

大気圧化学イオン化質量分析計による 焼却炉排ガス中ダイオキシン前駆体のオンライン測定

橋本雄一郎*、管正男*、山田益義*、高田安章*、平林集*、坂入実*、
堀嘉成**、田中真二**、水本守**、吉井泰雄**、橋本宏明***、阪本将三***

* (株) 日立製作所中央研究所 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

** (株) 日立製作所電力電機開発研究所 ひたちなか市堀口 832-2

*** (株) 日立製作所計測器グループ ひたちなか市市毛 882

概要

焼却炉から排出されるダイオキシンの常時把握を目的としたリアルタイムモニタを開発した。このモニタの測定対象物質は、ダイオキシンと高い濃度相関が報告されているトリクロロフェノール (TCP) である。大気圧化学イオン化により高効率なイオン化を行なった後、三次元四重極質量分析計で質量分離して、イオン検出を行った。MS/MS と呼ばれる選択的なイオン分析手法を適用した結果、測定時間1分で、実炉排ガス中における $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ レベルのTCPのリアルタイム測定が可能であることが分かった。

キーワード

クロロフェノール、微量ガス分析、大気圧化学イオン化、三次元四重極質量分析計

1 はじめに

今日、焼却炉から排出されるダイオキシンは大きな社会問題となっており、平成14年12月からの規制強化に伴い、その排出量の抑制技術を待ち望む声は強い。このような抑制技術の開発には、ダイオキシン発生量を1分程度で高速測定し、測定値を燃焼状態等へ直ちにフィードバックできることが理想的である。しかし、現状のダイオキシン測定は、複雑な前処理過程を経ることから数週間かかり、このことが、ダイオキシン抑制技術の開発期間を長期化させる一因となっていた。一方、燃焼状態をリアルタイムにモニタする指標として一酸化炭素 (CO) がこれまで広く用いられてきた。しかし、低濃度領域では必ずしもダイオキシン濃度とCO濃度の相関が良くないことから、ダイオキシン発生量のより正確な把握には別の指標が必要である。その中で、我々はダイオキシン前駆体の一つであるクロロフェノール類に着目した。クロロフェノール類はダイオキシンよりも約1000倍高濃度であることや、ダイオキシンと高い濃度相関が存在する[1][2]ことから、リアルタイム計測に適した物質であると考えられる。従来、クロロフェノールの測定にもダイオキシンと同じく数週間を必要としていたが、演者らは、最新の質量分析技術を応用することにより、測定時間1分のリアルタイムモニタを開発することに成功した。以下、本装置の測定原理と得られた結果について記述する。

2 測定原理と実験結果

2.1 装置構成

今回開発したガスモニタの概略図を図1に示す。電気集塵器の後でサンプリングした排ガスは、フィルター

でダストを取り除いた後、イオン化部へと導入される。イオン化部で生成したイオンは真空中の質量分析部へ導入され、質量分析部で、イオンの質量数分離が行なわれた後、検出される。ガス導入配管は、トリクロロフェノール(TCP)の吸着を防ぐため、約200°Cに加熱した。ガス導入配管の途中には検出効率を較正するため、内部標準試料として¹³CラベルされたTCPを一定量添加した。流量計測はイオン化部の後段に設置されたフローメーターにより常時行なわれ、計測値は濃度算出に用いられる。なお、送気はポンプによって行なわれ、活性炭により有害物質の除去を行った後、排気される。なお、本モニタの測定精度を確認するため、GC/MS測定用に吸着管によるサンプリングラインを設けた。

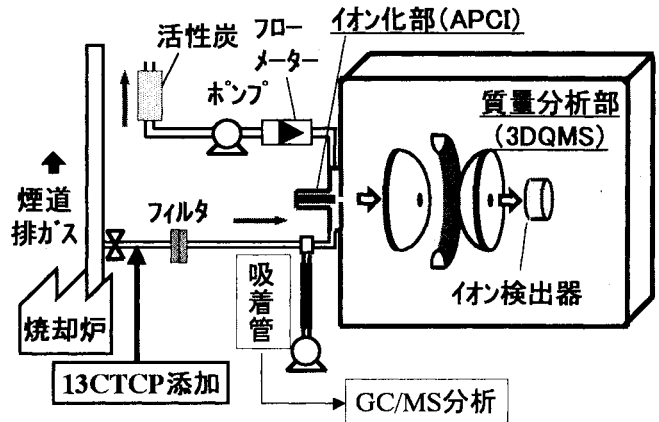
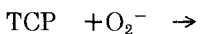
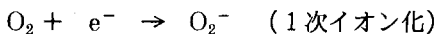


図1 装置構成図

2.2 大気圧化学イオン化 (APCI)

イオン化法には負イオンモードのAPCIを用いた。APCIはその名の通り、大気圧中で行なわれるため、真空中のイオン源と比べ、ガス配管と組み合わせが容易、また汚れにも強いという特徴がある。

