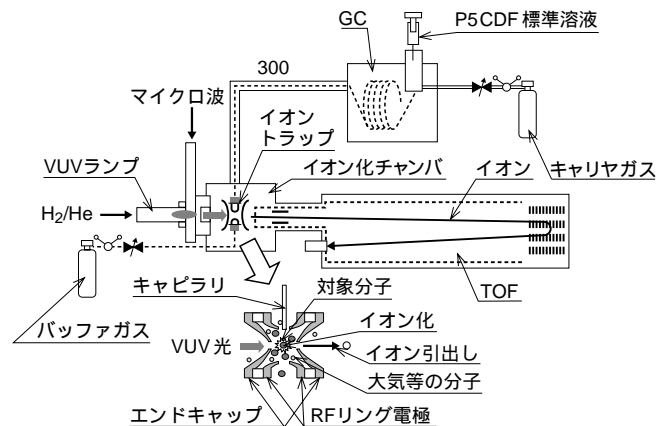


図1 微量有機塩素化合物リアルタイム計測装置 真空紫外光ランプ、イオントラップ、TOFからなる。P5CDF計測時のGC装着時を示す。T3CB計測時にはGCは用いない。

に含まれる対象分子のVUV光によるイオン化、イオントラップでの対象イオンの蓄積、対象イオンの飛行時間型質量分析計 (以下TOF: Time of flight mass spectrometry) による同定、からなる当社独自技術である。基本原理は既報⁽⁴⁾のとおりであるが、今回のイオン蓄積において選択的蓄積と妨害分子分離を付加することで、感度の向上と、妨害分子の多い実ガスへの適用性を高めた。

2.1 VUVイオン化

VUV光は通常の紫外光よりも波長が短く光子エネルギーが大きいため、対象分子を1つの光子で直接イオン化でき効率が良い。また、プロセスがシンプルなので、共存分子などのイオン化効率への影響が少ない。これらの特長は、レーザーや大気圧化学イオン化法などほかのイオン化法が、多塩素分子のイオン化効率低下や大気中の酸素比率などのイオン化効率への影響などの課題を持つことと対照的である。

さらに、今回用いている水素プラズマからのLyman光

(波長 121.6 nm, 光子エネルギー 10.1 eV) は, DXN 類や前駆体のイオン化ポテンシャル 8.5 ~ 10 eV 程度よりわずかに大きい程度であり, 解離を起こすことなく効率よくイオン化できる. このように VUV 光は優れたイオン化源であるが, 次の課題のため, これまで高感度分析で実用化されることは無かった.

- (1) 一度に多量の光量を出すことが難しく, 単位時間当たりのイオン発生量が少ない.
- (2) イオン化の選択性が低いため, 実ガスなどで対象分子と質量数が同じ分子 (以下, 妨害分子と称す) が存在すると, 区別することができず計測精度が低下する.
- (3) 窓材の劣化が速く, 長寿命化が難しい.

本技術は, (1) について, 連続発光ランプで連続的にイオン化し, トラップで蓄積することにより, 十分なイオン量を得た点が第一の特長である.

2.2 イオントラップでの選択的蓄積とフラグメント化

上記 (2) の課題は以下のように解決した. 図 2 にタイミングチャートを示す. 以下, T3CB を例として説明する. VUV ランプでイオン化を続けながらトラップで蓄積する際に, トラップに選択信号を加えることで T3CB の質量を持つイオンのみを蓄積し, その他の質量数のイオンを排除する (選択的蓄積)⁶⁾. 選択信号とは, 残したい T3CB の固有振動数 (T3CB の質量数と RF リング電極に印加しているトラップ周波数 [例えば 1 MHz] で決まる) を含まない連続周波数スペクトルの逆フーリエ変換波形である. 選択的蓄積をしない場合の質量スペクトルを図 3 (a) に, 選択的蓄積をした場合を図 3 (b) に示す. 後者では T3CB の同位体である質量数 180, 182, 184 のイオンを選択的に蓄積できている.

