

超音速分子ジェット多光子吸収イオン化質量分析法を 基本とする環境負荷物質リアルタイム モニタリング装置の開発

林 俊一*・鈴木 哲也*²・石内 俊一*³・藤井 正明*³

Development of Real Time Monitoring Apparatus Based on Jet-REMPI Technique for the Determination of Hazardous Organic Compounds

Shun-ichi HAYASHI, Tetsuya SUZUKI, Shun-ichi ISHIUCHI and Masaaki FUJII

Synopsis : For monitoring of hazardous organic compounds, we have been developing an on-line analytical instrument based on a supersonic jet resonance enhanced multi-photon laser ionization (Jet-REMPI) mass spectrometry. We have attempted to apply this technique to monitor transient attitudes of hazardous organic compounds, e.g. in the exhaust gas.

It becomes possible that the real time monitoring of the gaseous compounds in atmosphere by our instrument with a continuous sample introduction. We demonstrated that the signals of mono-chlorinated benzene in the air could be detected with 150 s interval through a 23 m stainless steel pipe, which kept 200 degree of centigrade. Our instrument has a very high vacuum pumping system to keep the difference of the vacuum level between in atmosphere and in ionization chamber. It has been proved that monitored molecules were well cooled as the result of REMPI spectra. It is strongly advantageous for the selective detection of a specific molecular species.

The emission mechanism of chlorinated aromatic compounds is discussed by monitoring 2 different kinds of compounds, simultaneously.

Key words: Jet-REMPI; on-line monitoring; organohalogen compounds; trace analysis; on-site analysis; resonance laser ionization; time-of-flight mass spectrometry; exhaust gas analysis; selective detection.

1. 緒言

焼却炉排ガス中の環境負荷物質の放出挙動を知ること、プロセス条件の最適化とともに、次世代の焼却炉開発にとって重要な知見を与えるものと期待される。ダイナミックなモニタリングが実ガス放出挙動を正確に理解するうえで重要であり、操業へのフィードバック、そのほかの因子と環境負荷物質の放出との相関を明らかにすることが可能となる。

実排ガス中には、注目分子のみならず、無数の環境負荷物質が含まれており、分子を選択的に検出し、かつフラグメントフリー（分子開裂なし）でソフトイオン化する技術の開発が必須である。波長可変レーザーによる共鳴吸収波長と質量分析を組み合わせた二次元解析により、構造異性体のみならず、質量数が偶然一致する分子を分離検出可能となる。

一般に、焼却炉内の状況を炉内温度、ガスの流量、ガスの雰囲気、一酸化炭素の放出量などで評価しているが、時々刻々変化する操業条件と環境負荷物質の放出との因果

関係が必ずしも十分理解されていない。

我々は、分子選択性と高感度という環境負荷物質のリアルタイムモニタリングにとって重要な特徴を有する超音速分子ジェット多光子吸収共鳴イオン化(Supersonic Jet Resonance Enhanced Multi-photon Ionization: Jet-REMPI)法に注目した。

Jet-REMPI法とは、注目分子を含む試料ガスを真空中に噴射することによりガスを断熱膨張させることで、分子の熱運動（振動、回転）を冷却する効果を利用する。その際、分子の熱運動は、分子の並進運動に変換されることで冷却され、分子の並進速度は音速の数10倍に達する。そのため、超音速分子噴流（ジェット）と呼ばれる。熱運動が冷却された注目分子に、分子固有の電子励起準位に波長可変レーザーの波長を同調させることで、注目分子を選択的に励起し、その後イオン化することができる。分子の冷却が十分達成されれば、構造異性体のような構造の似通った分子でさえ、わずかな振電準位の差を利用して選択検出可能となる¹⁾。

特に、ダイオキシン類に代表される環境ホルモンは構造

平成17年10月6日受付 平成17年12月1日受理 (Received on Oct. 6, 2005; Accepted on Dec. 1, 2005)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technol. Res. Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

*2 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

*3 東京工業大学資源化学研究所 (Tokyo Inst. Technol. Chemical Resources Lab.)

