

# APCI/ITMS による環境有害物質のリアルタイム 計測システムに関する研究

山田 益義

## 1 緒言

近年、ダイオキシン、環境ホルモンなどの環境有害物質が全世界的な問題となり、消滅・削減が図られている。発生源から有害物質が漏洩していないかを常時モニタリングすることは効果的な排出管理に繋がり、特にごみ焼却場からのダイオキシン、ポリ塩化ビフェニル(PCB)処理施設からのPCBなどを短時間で測定する計測システムを待ち望む声大きい<sup>(1)</sup>。数分程度の短時間で常時オンサイト計測することにより、異常な漏洩を迅速に検知でき、プラントの停止など適切な対応を取ることが可能になる。一方、こうしたガス中の環境有害物質の従来の公定分析手法では、複雑な前処理により夾雑物を除去した上で、ガスクロマトグラフ/質量分析法を用いるもの(JIS K0311)で、試料採取から分析まで数日～数週間かかり、分析費用も¥数万～数十万かかるのが現状である。環境分析を目的としたオンサイト分析技術としては、レーザーイオン化/飛行時間型質量分析計(REMPI/TOFMS)<sup>(2,3)</sup>や、オンラインGC<sup>(4)</sup>などがある。また、半導体プロセスで用いる高純度ガス中の不純物測定を目的としたオンサイト分析技術として、大気圧イオン化/四重極型質量分析計(API/QMS)<sup>(5)</sup>がある。本論文は、環境中の有害物質(ダイオキシン前駆体やPCB)を迅速かつ現場で連続に測定することを目的とした、大気圧化学イオン化/イオントラップ型質量分析による計測システムに関する研究成果を纏めるものである。本手法は、上記の他のオンサイト分析手法と比較して、構成がシンプルで安定性が高い特徴がある。

## 2 装置構成

公定分析で用いるガスクロマトグラフ(GC)は、分離に時間がかかり、頻繁なメンテナンスも必要なため、適用が困難である。本研究では、GC分離なしで、試料ガスを直接イオン源に導入する構成を採用した<sup>(6)</sup>。ごみ焼却排ガス中のトリクロロフェノール(TCP)の測定の場合、負のコロナ放電によりガス中の酸素分子がイオン化され、その酸素イオンとTCP分子の間でイオン-分子反応を起こすことによりTCPイオンが生じる<sup>(7)</sup>。装置の概要を図1に示す。GC分離を用いない連続的なイオン化は、半導体プロセスで用いるAPI/QMSで実績があるが、夾雑物が非常に多い環境計測に

適用するには、NOラジカルによる感度低下、ガス中夾雑物による定量性悪化、および放電不安定化に対する改善が必要であった。本研究では、まず大気圧化学イオン化部においてNOラジカルの流れる方向とイオンが流れる方向を逆向きにする事で、NOラジカルによる阻害反応を抑制できることを、実験的・理論的に明らかにした上で、NOラジカルの拡散線速度の10倍以上の試料ガス線速度を保つことで、測定対象のイオンを高感度に測定できることがわかった。次に、同時にイオン源に導入される夾雑物濃度により測定対象物の感度が変動し定量性が悪化する課題に対して、夾雑物と測定対象物との競合反応モデルにより解析した結果が実験結果とほぼ合致することを確認した上で、一定濃度で  $^{13}\text{C}$  置換同位体を内部標準試料として添加する方法により、リアルタイムで濃度補正して定量精度を向上させた。また、放電不安定化に対しては、原因が放電針先に堆積した付着物が原因であることを確認し、針先に付着物が堆積した状態でも放電が安定になる条件を実験的に明らかにし、放電距離と針先曲率半径の比が大きいほど放電は安定しやすく、感度は低下するというトレードオフの関係にあるという知見が得られた。以上の対策の結果、実排ガス測定時にサブ ppb レベルの高感度で2ヶ月間以上の現場での連続測定が可能になった。

