

審査の結果の要旨

氏名 山田 益義

本論文は、環境中の有害物質（ダイオキシン前駆体やポリ塩化ビフェニル）を測定対象に、大気圧化学イオン化/イオントラップ質量分析法（APCI/I TMS）により迅速かつ現場で連続に測定するシステムの構築を目的として、多様な夾雑物中の極微量な測定対象物質を高感度かつ安定にイオン化する手法、リアルタイムに較正して濃度を測定する手法、さらに本システムを用いて環境有害物質を連続測定し得られた知見に関する研究成果をまとめたものである。本論文は、以下の8章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、従来の測定方法と比較した本研究の位置づけについて述べている。ダイオキシンやPCB（ポリ塩化ビフェニル）の汚染は地球全体の規模で問題となっており、世界的に削減が求められる中、発生源からの排ガスを常時監視するモニタに対するニーズが高まっている。従来の公定分析手法は、複雑な前処理により夾雑物を除去し、微量な測定対象物を濃縮して質量分析を行うもので、分析に要する手間・時間・コストがかかる。本研究による手法は、他のオンサイトでの測定装置と比較して、構成がシンプルで安定性が高い特徴があることを述べている。

第2章は、本システムの概要とイオン化方法について述べている。1データあたり数分程度のリアルタイムな測定が必要なため、GC分離を用いずにサンプルガスを連続的に大気圧化学イオン源に導入し、生成したイオンをイオントラップ型質量分析計にて感度よく測定する構成を用いている。イオン化で生じるNOラジカルを試料ガスの流れを逆向きにするにより排除し、測定対象物であるトリクロロフェノールの感度を高くする新しい大気圧化学イオン源の構成と、高感度を得るために必要な条件を明らかにしている。

第3章では、サンプルガス中の夾雑物により、トリクロロフェノールの感度が変動してしまうことへの対策として、内部標準試料を添加してリアルタイムに較正する手法について述べている。排ガス中の主要な夾雑物である塩化水素が、トリクロロフェノールのイオン化反応と競合して感度変動を起こすことを、理論的な解析を行った上で実験で検証した。この変動を較正して定量精度を確保する手段として、 ^{13}C で置換した同位体を連続的に添加し、信号強度を常時比較する方法を用いた結果、従来のオフラインGC/MSによる定量分析結果と良好な一致を示しており、本手法の有効性が実証されている。

第4章では、ごみ焼却排ガスを連続測定した場合に、イオン源のコロナ放電が長期間安定に持続できる手法について述べている。従来方式で排ガス測定時に数時間で放電が不安定になり測定が出来なくなってしまう現象に対して、針先の堆積する SiO_2 が不安定化の原因であることが分かり、針先に堆積した状態でも安定に放電が持続できる条件を実験的に

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いという知見が得られた。感度、安定性の両面から適切な条件を設定して測定した結果、排ガス測定時にサブ ppb レベルの高感度で2ヶ月以上連続に測定することが可能になった。

第5章では、ごみ焼却排ガス中のダイオキシン前駆体のトリクロロフェノールを連続測定した結果を示している。平日と休日の燃焼状態の差など、従来の燃焼制御の指標である一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た。

第6章では、ダイオキシン削減のための完全燃焼促進触媒の投与量の制御を目的に、トリクロロフェノール濃度と触媒投与量の関係を検証している。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。

第7章は、PCB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うための手法とその測定結果について述べたものである。正のイオン化を用いるPCBの分析では、サンプルガス中の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トリクロロフェノール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。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。

第8章は、結論を述べたもので、上記得られた知見を纏めたものである。

これらの成果は、ごみ焼却場におけるダイオキシン前駆体モニタに実用化され、ダイオキシン抑制のための適正な運転管理に用いられている。また、PCB処理施設における環境・安全管理のためのPCB漏洩監視モニタとして運転中であり、施設内作業員・周辺住民の安全管理に貢献しており、大きな工業的成果を生み出すことができた。

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。