異性体間の毒性が桁違いに異なることが知られており、これまで多くの研究機関が構造異性体を原理的にリアルタイムで選択検出可能な Jet-REMPI 装置の開発を検討してきた²⁻¹⁰⁾。しかし、焼却炉をはじめとする高温炉内で時々刻々変化する環境負荷物質の放出挙動を評価可能なモニタリング技術は確立されるに至っていない。

我々は、極微量環境負荷物質の高感度検出のために独自開発した Jet-REMPI 装置を用いて¹¹⁾、さらにリアルタイム性の高い連続ガス導入システムを開発することで実排ガス中に存在するダイオキシンの生成前駆体の一つであるモノクロロベンゼンのリアルタイム測定に成功した。モノクロロベンゼンは、等価毒性との相関が非常に高いことはすでに報告されている¹²⁾。

2. 実験

2.1 装置

従来 Jet-REMPI で用いられてきたパルスバルブを用いない排ガスを連続的に Jet-REMPI 真空槽内に導入する高温ガス連続導入システムを開発し、23 m にわたる高温配管を經由して、煙道内で起こった変化を 150 秒の遅れ時間で信号検出できるシステムを新たに開発し、焼却炉内で起こる芳香族化および塩素化について観察した。

2.1.1 ガスの真空槽への導入と分子冷却効果

Jet-REMPI 装置で一般的に用いられるパルスバルブは、100°C 以上では動作が不安定となり、測定が困難となる。また、通常デューティーサイクルは、100 μs (パルス幅) × 10~20 Hz (繰り返し) = 1~2 ms/s であり、ほとんどガスの流れが遮断された状態となっている。これでは、煙道のような流れのあるガスをモニタリングすることはできない。

一般に、超音速分子ジェット内の分子の冷却状態に関しては、以下に示す Poisson の式で記述される。ノズルから放出された分子線温度を T とし、ノズル内のガスの圧力 (排ガスなので、ほぼ 1 atm) を P_0 、ノズル中のガス温度を T_0 とすると、以下の式で表される。

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 γ は比熱比であり、低圧比熱を C_p 、定容比熱を C_v とすると、 $\gamma = C_p/C_v$ である。したがって、ジェット中の注目分子の冷却効果を向上させるには、ノズル手前と出口の真空度の差圧を大きくとる必要がある。

そこで、我々は、ガスを連続的に導入しつつ、分子を冷却するという trade-off の関係にある二つの効果を併せて得ることのできる連続ガス導入システムを試作した。

用いるノズルの直径を D_N として、冷却の到達点におけるマッハ数 (流体中の音速 a と流速 u との比) を M_T とすると

$$M_T \propto (P_0 D_N)^{0.4} \dots\dots\dots (2)$$

で表される。式(2)から、ノズル手前の圧力を高くし、かつノズル直径を大きく取ることによってマッハ数を大きくすることができる。しかし、ガスを真空槽内に連続的に導入するシステムにおいて、これは必ずしも成立しない。

ノズルから導入されるジェットの流量は $P_0 D_N^2$ に比例する。ここで、真空排気系の排気速度を S とすると、

$$P_0 D_N^2 \leq S \dots\dots\dots (3)$$

の条件を満たす必要がある。したがって、得られる最大のマッハ数は以下の式の関係となる。

$$M_T \propto \left(\frac{S}{D_N} \right)^{0.4} \dots\dots\dots (4)$$

大きいマッハ数を得ることは分子の内部エネルギーを並進エネルギーに効率よく変換したと等価であり、分子冷却が進んでいることを意味している。したがって、分子の冷却効果を向上させるには、ノズル直径を小さくするか、もしくは高い真空排気速度を持つ真空槽を開発する必要がある。

真空槽の真空度を確保するために、ガス導入を少なく抑えることが有効であると思われるが、ノズル径を小さくするとノズル出口での分子間衝突が十分起こらずに分子冷却が不十分となるもれビーム (effusive beam) が発生する場合や、配管径を細くしすぎるとガスの流れが悪くなり、管内抵抗が上昇し、ノズル出口近傍で負圧になり、 P/P_0 が十分な値を得られない。

分子選択性を達成するためには、超音速分子ジェットを形成する必要がある。上述したような場合では、分子の感度および分子選択性は確保できない。また、もれビームでは、レーザーイオン化領域に十分な量の試料分子を供給することができないため、感度的にも不利となり、かつ時間遅れの無い測定が困難となる。