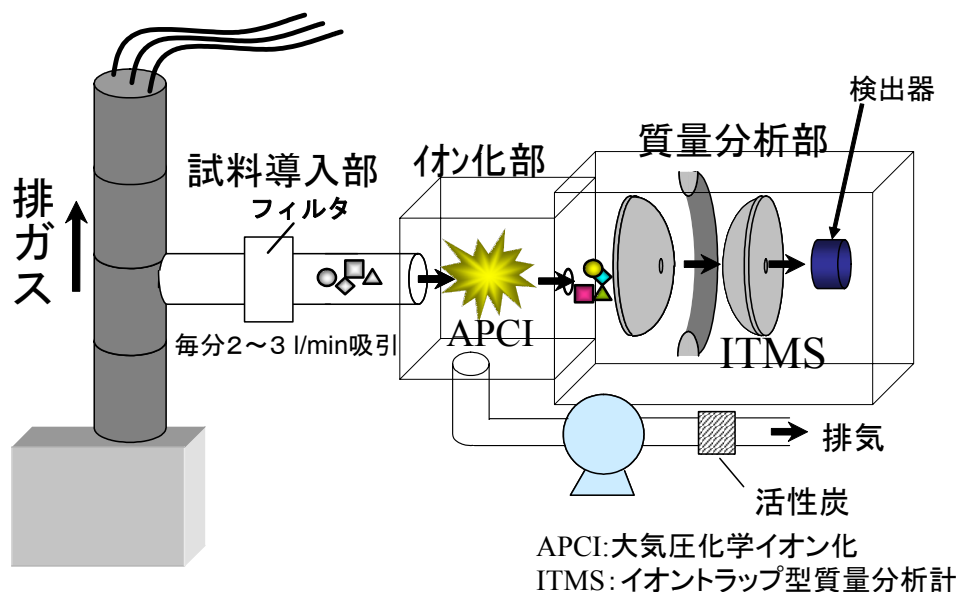


図 オンサイトリアルタイム計測システムの構成

### 3 実ガス適用結果

#### 3.1 ごみ焼却排ガス中ダイオキシン前駆体の測定

TCPは、縮合反応によりダイオキシン類を生成することから、ダイオキシン前駆体として知られて

おり、ダイオキシンとの濃度相関も高い<sup>(8,9)</sup>。ごみ焼却排ガス中のTCPをオンサイトで1分間隔で連続測定した結果、ごみ焼却プロセスの変動に応じたTCP濃度変化が検知され、ごみ質の違いに起因して平日と休日でTCP濃度レベルが異なることを、初めて検知した。一方、従来の燃焼制御の指標である一酸化炭素濃度は、こうした変化は観察されず、TCPを指標に燃焼制御を行った方が、ダイオキシン排出の低減にはより有効であろうということが示唆される。また、別の焼却炉において、ダイオキシン削減のための完全燃焼促進触媒の投与量を増加させるとともに、TCP濃度が減少することを検証し、時々刻々の完全燃焼促進型触媒の投入量を最適化した場合には、最適化を行わない場合に比べ、使用量を約20%程度節減できる見通しを得た<sup>(10)</sup>。これによって、ごみ焼却炉のダイオキシン排出量の安定的な低減と大幅な維持管理費の削減が可能となる。

### 3.2 PCB処理プラントからのガス中PCBの測定

2001年施行された「PCB(ポリ塩化ビフェニル)特別措置法」により、これまで保管されてきたPCB廃棄物の処理が全国で進んでいる。周辺環境保全と安全管理を目的として、処理プラントからの排ガスおよび作業環境中のPCB濃度の連続測定を行った。正のイオン化を用いるPCBの分析で、主な夾雑成分は水分であり、水分濃度の増加とともにPCB感度が減少する。水分濃度変動に対する挙動が近いTCPを内部標準試料として添加し、乾燥空気により水分濃度を低減させる方法により定量精度を向上させた。その結果、公定法であるGC/MSで分析した定量結果との相関係数が0.96~0.99と良好な一致を見た。処理プラントからの実排ガス測定では、真空加熱プロセス時に処理したPCB廃棄物由来の4、5、6塩素化PCBが過渡的に揮発し排気される挙動を初めて確認した<sup>(11)</sup>。

## 4 結言

大気圧化学イオン化/イオントラップ型質量分析計による環境有害物質のリアルタイム計測システムに関する上記研究により、下記の知見を得た。

- ・負の大気圧化学イオン化で、針先に向かって試料ガスを流す逆流二段イオン源で、無次元速度  $V_s/V_k > 10$  となるように逆流量を設定することにより、NO\*ラジカルの影響を抑え、高感度化できる。

- ・コロナ放電の放電距離と先端曲率半径の比をとった無次元量  $l/\rho > 50$  となる領域で安定なコロナ放電を生成できる。

- ・<sup>13</sup>C置換同位体を連続的に一定量添加することにより、夾雑物の影響による感度補正を精度良

く行うことができる。

・ごみ焼却排ガス中のトリクロロフェノールは、二酸化炭素のモニタリングでは検知できない燃焼状態の変化を捉えることができる。

・PCB処理プラントからの排ガス測定において、トリクロロフェノールを内部標準試料とした較正手法が有効で、真空加熱プロセス時に過渡的なPCB濃度変化を捉えることができた。

#### 参考文献

- (1) 伊藤裕康、第34回日本環境化学会講演会予稿集、44 (2001)
- (2) R. Zimmermann, H.J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K.-W. Schramm, U. Boesl, A. Kettrup, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 307 (1999)
- (3) R. Zimmermann, H.J. Heger, A. Kettrup, U. Boesl, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11, 1095 (1997)
- (4) M. Tanaka, H. Fujiyoshi, S. Hatazawa, T. Yokoyama, H. Nagano, and T. Iwasaki, *Organohalogen Compounds*, 59, 61 (2002)
- (5) Y. Mitsui, H. Kambara, M. Kojima, H. Tomita, K. Katoh, K. Satoh, *Anal. Chem.*, 55, 477 (1983)
- (6) M. Yamada, M. Sakairi, Y. Hashimoto, M. Suga, Y. Takada, I. Waki, Y. Yoshii, Y. Hori, M. Sakamoto, 17 suppl., 559 (2001)
- (7) I. Dzidic, D.I. Carroll, R.N. Stillwell, E.C. Horning, *Analytical Chemistry*, 47, 1763 (1975)
- (8) 小野寺祐夫、環境技術、18(3) 153 (1989)
- (9) R.G. Hise, B.T. Wright, S.E. Swanson, *Chemosphere*, 20, 1723 (1990)
- (10) M. Yamada, I. Waki, M. Sakairi, M. Sakamoto, T. Imai, *Chemosphere*, 54, 1475 (2004)
- (11) M. Yamada, M. Suga, I. Waki, M. Sakamoto, M. Morita, *International Journal of Mass Spectrometry*, 244, 65 (2005)