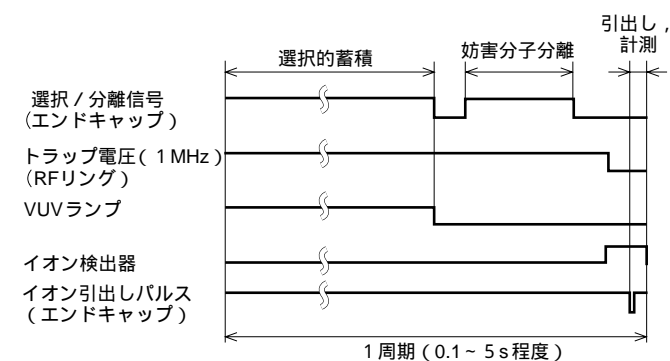


図 2 計測装置のタイミングチャート ランプ, イオントラップ, TOF の各部の動作を示す.

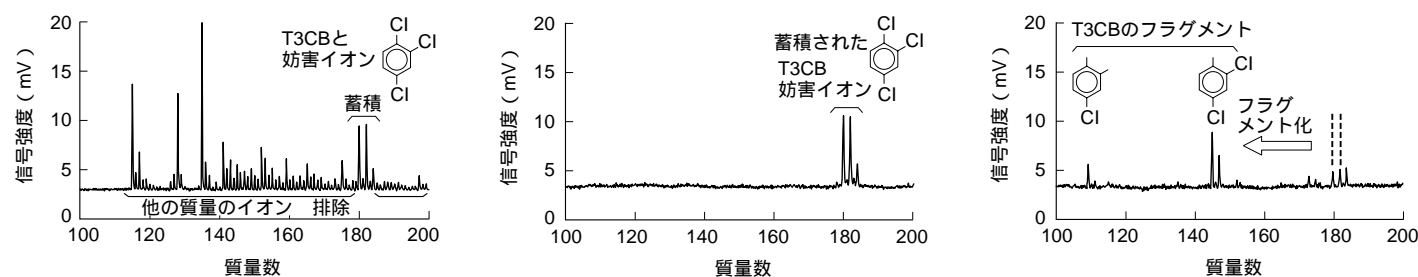


図 3 T3CB の質量スペクトル 質量数 180, 182, 184 を選択的に蓄積し, フラグメント化することにより妨害分子との分離を行う.

次に, 選択的に蓄積された T3CB と, 同じ質量数を持つ妨害分子の分離を行う. ここでは前記固有振動数のみの波形をエンドキャップに印加, T3CB に強い振幅を与え, 雰囲気ガスと衝突させることでフラグメントに解離させる (以下, フラグメント化と呼ぶ). 図 3 (c) に示すように, T3CB は Cl を 1 つ失った質量数 145, 147 と, Cl 2 つと H 1 つを失った 109 に解離する. 一方, 妨害分子 (直鎖炭化水素などと推測される) はほぼランダムに解離するため, T3CB と分離できる. このようにして分離した T3CB を TOF に引き込んで検出することにより, 妨害分子に影響されない高感度な分析が可能となった.

2.3 VUV 窓の長寿命化

VUV ランプとイオン化室を区切るために VUV 用の窓を用いている. 従来, この窓材 (MgF_2) は短寿命だったが, 筆者らは以下の原因を特定し, 対策した.

イオン化チャンバ内の炭化水素

チャンバ中のガスにごく微量含まれる炭化水素が, VUV 光の光化学作用により窓のチャンバ側表面にカーボンとして付着していることが分かった. さらに, VUV 照射時にチャンバ側に酸素あるいは水蒸気が存在するとカーボンが除去されることを見いだしたので, 運転中あるいはメンテ運転として窓部に向けてこれらのガスを供給し, クリーニングを行うようにした.

MgF_2 のカラーセンタ生成による劣化

VUV ランプから発生する各種波長の光により, 波長 121.6 nm の光を吸収するカラーセンタが窓のランプ側の表面付近に生成することが分かった. 窓の温度を下げることで生成速度が下がることが分かったので, 窓付近の温度を下げる対策を行った.

以上に加え, 大気開放なしに 8 個の窓を順次使用できる構造とすることで, 6 ヶ月程度連続して高感度を維持できる設計とした.

3. 装置構成

図 1 に装置構成を示す. キャピラリーカラムから計測対象ガスをトラップ内に導入する. DXN 類や DXN 前駆体は壁に付着しやすい上, 濃度が非常に低いため, 付着によるロスや時間遅れを防ぐ目的でサンプリング配管やキャピラリーカラムを 100 ~ 300 °C の高温にした. また, イオン化チャンバも 200 °C に保った.