2.1.2 連続ガス導入システムの開発

レーザーイオン化により発生したイオンを効率よく検出器に到達させるには、イオンが通過する経路を高い真空度で保持する必要がある。すなわち、気体分子の平均自由行程を考慮する必要がある。一般に、窒素の平均自由行程は、 10^{-4} Torr の真空下で 4.5 cm であり、これ以下の真空度では、レーザーイオン化点から電極に到達することができない。また、飛行時間型質量分析計長が約 1 m であることから、分析計内の真空度は 10^{-6} Torr 以下に保持する必要がある。出鼻電極は Fig. 1 に示すように、電極内にイオンビームの焦点を結ぶため、我々はこの特徴を利用し、超音速分子ジェット形成室と飛行時間型質量分析計の間の差動排気効果を挙げるピンホールを設置した。排気速度の大きな排気系を利用することがマッハ数を大きく取る場合に有利であ

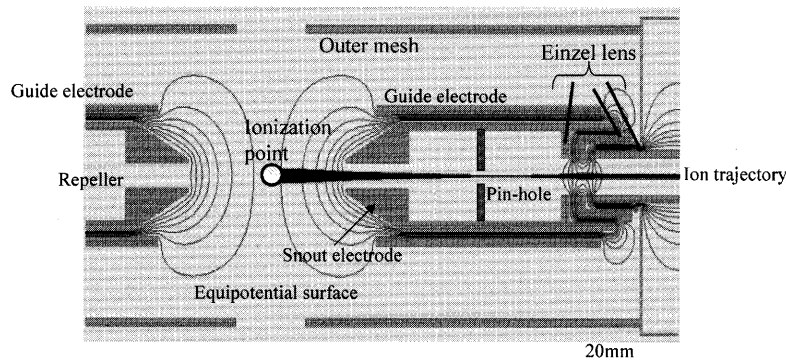


Fig. 1. Simulated electric field and ion trajectory of a newly developed ion electrode. The electric field of the conical ion lens consists of an extractor (-2.3 kV), a guide electrode (0 V), an outer mesh (0 V), Einzel lens (front -2.3 kV, middle 0 V, and rear -2.3 kV) and a repeller ($+2.3$ kV).

ることから、イオン化槽には排気速度 $3.0 \text{ m}^3/\text{s}$ 磁気浮上ターボ分子ポンプを設置し、イオン化槽と飛行時間型質量分析計の間の差動排気を効率よく行う構造に改造した。即ち、出鼻電極内にピンホールを設置し、かつその電極を完全に遮蔽し、質量分析計内に残留ガスを侵入させない新たな電極構造とすることで、試料ガスに対してレーザイオン化された粒子を質量分析計内に高い透過率で導入可能となった。ピンホール径は $50\sim 100 \mu\text{m}\phi$ を用いて、測定中のイオン化槽の真空度は 1×10^{-4} Torr、飛行時間型質量分析計内の真空度は $10^{-6\sim 7}$ 台に保持させることに成功した。この際のガスの超音速分子ジェット形成室への導入量は、 $100 \mu\text{m}$ ピンホールを用いた場合 $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ であり、これまで報告されたキャピラリを用いた連続ガスモニタリングの報告例を約10倍上回る流量を得た¹⁴⁾。

2.2 排ガスのバッチサンプリング

我々は、実排ガスのオンラインモニタリングに先駆け、操業中の焼却炉排ガスを煙道からサンプリングバッグ（近江オドエアサービス製ポリエステルヒートシールバッグ Flek-Sampler 5(ℓ)F）に捕集し、Jet-REMPI装置で成分分析を行った。用いたレーザ光は、 20 Hz の Nd^{3+} : YAG レーザ (INDI-HG) の3倍波 (355 nm) 励起色素レーザ (Sirah-Cobra Stretch) を用い、非線形光学結晶 (KDP-B) を用いて2倍波を発生させた。

サンプリングバッグに捕集した試料ガスを乾燥炉内 150°C に加熱し高温加熱配管を介して Jet-REMPI チャンバ内のピンホールノズルから排気ポンプにより吸引し、超音速分子ジェットを形成させた。注目するモノクロロベンゼン、フェノールのマススペクトル測定および、REMPI スペクトル測定を行い、検出分子を特定した。

2.3 排ガスリアルタイムモニタリング

煙道排ガス内には大量に飛灰が存在するため、煙道排ガスを採取するためのフランジを追加加工し、 $1/4$ インチ配管を導入、その後段に $0.5 \mu\text{m}$ メッシュのインラインフィルタを設置して飛灰を除去した (Fig. 2 参照)。その後、 200°C まで加熱・保温可能の高温配管 (NITTA MOORE

