

< 特集 >

レーザーイオン化TOFMS法を用いたガス中 PCBモニタリング装置開発

Development of PCB Real Time Monitor
Using Laser Ionization Time of Flight Mass Spectrometry

吉良雅治¹, 田中隆一郎², 猪澤祥規², ○出口祥啓³,
土橋晋作³, 篠田克彦³, 森田昌敏⁴

¹ 三菱重工業 株式会社 本社 環境ソリューション部

² 三菱重工業 株式会社 長崎造船所

³ 三菱重工業 株式会社 長崎研究所*

⁴ 国立環境研究所

Masaharu Kira¹, Pyuichiro Tanaka², Yoshinori Izawa², Yoshihiro Deguchi³,
Shinsaku Dobashi³, Katsuhiko Shinoda³, Masatoshi Morita⁴

¹Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Machinery Headquarters, Environmental Systems Department

²Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Nagasaki Shipyard & Machinery Works

³Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Nagasaki R & D Center

⁴(IAI) National Institute for Environmental Studies

Abstract

This study demonstrates the applicability of PCB monitoring using laser ionization time of flight mass spectrometry. Picosecond 266nm laser light ionization reduced fragmentation, with PCB detection sensitivity under ppdv ($\sim\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) that can be achieved in one minute detection time. This has great advantages in terms of real time monitoring ability compared to the conventional method, which requires several days analysis time. A prototype of the PCB monitoring device has been developed and tested in Mitsubishi Heavy Industries' PCB treatment plant. The one-minute detection time represents a substantial advance in the monitoring of exhaust gas and in compliance with safety regulations in the atmosphere surrounding work areas where PCB vessels are dismantled.

Key Words : Laser, Time of Flight Mass Spectrometry, Ionization, PCB, Trace Element, Monitoring

1 はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニール) は、芳香族塩素化合物の一種であり、1970年以前にはコンデンサなどに広く使用されていたが、生体や環境への影響が指摘され、1972年に製造禁止、1974年にその新規使用が禁止された。現在、2001年7月15日に施行されたPCB処理特別措置法により、PCB分解処理が法的に義務付けられ、多くの企業、研究機関でPCB分解処理技術が研究開発されてき

ている。近年、PCB処理プラントが計画・稼働されようとしており、三菱重工業(株)でもPCB水熱分解装置を開発し、2000年12月よりPCBの自家処理を開始している。PCB処理では、PCBの液処理、PCBを内蔵している容器の洗浄処理、紙・木などの内容物の処理が必要となる。分解処理時に生成する排ガスや、容器処理の作業環境下において、周囲環境への漏洩や作業員への曝露が無いことを確認する必要がある。公定分析法では、ガスサンプリング及び濃縮分析に、2~3日以上以上の時間が必要となり、安全管理上、より迅速なPCBモニタリング装置の開発が求められていた。

*〒851-0392 長崎県長崎市深堀町 5-717-1
TEL:095-834-2322 FAX:095-834-2165
E-mail:yoshihiro_deguchi@mhi.co.jp

本研究では、排ガス、作業環境大気を対象に PCB を 1 分以内で計測可能な装置開発を目指し、ガス直接導入式レーザイオン化 TOFMS 法 (Time of Flight Mass Spectrometry, 飛行時間型質量分析法)¹⁾ を新たに開発した。本方法では、ピコ秒レベルの短パルスレーザ光を用いて、PCB のイオン化効率を向上させると共に、イオントラップ技術を用いて、選択性を向上させ、排ガスの管理目標値：0.15mg/Nm³ の 1/10 以下の 0.01mg/Nm³ の検出感度を達成した。また、本技術を用いた PCB モニタリング装置を試作し、三菱 PCB 水熱分解自家処理パイロットプラントにおいて、PCB モニタリング性能を実証し、実用化の目処を得た。

2 PCB 計測原理

本研究では、排ガス直接導入式レーザイオン化 TOFMS 法を使用した。本手法は、塩素化炭化水素やダイオキシン類の高感度検出法として、近年開発が進められてきている^{2)~4)}。Fig.1 にレーザを用いた共鳴多光子イオン化原理を示す。

