

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 栗林志頭真

本論文は、「ダイオキシン前駆体のリアルタイムオンライン計測技術の研究とダイオキシン類直接計測への応用」と題し、ごみ焼却炉燃焼排ガス中の有害物質であるダイオキシン類およびその前駆体を短時間でオンライン検出する高感度で実用的な計測装置を開発する目的で、真空紫外 1 光子イオン化法を行うマイクロ波励起真空紫外光ランプと、目的イオンを選択的に蓄積するイオントラップ及び飛行時間型質量分析器とで構成される分析装置に関する開発研究の成果をまとめたもので、5 章からなっている。

第 1 章は序論で、ごみ焼却炉のダイオキシン類の大気排出量を抑制するには、燃焼炉内のダイオキシン類濃度の指標として、従来の CO モニターに替えて、より近い濃度のダイオキシン前駆体をリアルタイムに計測することが必要であることを指摘している。ダイオキシン類の濃度は極めて微量なためリアルタイムに直接計測することは難しい。そのためダイオキシン類濃度と相関がよく、ダイオキシン類よりも 3 桁程度高濃度なトリクロロベンゼン(TCB)を指標としたと説明している。その上で、ごみ焼却プラントで実用化するには、堅牢でかつ高感度なリアルタイムオンライン計測装置の開発が必要で、本研究の主目的であるとしている。また、既往の研究をまとめた上で、開発する計測装置としては、真空紫外 1 光子イオン化方式(VUV Single Photon Ionization)が有力であるとしている。

第 2 章では本研究で試作した真空紫外光イオン化イオントラップ付飛行時間型質量分析装置(VUV-SPI-IT-TOFMS)の詳細が述べられている。塩素数が多いダイオキシン類および前駆体を効率よくイオン化できる 1 光子イオン化法の光源として、水素の Lyman 線(10.2eV)を発光する堅牢で実用的なマイクロ波励起真空紫外光ランプを選定している。従来長時間の連続使用が難しかった真空紫外光透過窓(MgF<sub>2</sub>レンズ)の劣化を防ぐため、OHラジカルによるクリーニング法を開発して長寿命化を実現している。また、高感度化のために四重極型イオントラップ(Quadrupole IT)を採用し、イオントラップ内での目的分子の選択的蓄積法として、notched SWIFT法による目的イオンと違う質量をもつイオンの消滅条件と、中性分子との頻繁な衝突を誘起してフラグメント化をすすめる。同質量の夾雑物イオンとの分離を行うtickle法の条件を実験的に把握している。なお、イオントラップで選択的蓄積されたイオンは高分解能なReflectron

型飛行時間型質量分析器(TOFMS)で検出される構成としている。これらの結果から、夾雑物の多い実排ガス計測においても高感度に分析できる目処を得たとしている。

第3章では、第2章で試作したVUV-SPI-IT-TOFMS装置を用いて、ダイオキシン前駆体(TCB)計測時の最小検知感度と、実際のごみ焼却炉での実排ガス計測の試験結果について述べている。TCBの標準ガスを用いて検量線を作成し、最小検知感度として10pptv(18秒間)を得ている。また実排ガス計測では、標準ガスでは見られなかった新しいフラグメントの発生を観察している。これらの新たに生じたフラグメントは、排ガス中に存在する10-20%のH<sub>2</sub>Oの影響で標準ガスにより得られるフラグメントから派生したものであることを実験的に示している。これにより、実排ガスでも計測感度の低下がなく使用できる計測技術を確立したと結論付けている。また、本装置は、実用中のごみ焼却炉で引き続き行った7ヶ月に及ぶ長時間フィールド試験で耐久性、実用性等を検証できたとしている。なおこの結果は、公表されている他のオンラインリアルタイム計測結果と比較すると、実用性、感度の高さの点で世界最高レベルである。

第4章では、第3章で性能を確認した本装置をダイオキシン類の直接計測に適用した研究結果が述べられている。ダイオキシン類は16の同族体から成っていて全てを計測するには長時間かかるので、ダイオキシン毒性等量との相関が高い同族体に的を絞ったと説明している。試作した計測システムは自動濃縮システムおよびガスクロ装置と本装置との組み合わせで構成されており、標準試料により検量線を作成して最小検知感度を求め、1pgであるとしている。本システムを実用中のごみ焼却炉で試験し、検出間隔が2~6時間で連続的に高感度なオンライン検出ができることを確認している。また、引き続き行った7ヶ月に及ぶ長時間フィールド試験で耐久性、実用性等を検証できたとしている。

第5章は研究の総括であり、試作及び試験により得られた知見と未解決の問題点を整理し、今後の展望について述べている。ごみ焼却炉燃焼過程でのダイオキシン前駆体発生をリアルタイムでオンライン計測し、最適な燃焼条件を把握することによりダイオキシン類生成の抑制に結びつけることが重要であるとしている。また、ごみ焼却炉から排出されるダイオキシン類の量を常時観測するにはシステムの更なる短時間化が重要であるとしている。

以上要するに、本論文はごみ焼却炉等の夾雑物の多い系での極微量の有害物質の計測方法に関して、従来法を凌駕する実用的で高感度な計測技術を加えるものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。