2242 44M05) に $1/8$ インチのステンレス配管を挿入したものを配管とし、排ガスの搬送体積を出来る限り小さくすることで、応答時間をできる限り短くした。また、焼却炉排ガス中に $20\sim 30\%$ 存在する水分については、ノズル先端までを 200°C に加熱保持することで、配管内やノズルの結露を防ぎ、同時に沸点が 200°C 付近である環境負荷物質の煙道内での組成を維持できるシステムを構築した。煙道フランジと装置を接続するため、配管長を 23 m とした。クロロベンゼンを含む標準ガスを用いて評価した結果、装置から 23 m 離れた煙道の状況変化を遅れ時間 150 秒で、かつ高い時間分解能で測定できることが確かめられた。

3. 結果および考察

Fig. 3 に試料ガスから得られた Jet-REMPI マススペクトルを示す。図中に示す挿引波長 269.83 nm は、モノクロロベンゼンの $0-0$ バンド (${}^1\text{B}_2(\text{S}_1) \leftarrow {}^1\text{A}_1(\text{S}_0)$) に相当し、挿引波長 275.03 nm はフェノールの $0-0$ バンドに相当する。モノクロロベンゼンの共鳴吸収イオン化により、モノクロロベンゼン (112 amu と 114 amu) が非常に高感度に検出されていることがわかる。この波長では、さほど大きな信号として検出されていないフェノール (94 amu) が挿引波長 275.03 nm で共鳴吸収イオン化を起すことにより、選択的に高感度検出されている様子がわかる。挿引波長 269.83 nm で、ベンゼン、ナフタレンなどの分子が同時に高感度に検出されているのは、この波長がベンゼン、ナフタレンの最低励起エネルギー以上のエネルギーであり、これら分子が非共鳴2光子吸収イオン化過程を経由してイオン検出されるためである。この際のモノクロロベンゼンの信号強度から試料ガス中のモノクロロベンゼン濃度は、 0.5 ppb であることを希釈標準ガス精製装置 (ガステック社製パーミエーター PD-10) を用いて確認した。一方、 275.03 nm では、このような過程でイオン化される確率は存在せず、したがってフェノール以外の分子がほとんど検出されていない。

また、試料ガスの REMPI スペクトル測定を質量数

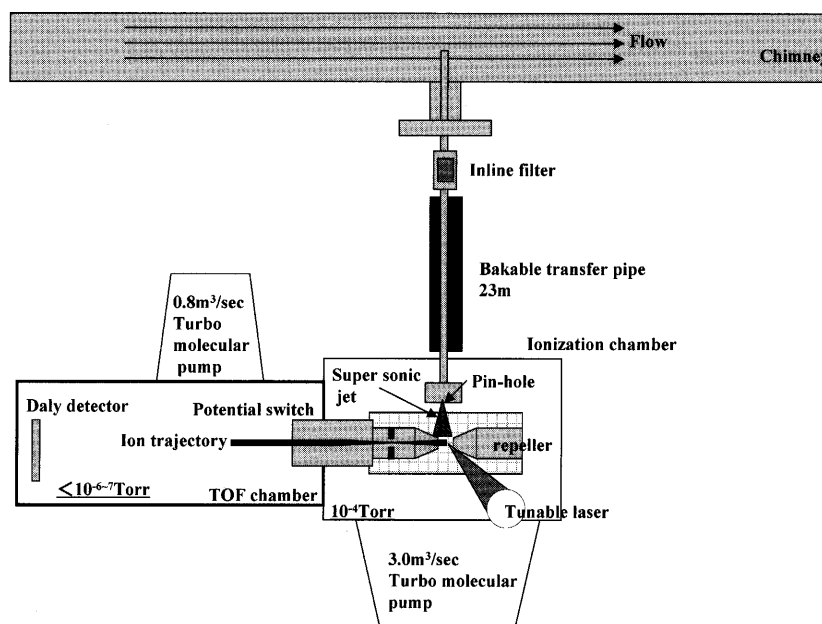


Fig. 2. Schematic diagram of on-site jet-REMPI apparatus.