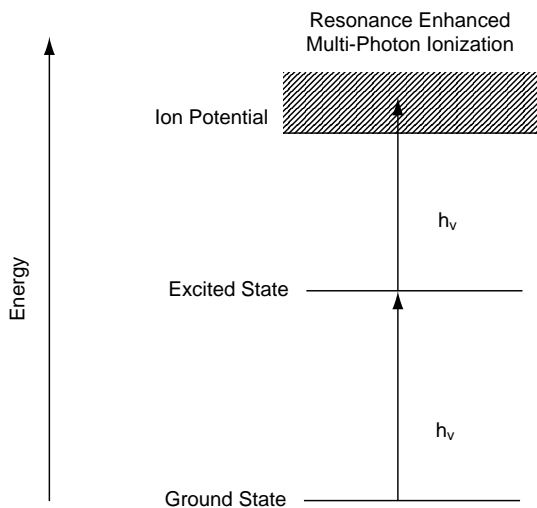


Fig.1 共鳴多光子イオン化過程のエネルギー遷移

PCB のような環状分子は、特定波長、特に 250~300nm の紫外光を吸収し、高エネルギー準位に励起する。レーザ光のようにエネルギー密度の高い光が入射した場合、励起された分子は、さらに光を吸収しイオン化する。本原理を用いて PCB をイオン化し、飛行時間型質量分析法にて PCB を他の不純物と分離検出する。

従来、PCB のような塩素化炭化水素の計測には、超音速ジェットを利用した共鳴多光子イオン化法が利用されていた^{2)~4)}。この方法は、計測対象を超音速ジェットで

極低温に冷却し、分子を特定準位に集めることで共鳴イオン化波長を限定させ、選択性向上と高感度化を達成していた。しかしながら、この方法では、塩素数が増えると共鳴準位が解離準位と重なりやすく、分解が支配的となり、計測感度が低下する欠点が存在した。

本研究では、ダイナミックトラッピング法を組み合わせたイオントラップ型 TOFMS 法^{5)~8)} を適用した計測法を開発した。Fig.2 にイオントラップ型 TOFMS 法の構成を示す。

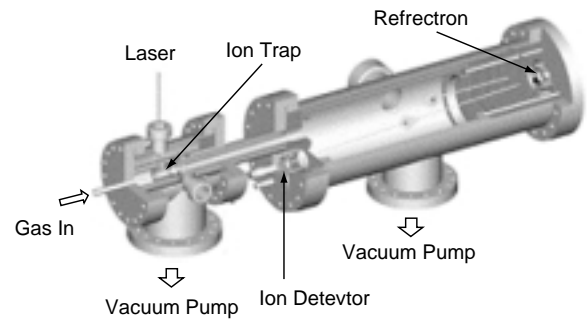


Fig.2 イオントラップ TOFMS システムの概観図

レーザイオン化では、高塩素 PCB における解離過程を低減するため、ピコ秒レベルの短パルスレーザ光を使用した。短パルスレーザ光の使用により、分解より早く共鳴イオン化が生じるため、分解による感度低下を抑制できる^{9)~10)}。

生成したイオンはイオントラップ内へと導入される。イオントラップ内のイオンは、一定時間保持された後、TOFMS チャンバへと加速放出される。生成するイオンの質量を m 、イオン飛行距離を L 、飛行時間を t 、加速電極の電位ポテンシャル V 、 z をイオン化数とすると、エネルギー保存則により次式が成立する。

$$zV = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2, m = \frac{2zV}{L^2}t^2 \quad (1)$$

式 (1) より、検出器側に到着するまでの飛行時間とイオン信号強度を計測することで、生成するイオンの質量と数密度が計測可能となる。

3 PCB モニタリング装置構成

本研究で使用した PCB モニタリング装置プロトタイプ装置構成を Fig.3 に、装置写真を Fig.4 に示す。

PCB のイオン化には、波長 266nm、パルス幅 150ps のレーザ光を使用した。計測では、レーザ光を 10Hz で発振し、試料導入部に照射して試料をイオン化させる。生成