トラップには四重極型を用いた。トラップ内に導入された対象分子に、ランプからのVUV光を照射してイオン化する。その際のイオン化量はトラップ内の圧力が高いほど多いが、圧力が高すぎると絶縁破壊が発生する。検討の結果、イオン化チャンバ内圧は 10^{-2} Pa とした。

選択的蓄積のために印加する選択信号は、コンピュータ内蔵の任意波形ボードで発生し、アンプで増幅、フィルタ（引出し電圧の逆流を防止）を介してトラップに印加する。選択信号の一周期は例えば 3 ms 程度であるので、0.1~数秒程度の蓄積時間の間、繰り返して印加する。一方、フラグメント化は、同じ系統から前記固有振動数を与えた。

フラグメント化したイオンを図2に示すタイミングでTOF側に引き出して質量分析し、対象分子由来のフラグメントの総和から対象分子濃度を算出する。一連の処理を複数回、例えば20秒間連続して行い、その間の積算値を計測値とした。

装置の高感度化のため、トラップに印加する高周波の周波数と電圧、選択信号及びフラグメント化信号のスペクトル波形（除去する質量数の範囲、選択する質量数の範囲、振幅分布など）、トラップ（蓄積）時間、各プロセスの時間、イオン引き出し電圧、TOFの加速電圧、計測に含めるフラグメントの選択、などの適正化を行った。

さらに、トラップ時間中のみVUVランプを点灯することで、感度を向上させた。これは、フラグメント化中に生成されるイオンはノイズとなる、VUV光がTOF側に漏れて検出器に入射するとノイズになる、の2つを防止するためである。

なお、今回の計測対象のうちP5CDFは、溶媒に溶けた状態であるため、図1に示すようにガスクロマトグラフィー（以下GC）を付加し、溶媒からP5CDFを分離、濃縮することで感度向上を図った。また、選択的蓄積、フラグメント化の高効率化のため、バッファガス（ N_2 3×10^{-3} Pa）をトラップに導入した。

4. 実験結果と考察

4.1 T3CB計測

焼却炉の燃焼状態をリアルタイムで確認するため、まず

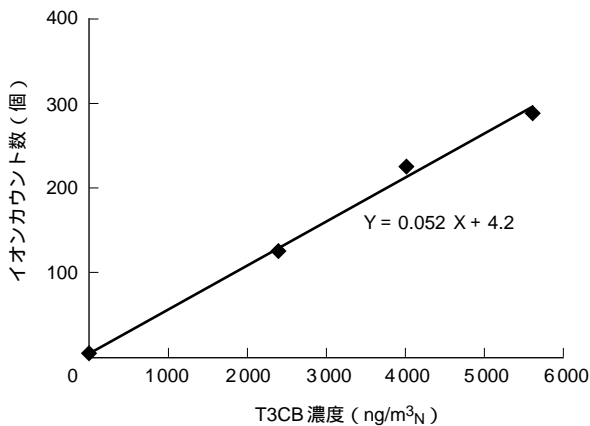


図4 T3CBの標準ガスによる検量線 広い範囲にわたり直線性が得られている。

DXN前駆体であるT3CBに着目した。T3CBは燃焼炉出口での濃度が比較的高く、DXN類の生成量との相関が良いとされている。

まず、装置校正を行った。サンプルガスはT3CB 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ の標準ガスをさらに窒素で希釈した。図4に検量線を示す。最小二乗近似直線のY切片42個(ノイズ成分)と傾き0.052(個/($\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$))から検出下限は80 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ (=10 ppt)とした。そのときのカウント数は84個であり、ノイズ成分より十分大きい。トラップ時間が長い方がカウント数は大きいが、長すぎると高濃度時にイオンの蓄積量が飽和してしまう。適正化の結果、0.3sとした。積算時間は20sである。