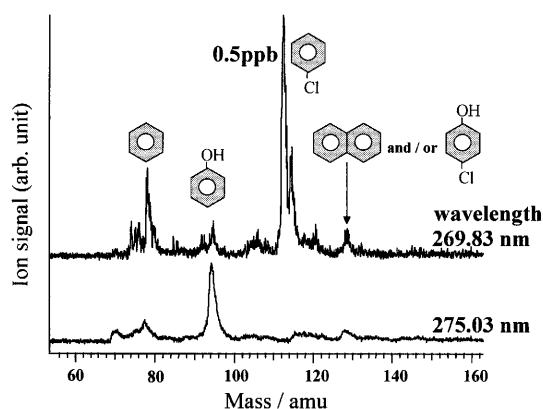


Fig. 3. Mass Spectra from an exhaust gas sample obtained by Jet-REMPI. Upper spectrum was obtained using the laser wavelength of 269.83 nm and the bottom one was 275.03 nm.

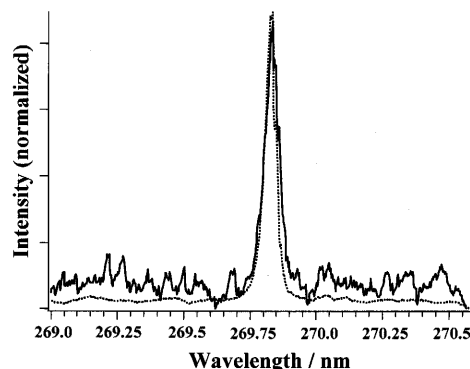


Fig. 4. REMPI spectra from an exhaust gas sample (solid line) and diluted standard monochlorobenzene seeded in air (dotted line).

112 amuの分子について行った結果を Fig. 4に示す。さまざまな分子を含む排ガス中では、同一質量数の分子やフラグメントイオンの発生など、注目分子の信号だけでなく、定量化する際の雑音となる信号が無作為に発生する可能性がある。破線で示したのが、パーミエーターを用いて装置にモノクロロベンゼンの希釈ガスを導入した際に得られたREMPIスペクトルであり、実線が試料ガスで得られたそれである。REMPIスペクトルピークが完全に一致し、質量数が等しいことより、実ガス中のモノクロロベンゼンを非常に低い雑音で検出できていることが確かめられた。

測定は、挿引波長269.83 nmのレーザー光を用い、質量数112 amuのイオンの検出信号数をデジタルオシロスコープで10秒間(200パルス)積算し、平均したものを1点として検出し、5000秒間測定を行った。Fig. 5に示すように、測定開始から500秒程度のところで、2.5 ppbを超える大き

なピークが現れた。このピークの半値幅は、約30秒と非常に短い放出挙動を示した。また、1000~3800秒にわたり100~300 ppt程度でモノクロロベンゼンが長時間放出されている様子が観察された。観察時間5000秒間にわたり、平均濃度は約100 pptであり、この結果は、同一バッチでサンプリングしたガスのGC/MS測定結果とほぼ一致した。このように、高濃度のピークを持つ短寿命のピークと低濃度であるが長時間放出するような放出の2つの異なる放出挙動が存在することが明らかになった。このような放出挙動を観察する上でも、高感度リアルタイムモニタリングを可能とする本装置の重要性が理解できる。一方、焼却炉内の操業条件変化の指標として、一酸化炭素のモニタリングが行われている。一酸化炭素は、不完全燃焼の指標として用いられており、ダイオキシン等の発生も一酸化炭素の放出に高い相関があると考えられている。また、ダイオキシン類の放出が一酸化炭素の放出と必ずしも一致しない場合

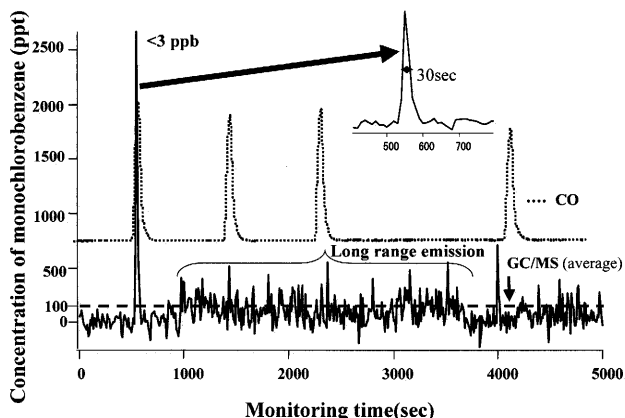


Fig. 5. Real time monitoring of monochlorobenzene in the exhaust gas of a pilot-scale incinerator (solid line) and CO emission (dotted line).