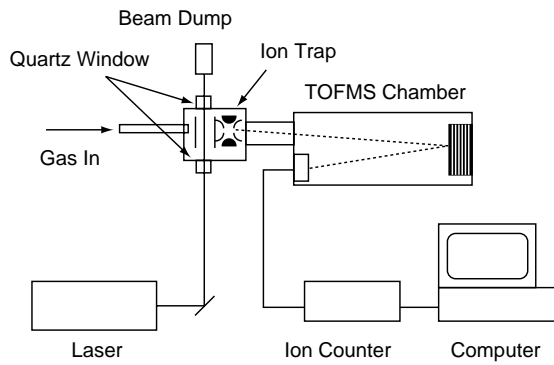


Fig.3 プロトタイプ機の装置構成

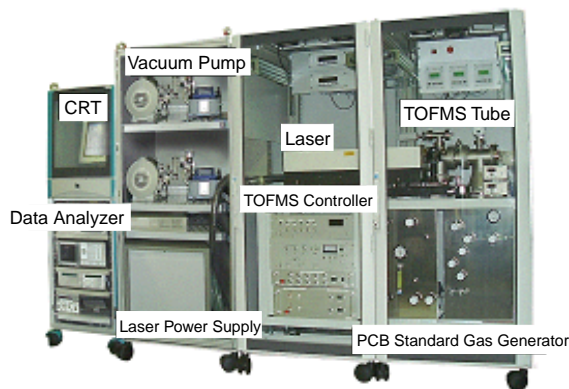


Fig.4 PCB モニタリング装置写真

したイオンは、イオントラップ内に導入され、一定時間保持された後、TOFMS チャンバへと放出され、イオン検出器へと導入される。検出器に入射したイオンは、イオン検出器にて電流出力となり、プリアンプによって増幅された後、イオンカウンタによってデジタル化されてコンピュータ上にデータとして保存される。

イオントラップ装置にはヘリウムを供給できる機構となっている。これはヘリウムを導入することにより、トラップイオンの冷却を図り、イオン放出の際にイオンをトラップ内の中心に閉じ込めることによって、シグナルの時間分解能を向上させることを狙いとしている。

PCB 標準試料生成には、気体搬送方法を採用した PCB 校正ガス発生装置を使用した。PCB は一定温度に保たれた容器内に封入し、蒸気圧分に対応する PCB を窒素で搬送し、装置内部へ導入した。本装置では、発生する PCB を希釈することで、 $0.01\sim 1\text{mg}/\text{Nm}^3$ （塩素数により搬送される PCB 濃度は異なる）の PCB 標準試料を生成することが可能である。

4 プロトタイプ機を用いた検証試験

4.1 PCB 標準ガス計測

Fig.5 にレーザーイオン化 TOFMS 法を適用し、PCB 校正ガス発生装置より導入した PCB を計測した結果を示す。

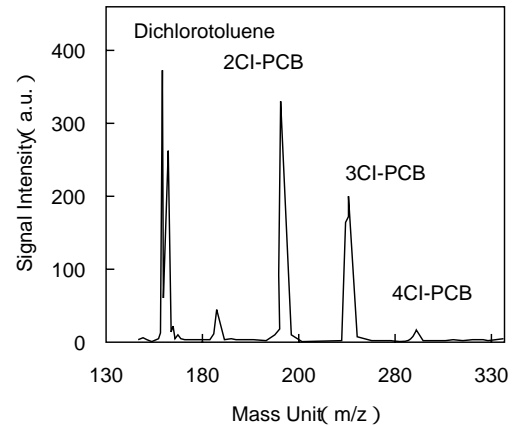


Fig.5 PCB 質量スペクトル例

用いた試料は PCB 標準試料 KC-300 であり、2~4 塩素 PCB が主要成分となっている。本装置では、計測時間は 1 分間とし、測定ガス中に内部標準ガスとして一定量の 2, 4-ジクロロトルエンを混入させ、2, 4-ジクロロトルエンと PCB のイオンシグナル強度の比より、各 PCB 濃度を算出した。また、各 PCB 濃度は、本校正ガスをサンプリングして溶媒吸収させた後¹¹⁾、GC-MS 分析より求めた。PCB 校正容器を 35°C とした場合には、2~4 塩素 PCB に関し、PCB 濃度はそれぞれ 0.20 、 0.69 および $0.16\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$ であった。横軸は質量数を示し、縦軸はイオンシグナル強度を示す。図に示すとおり、2~4 塩素 PCB が良好に計測できていることを確認できた。

Fig.6 に本試験装置を適用した PCB 標準ガス計測結果を示す。

一定量の PCB を含むガスを本装置内に導入した場合、2 時間の計測時間内（計測時間：1 分、計測点数：120 点）において、計測される PCB 濃度は標準偏差 5% で一定の値を示した。また、「ガスサンプリング + GC-MS」分析結果と本装置の計測結果は良い比例関係を示し、標準偏差で 30% 以内の一致を示すことが確認できた。各塩素数の検出限界は 1 分間、 $S/N=3$ 換算で 2 塩素 PCB で $0.00011\text{mg}/\text{Nm}^3$ （約 10pptv）、3 塩素 PCB で $0.00048\text{mg}/\text{Nm}^3$ （約 40pptv）、4 塩素 PCB で $0.00080\text{mg}/\text{Nm}^3$ （約 60pptv）となり、PCB 濃度：