APCIのメカニズムは非選択的な1次イオン化と選択的な2次イオン化とに大別される。1次イオン化では、コロナ放電により生成する電子を捕獲する電子捕獲反応が進行する。排ガス中に大量に存在する酸素分子がこの反応の受け手となり、酸素イオンが生成する(下式)。1次イオン化により生成した酸素イオンは大気圧中で $10^6 \sim 10^7$ 回衝突を起こした後、真空中の質量分析部へと導入される。この衝突の際、よりイオン化されやすいものへ電荷が移行するため、2次イオン化が行なわれる(下式)。HClやTCPは酸性度が高いため、選択的に2次イオン化が進行する。



排ガス中にはHClやHBrなどの酸性度の高い物質がppmオーダーで存在する。夾雑成分の存在により、TCPの2次イオン化は阻害される。この阻害の程度はこれらの物質の濃度に依存するため、イオン化効率は時々刻々変化する。このため、本モニタでは¹³CラベルされたTCPを常時添加し続けてイオン化効率を較正する方法を採用した。図2に焼却炉から排出されたガスを測定したときの質量スペクトルを

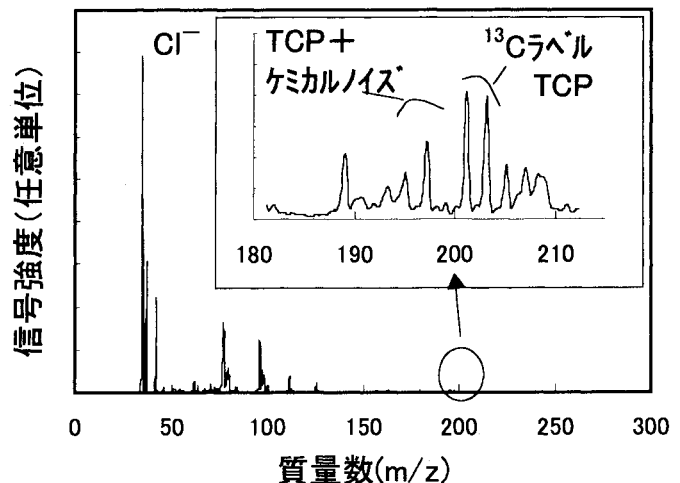


図2 排ガスから得られた質量スペクトル

示す。TCP および ^{13}C ラベルされた TCP のピークも僅かに検出されている。TCP のイオン化効率が低下すれば ^{13}C ラベルされた TCP の信号強度も低下するため、感度較正が行なえる。この他、スペクトル上には HCl から生成する大量の Cl^- (質量数 35, 37) が検出されている。

2. 3 三次元四重極質量分析計 (3DQMS)

APCIにより生成したイオンは真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa) の質量分析部へと導入される。質量分析部では、APCIにより生成したイオンを質量数の違いによって分離、検出する。本装置の質量分析部には3DQMSを用いた。

3DQMSは、小型及びタンデム質量分析 (以下 MS/MS) が行なえるという利点がある。質量分析は、質量数でイオンを分離するため、TCPイオンと夾雑成分に由来する近傍質量数イオン (ケミカルノイズ) がスペクトル上で重複してしまう。図3の細線に排ガスを測定して得られた質量スペクトルを示す。本来、TCPの同位対比率は、質量数(195) : (197) : (199) \div 3 : 3 : 1となるはずであるが、図ではそうになっておらず、このことはケミカルノイズの重複を示唆している。そこで、3DQMSの特徴であるMS/MS測定を適用した[3]。MS/MSでは、質量選別を行なったTCPイオンを電極内で振動させ、Heガスと衝突解離させる。TCPイオンは、ケミカルノイズと比較して非常に解離し難いため、衝突解離後にはTCPイオンのみを検出可能である。図3の太線にMS/MS後の質量スペクトルを示す。MS/MS後の質量スペクトルは理想的な同位対比に近づいており、ケミカルノイズが大幅に低減できたと考えられる。

次に、MS/MS後のケミカルノイズを定量的に見積もるため、他方式 (GC/MSによるオフライン分析、条件下記) との比較を行なった (図4)。燃焼タイプの異なる2つのゴミ焼却炉で測定値の比較試験を行なったが、どちらも他方式による測定値と良好な一致がみられた。