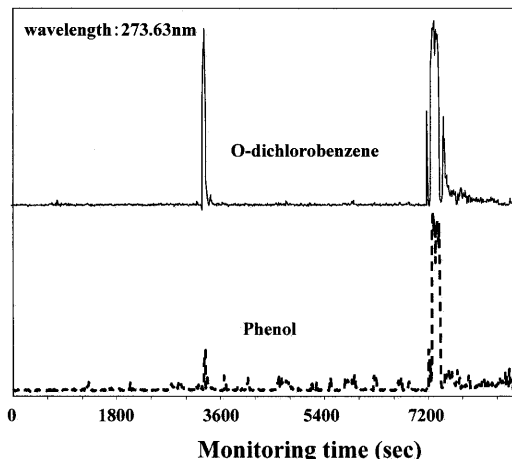


Fig. 7. Real time monitoring spectra of o-dichlorobenzene (solid line) and phenol (dashed line) in the exhaust gas of a pilot-scale incinerator.

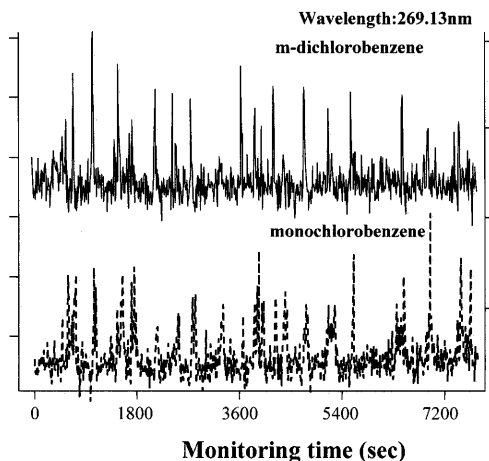


Fig. 6. Real time monitoring spectra of m-dichlorobenzene (solid line) and monochlorobenzene (dashed line) in the exhaust gas of a pilot-scale incinerator.

があることも指摘されている^{15,16}。一酸化炭素は不完全燃焼の指標として用いられているが、*de novo* 反応でダイオキシンが未燃炭素や芳香族化合物から合成されるとすれば、ダイオキシン放出と一酸化炭素の放出よりも、芳香族化合物を指標とする方が相関は高いと考えられる¹⁷⁻¹⁹。Fig. 5にREMPE測定中の一酸化炭素の放出挙動を示した。500秒付近のモノクロロベンゼンの濃度ピークと一酸化炭素のピークは完全に一致し、低濃度で長時間放出されるモノクロロベンゼンの放出挙動と相関がない。

我々は、本装置を実焼却炉内での環境負荷物質の放出挙動を解明することを目的に、複数の化合物に関して放出挙動を観察することを試みた。この際、一方の分子は共鳴多光子吸収イオン化により、他方の分子を非共鳴多光子イオン化により同時に検出した。

Fig. 6は、メタジクロロベンゼンの振電準位(269.13 nm)に波長を固定し、メタジクロロベンゼンとモノクロロベンゼンを2時間にわたって観察した結果である。この二つの化合物に関して、放出の挙動は完全に一致していることがわかる。

一方、オルトジクロロベンゼンの振電準位(273.63 nm)に波長を固定し、フェノールとオルトジクロロベンゼンを2時間にわたり観察した結果をFig. 7に示す。オルトジクロロベンゼンの大きな二つのピーク(3300秒, 7300秒)は、フェノールのピークと一致するが、フェノールに見られる500~700秒おきの小さなピークはオルトジクロロベンゼンには現れない。

この結果は、芳香族化と塩素化が、別の生成機構で起こっている可能性を示唆するものと思われる。

4. 結言

有害環境負荷物質高感度リアルタイムモニタリング装置の開発の現状について紹介した。測定は、1点/10秒で行い、煙道内における発生寿命30秒間のモノクロロベンゼンの発生挙動を観察することに成功した。その際の検出限界は、数10ppt程度であった。

一方、現在の装置システムではダイオキシン類を直接検出することは出来ていない。これは、ダイオキシン類がナノ秒のパルス幅を持つ紫外線パルスレーザを吸収した際に、励起一重項状態から励起三重項状態の高い振動準位に容易に遷移(項間交差)し、その後レーザ光を吸収することによりイオン状態の高い振動状態を経由してフラグメント化してしまうためであると考えている。このフラグメント化機構に関しても十分理解されていないのが現状である。