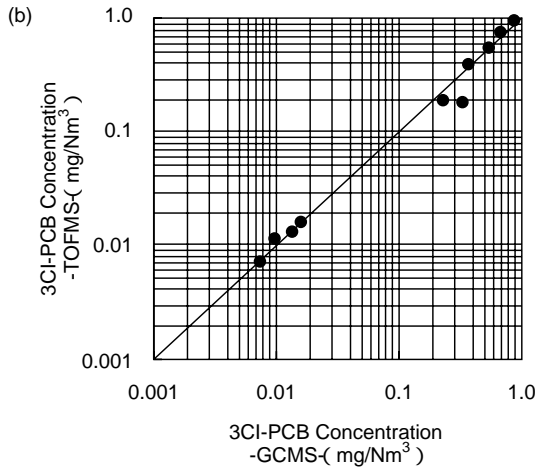
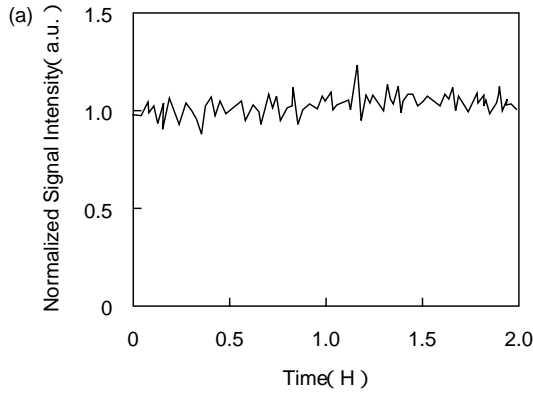


Fig.6 PCB 計測特性評価結果 (3 塩素 PCB 評価例)

- (a) 3 塩素 PCB の計測安定性
- (b) GC-MS 分析との比較結果

0.01mg/Nm³ の感度は十分に達成できることを確認できた。

4.2 PCB 自家処理プラント排ガスへの適用結果

三菱重工業(株)長崎研究所に設置されている PCB 自家処理プラントに PCB 計測室を新たに追設し、本研究にて開発した排ガス中 PCB モニタリング装置を設置した。Fig.7 に自家処理プラント写真を、Fig.8 に自家処理プラントでのサンプリングライン系統図を示す。

Fig.9 に PCB 自家処理プラントでの実証結果例を示す。

自家処理プラントを構成する PCB 水熱分解プラントの排ガス及び容器処理プラントの作業環境大気を多点サンプリングシステムで吸引し、ガス中 PCB モニタリング装置 (Fig.4) にて計測した結果である。横軸は時間、縦軸は PCB 計測濃度を表す。Fig.9 (a) に示すように、



Fig.7 PCB 自家処理プラント写真

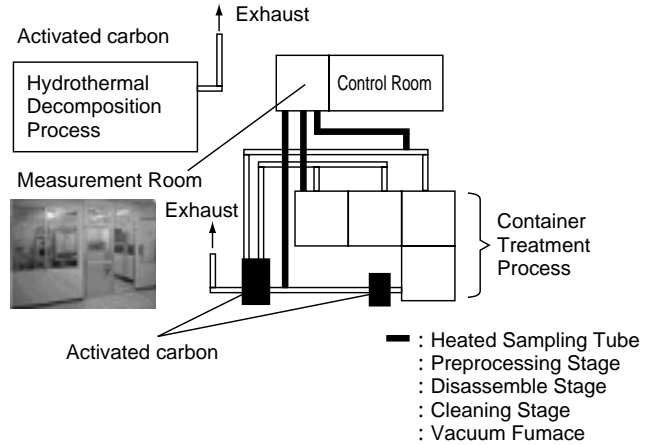


Fig.8 多点サンプリングシステム系統図

排ガス中 PCB 濃度が低い場合には、本装置の計測値は 0.01mg/Nm³ 以下の値を示しており、「ガスサンプリング+GC-MS」による計測結果：0.001mg/Nm³ と一致している。排ガス中の PCB 濃度が比較的高い場合には (Fig.9 (b))、3 塩素 PCB は 0.1~0.2mg/Nm³、4 塩素 PCB は 0.01~0.02mg/Nm³ の計測値を示しており、「ガスサンプリング+GC-MS」による分析結果 (3 塩素 PCB : 0.19mg/Nm³、4 塩素 PCB : 0.02mg/Nm³) と良好一致をみた。また、作業環境大気中の PCB 濃度は管理目標値 0.15mg/Nm³ を大きく下回ることがリアルタイムにて確認でき、本装置が作業環境の安全性確保に極めて有効であることを実証できた。

上記のように、本装置は PCB 処理プラントの実ガスにおいても、共存物質などの影響なく PCB 計測が可能であることを確認することができ、PCB ガスモニタリングとしての実用化が達成できた。