次にゴミ焼却炉の炉出口の実排ガスに本装置を適用した⁽³⁾。ここでは、集じん器などの後処理装置より上流であるため、炉内の燃焼状態を直接測定できる。サンプリングしたガスから灰などの固形物を除去し、200 程度に急冷したガスを装置に導入した。図5にそのフラグメントスペクトルを示す。実線の矢印で示す標準ガスと同じフラグメントのほかに、点線で示すフラグメントもT3CB起源と考えられる。これらの生成過程は不明だが、実排ガス中に含まれる水蒸気が作用したと考えられる。これは、標準ガス中にH₂Oを供給することなどで確かめた。これらのフラグメントも考慮して濃度を算出した。なお、その他の質量数にあるフラグメントはT3CB以外の妨害分子が起源と考えられる。

図6に計測されたT3CB濃度の経時変化を示す。CO濃度も合わせて表示しているが、CO濃度が高い時にT3CBも追

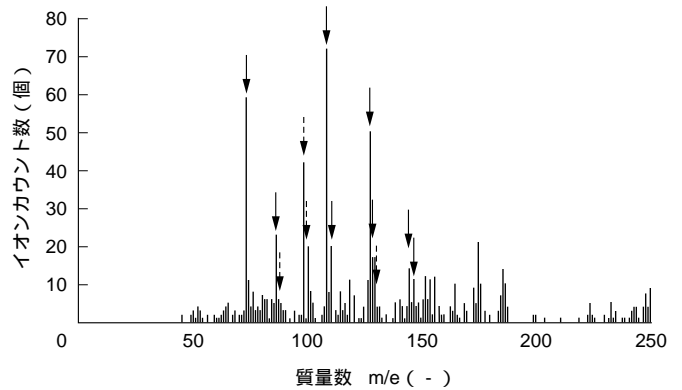


図5 実排ガスでのT3CBフラグメントの質量スペクトル 標準ガスで得られたフラグメント（実線の矢印）に加え、新たなフラグメント（点線の矢印）が生じた。

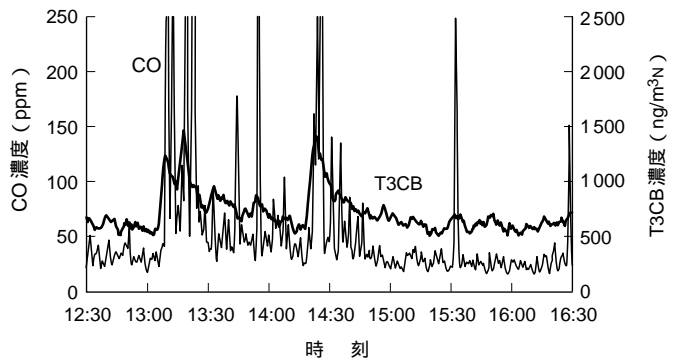


図6 焼却炉の炉出口のT3CB濃度の経時変化 COにT3CBも追従しており、経時変化が測定できていることが分かる。

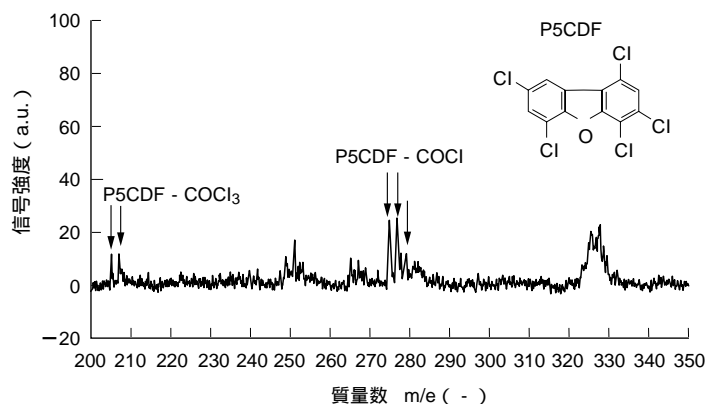


図7 P5CDFのフラグメント化後のスペクトル GCによるP5CDFのスペクトル。計測値は、フラグメントの和を時間積分して算出する。

従って増加しているの、本装置により炉内の燃焼状態をモニタリングできていることが分かる。COが低濃度の領域ではCO濃度はDXN類発生の指標にならず、T3CB等のDXN前駆体の相関が良いとされており、この領域での本装置の活用が期待される。