一方、近年イオン化光に真空紫外光レーザ(例えば、Nd³⁺:YAGレーザ5倍波(213 nm))を用いることで、ダイオキシン類を高感度検出できることが報告された¹⁰。実排ガス中のダイオキシン類の検出が可能になれば、Jet-REMPE法のオンサイト分析技術が更に応用展開されていくものと期待される。Jet-REMPE技術がオンサイト分析と

して実用化されるには、①レーザの小型を含む分析装置のモバイル化、②複雑な構造を持つ有害環境物質の電子励起準位の精確な予測、③極微量環境物質定量分析法の確立などの課題がある。以上の課題を解決できれば、環境負荷物質の生成機構の解明を可能とし、さらにオンサイトで操業条件にフィードバックをかけられる操業と一体化した管理技術としての可能性もあると期待している。

独立行政法人科学技術振興事業団平成12年度独創的研究成果育成事業、および平成14~16年度文部科学省産学官イノベーション創出事業補助金にて実施した成果である。

研究を遂行するに当たり、実験に協力いただいた(株)島津製作所官庁大学本部技術部 草野英昭氏に感謝いたします。また、新日本製鐵(株)先端技術研究所解析科学研究部 部長 橋本操博士、主幹研究員 齋藤公児博士、藤岡裕二博士、主任研究員 西藤将之博士、金橋康二博士、相本道宏氏には焼却炉とJet-REMPIとの接続モニタリング実験に関して多大な協力を頂きました。また、新日本製鐵(株)エンジニアリング事業本部プラント・環境事業部環境プロジェクト部 部長 芝池秀治氏、星沢康介氏、吉本雄一氏には焼却炉操業にご尽力頂きました。ここに謹んで御礼申し上げます。

文 献

- 1) M.Fujii, S.Ishiuchi and S.Hayashi: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **47** (2004), 612.
- 2) H.J.Heger, R.Zimmerman, M.Blumenstock and A.Kettrup: *Chemosphere*, **42** (2001), 691.
- 3) M.Blumenstock, R.Zimmerman, K.-W.Schramm and A. Kettrup: *Chemosphere*, **42** (2001), 507.
- 4) M.Blumenstock, R.Zimmerman, K.-W.Schramm and A.Kettrup: *Chemosphere*, **40** (2000), 987.
- 5) R.Zimmerman, R.Dorfner and A.Kettrup: *Chemosphere* **49** (1999), 257.
- 6) J.Velazquez, L.A.Voloboueva and T.A.Cool: *Combust. Sci. Technol.*, **134** (1998), 139.
- 7) R.Zimmerman, U.Bosel., C.Weickhardt, D.Lenoir, K.-W.Schramm, A.Kettrup and E.W.Schlag: *Chemosphere*, **29** (1994), 1877.
- 8) T.L. Grebner, H.J.Neusser and B.Ernstberger: *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **136** (1994), 101.
- 9) J.Matsumoto and T.Imasaka, *Anal. Chem.*, **71** (1999), 3763.
- 10) N.Kirihara, H.Yoshida, M.Tanaka, K.Takahashi, N.Kitada, T.Shiomitsu and Y.Suzuki, *Organohalogen Compounds*, **66** (2004), 731.
- 11) T.Suzuki, S.Hayashi, S.Ishiuchi, M.Saeki and M.Fujii: *Anal. Sci.*, **21** (2005), 991.
- 12) M.Blumenstock, R.Zimmermann, K.-W.Schramm, A.Kaune, U.Nikolai, D.Lenoir and A.Kettrup: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49** (1999), 179.
- 13) T.Suzuki, H.Kusano, Y.Yoshimoto and S.Hayashi: Proc. of 25th Inter. Symp. on Halogenated Environ. Org. Poll. POPs, (2005), 315.
- 14) K.Hafner, R.Zimmermann, E.R.Rohwer, R.Dorfner and A.Kettrup: *Anal. Chem.*, **73** (2001) 4171.
- 15) M.Frenklach: *Combust. Sci. Technol.*, **74** (1990), 283.
- 16) I.Frangmark, B.van Bavel, S.Marklund, B.Stromberg, N.Berge and C.Rappe: *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993), 1602.
- 17) H.Vogg and L.Stiglitz: *Chemosphere*, **15** (1986), 1373.
- 18) L.Stiglitz and H.Vogg: *Chemosphere*, **16** (1987), 1917.
- 19) L.Stiglitz, Z.Zwick, J.Beck, W.Roth and H.Vogg: *Chemosphere*, **18** (1989), 1219.