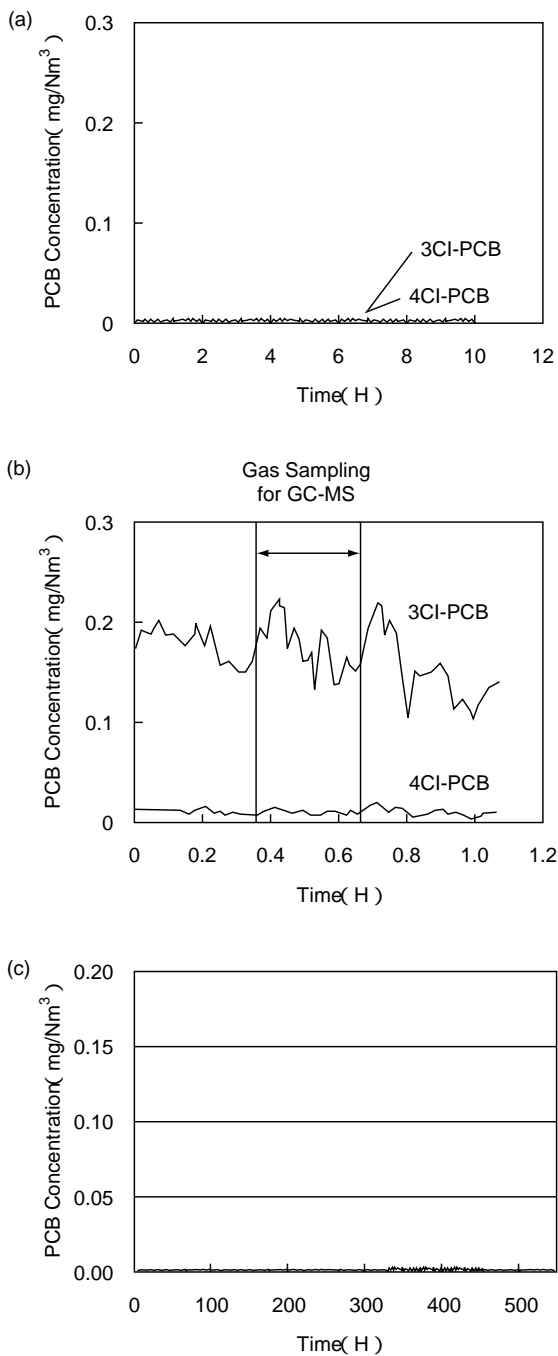


Fig.9 PCB 自家処理プラントでの実証結果

- (a) 水熱分解プラント（低濃度時）排ガス計測結果
- (b) 水熱分解プラント（高濃度時）排ガス計測結果
- (c) 容器処理プラント作業環境大気計測結果

5 結言

PCB 処理装置から排出される排ガス中の PCB モニタリングを目的に、短時間にて自動計測が可能な装置を開発し、以下の成果を得た。

- 1) ガス中 PCB に対し、波長 266nm の固定波長ピコ秒レーザーを用いたダイナミックトラッピング法を独自開発し、計測時間 1 分、計測感度 $0.01\text{mg}/\text{Nm}^3$ を達成した。
- 2) PCB 自家処理設備に本 PCB モニタリング装置を適用し、PCB 処理工程の実ガス計測が可能であることを実証できた。

本装置は、世界初のリアルタイム PCB モニタリング装置として、北九州 PCB 廃棄物処理施設、東京 PCB 廃棄物処理施設にて実機採用されることが決定しており、今後、実フィールドでの安全管理機器として広く活用を図っていく予定である。

[参考文献]

- 1) D. M. Lubman, "Lasers and Mass Spectroscopy", Oxford Univ. Press., 1990.
- 2) 出口, 土橋, 燃焼研究, 119, p.37, 2000.
- 3) D. S. Zakheim, *et al.*, *Chem. Phys.*, 46, p.263, 1980.
- 4) U. Boesl, *J. Chem. Phys.*, 95, p.2949, 1991.
- 5) R. D. March, "Quadrupole Storage Mass Spectrometry", JOHN WILEY & SONS, 1989.
- 6) R. G. Cooks, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 23, p.213, 1990.
- 7) R. E. Mather, *et al.*, *Int. J. of Mass Spectrom. Ion Processes*, 33, p.201, 1980.
- 8) G. C. Eiden *et al.*, *Int. J. of Mass Spectrom. Ion Processes*, 136, p.119, 1994.
- 9) J. Matsumoto, *et al.*, *Anal. Chem.*, 69, p.4524, 1997.
- 10) Y. Deguchi *et al.*, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, Issue 20, p.4737, 2003.
- 11) (財) 日本分析化学研究所, 「PCB の分析方法と解説」, 科学新聞社, 1973.