4.2 P5CDF計測

焼却炉排ガス中のDXN類排出量の指標となる物質として、DXN類の一種であるP5CDFに着目し計測対象とした。当社では、このP5CDFがDXN類の中でも比較的濃度が高く、総DXN類の等価毒性係数との相関が高いことを確認している⁽³⁾。

まず市販の標準溶液を用いて装置の検出感度を校正した。図7にフラグメント化後の質量スペクトルを示す。質量数275, 277, 279はP5CDFからC, O, Clが、質量数205, 207はC, O, 3Clが取れたフラグメントであることが他の報告で分かっている。それ以外のフラグメントの起源は、キャピラリーから溶出した液層成分と考えられる。図8に0~30pgのP5CDFを含む溶液での検量線を示す。最小二乗近似直線のY切片35個(ノイズ成分)と傾き47(個/pg)から、検出下限は1pgとした。1pgでのカウント数は82個であり、ノイズ成分より十分大きい。所要時間はGCの時間を含み16分。トラップ時間はT3CBの場合と同様に適正化し、0.1sとした。

次に本装置を焼却炉のバグフィルタ(集じん器)下流側に設置し、最終的に大気へ排出されるガス中のP5CDFのモニタリングに適用した。ここでの濃度は0.1ng/m³N以下と非常に低いため、本装置で直接計測することができない。そこで、自動濃縮装置で溶媒に濃縮後、本装置に導入する。濃縮動作には2~6時間を要する。詳細は既報のとおりであり⁽³⁾、本装置によるモニタリングに実用性があることが確認された。

5.まとめ

ゴミ焼却炉の燃焼状態及び微量有機塩素化合物排出量のモニタリングのための真空紫外光イオン化イオントラップ質量分析法を開発し、T3CB(標準ガス)で80ng/m³N(20秒)、P5CDF(標準溶液)で1pg(16分)を達成した。妨害分子

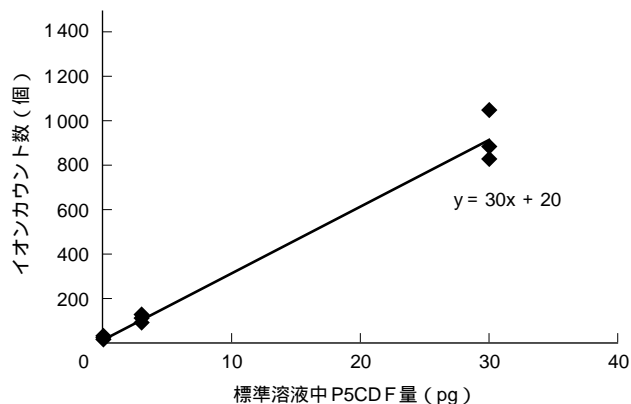


図8 P5CDFの検量線 広い範囲の直線性が得られている。

除去、長寿命化技術により、実プラントへの適合性を高めた。今後、本技術をゴミ焼却炉の高性能化に役立てていく予定である。

また、当社の保有するこれらの計測技術は、各種プラントの環境性能向上だけでなく、大気や土壌などの汚染測定、材料・プロセスの開発、あるいは、犯罪・テロ対策など、各種の領域に応用可能なので、今後幅広く活用していきたいと考えている。

参考文献

- (1) 土橋ほか、リアルタイムガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)、三菱重工技報 Vol.40 No.5(2003)p.286
- (2) 牟田ほか、近赤外半導体レーザを用いた高感度ガス分析技術、三菱重工技報 Vol.38 No.5(2001)p.258
- (3) 岡田ほか、5塩素ジベンゾフランと前駆体トリクロロベンゼンのオンライン計測モニタリング装置、三菱重工技報 Vol.40 No.5(2003)p.290
- (4) 栗林ほか、極微量有機塩素化合物のリアルタイム計測技術、三菱重工技報 Vol.38 No.5(2001)p.262
- (5) He, L. et al., Development of a Capillary High-performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry System using SWIFT Technology in an Ion Trap/Reflection Time-of-flight Mass Spectrometer, Rap. Comm. in Mass Spectrometry, 11(1997)p.11



栗林志頭真
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ長



団野実
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ
主席



山越英男
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ
首席工博



坂井智嗣
技術本部
先進技術研究センター
—
応用物理グループ



鶴我薫典
技術本部
横浜研究所
熱・化学研究室