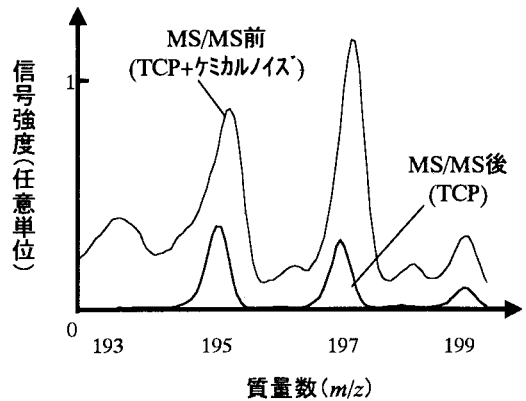


図3 MS/MS 前後の質量スペクトル

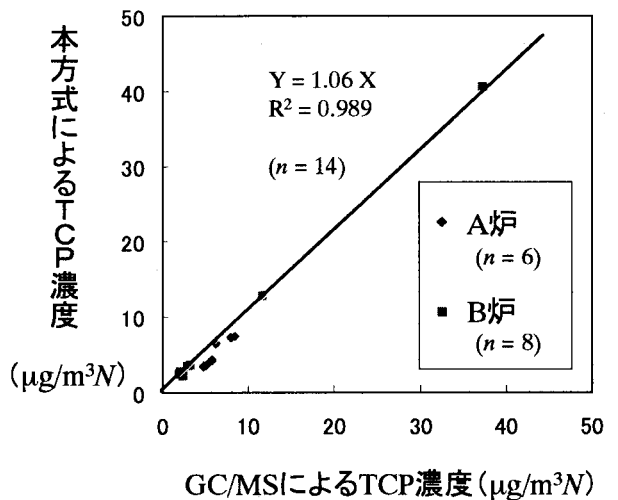


図4 モニタ測定値と GC/MS 測定値

<吸着管-GC/MS の測定条件>
サンプリング (200 ml/分, 1分) 吸着材 TENAX GR 20/35 mesh
測定 (GC/MS) 濃縮導入装置 (CHROMPACK、ジーエルサイエンス)
 GC (G-7000M、日立製作所)、カラム (DB-5MS、30 m×0.25ID)
 MS (M-7200、日立製作所)、イオン源 EI (電流値15 μA)

3 連続測定結果

図5にCO(細線)とTCP(太線)を同時測定した結果を示す。TCPの測定値はMS/MS後のものである。CO濃度が50ppm以上の燃焼不安定時(A)には、TCPの濃度も増加している。不完全燃焼時にCO、TCP及びダイオキシン濃度が増大するのは従来言われていることであり、本モニタでもそのことは確認できた。方、(B)では、一酸化炭素濃度が10~20ppmと低濃度で安定しているが、TCPが増加している。この増加の原因は、電気集塵器前の薬剤噴霧を停止していたため、TCPの除去効率が低下した結果と考えられる。その後、噴霧を再開するとTCPが減少する様子が捉えられた。このように、COでは捉えられなかった排出成分の変動を、本モニタではじめて観測できた。

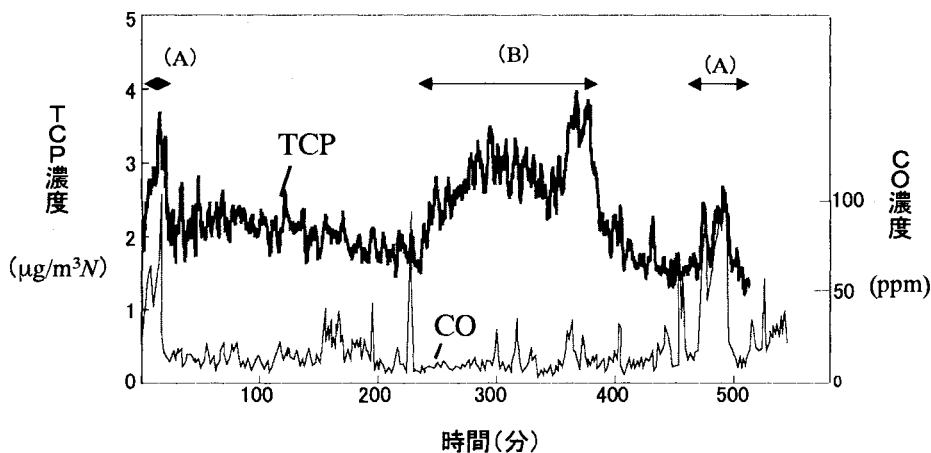


図5 TCPとCOの同時測定結果

4 まとめ

焼却炉から排出されるダイオキシンの常時把握を目的としたリアルタイムモニタを開発した。ダイオキシン前駆体であるTCPを、APCI-3DQMSにより測定を行なった。MS/MS測定を適用することにより、実炉排ガス中における $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ レベルのTCPのリアルタイム測定が可能であることが分かった。なお、現状までに2ヶ月間、ゴミ焼却炉に設置してメンテナンスなしで測定が行なえた。今後は、本モニタを用いた燃焼制御技術の開発により、ダイオキシンが低減されることが期待される。

- [1] 川本克也、山口尚夫、佐藤淳、米田主、加藤正滋、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、1997
- [2] 近藤元博、浜井満彦、山口正隆、森滋勝他、化学工学論文集、第25巻、第6号、921-927、1999
- [3] R. E. March and J. F. Todd, Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, CRC Press, 1995