

技術論文

環境負荷物質リアルタイム高感度検出を可能とする超音速分子 ジェット多光子吸収イオン化質量分析装置の開発

Development of Supersonic Jet-Resonance Enhanced Multi-photon Ionization Instrument for the Detection of Hazardous Organic Compounds

林 俊 一* 辻 典 宏 鈴木 哲 也
Shun-ichi HAYASHI Norihiro TSUJI Tetsuya SUZUKI

抄 録

環境問題がクローズアップされる中、焼却炉をはじめとする高温炉内から排出される環境負荷物質の排出抑制が社会的関心を集めている。一方、従来の分析法では、排出の様子を直接観察することは不可能であり、排出状況の把握や操業へのフィードバックという点で大きな課題となっていた。工程へのフィードバックを可能とするオンサイト・リアルタイム分析技術として、超音速分子ジェット共鳴多光子吸収イオン化法に着目し、前処理フリーの高感度・リアルタイム分析装置の開発を行い、焼却炉煙道から排出されたダイオキシン類の生成前駆体の一つであるモノクロロベンゼンのその場検出に成功した。

Abstract

For monitoring of hazardous organic compounds, we have been developing an on-line analytical instrument based on a supersonic jet resonance enhanced multi-photon ionization (Jet-REMPI) mass spectrometry. We have attempted to apply this technique to monitor transient emission phenomena of hazardous organic compounds in the exhaust gas. The real time monitoring of the gaseous compounds in the atmosphere could be done by our instrument with a continuous sample introduction. We demonstrated the emission phenomena of monochlorobenzene generated from the chimney could be monitored every 10 seconds with below 100 ppt concentration level. This technique was proven to become pretreatment-free and high sensitivity analysis for hazardous organic compounds.

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は、プロセスの操業条件を最適化するとともに、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排ガスの放出挙動を正確に理解する上で重要であり、操業へのフィードバックのみならず、そのほかの因子や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。焼却炉の炉況は、炉内温度、ガスの流量、雰囲気、一酸化炭素の放出量などで評価されるが、時々刻々変化する操業条件と環境負荷物質排出との因果関係が必ずしも理解されているとは言えない。

このような分析ニーズを満たすためには、(1)ppt~ppb

の高感度検出が可能、(2)秒単位のリアルタイム検出、(3)高い分子選択性を有することが挙げられる。我々は、科学技術振興機構(JST)独創的研究成果育成事業、文部科学省産官学イノベーション創出事業補助金を利用し、前処理なしに有機分子を特定可能で、高感度検出が期待できる超音速分子ジェット共鳴多光子吸収イオン化(Jet-REMPI)法に着目し、更なる高感度分析、リアルタイム分析のための装置開発を実施した^{1,2)}。

2. Jet-REMPI 装置の開発

2.1 Jet-REMPI の原理

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）を冷却させる効果を利用する。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十倍に達する。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て照射すると，注目分子は選択的に励起され，励起された分子がさらに光子を吸収することでイオン化される。すなわち，レーザーの波長が注目分子の電子励起状態に共鳴すると，発生するイオン量が急激に増大する。この現象を共鳴多光子吸収イオン化と呼ぶ³⁾。

Jet-REMPIでは，波長可変レーザーの波長を掃引しながら，注目分子の質量ピークの強度を測定する（REMPIスペクトル）ことで，注目分子を特定でき，更に電子励起波長を正確に決定することができる。分子が十分冷却されれば，構造異性体のような分子でさえ，わずかな電子励起準位の差を利用して選択検出可能である。この原理に基づき，質量数が全く同じで，質量分析計では分離が原理的に不可能な構造異性体を前処理なしに選択検出できる。人体への影響は，構造異性体により10倍あるいはそれ以上異なるケースがあることが報告されており，これらを分離検出し，その毒性等量×存在量により評価することが重要となる。

2.2 Jet-REMPI 装置

Jet-REMPI装置は，超音速分子ジェット形成槽，波長可変（あるいは，波長固定）レーザー，レーザーイオン化槽，質量分析計から形成されている。排ガスのような大気圧下のガスを真空層中にパルスバルブ等の導入部を介して導入し，超音速分子流を形成するのが超音速分子ジェット形成槽である。超音速分子ジェット中の注目有機分子をパルスレーザーによりレーザーイオン化するのがレーザーイオン化槽である。レーザーイオン化には，注目有機分子の電子励起準位に共鳴するレーザー光を発振する波長可変レーザーを集光して導入する光学系も整備されている。レーザーイオン化された分子の質量を分析するのが質量分析計である。パルスレーザーにより発生するイオン化された分子を最も透過率高く検出するために，飛行時間型質量分析計（TOF-MS）が利用されることが多い。レーザーパルス照射直後に発生するイオンの検出機への到達時間から，分子の質量を求めることができる。

2.3 装置開発のポイント

実焼却炉から排出される環境負荷分子の高感度，リアルタイム分析に特化した分析装置の開発を行った。試作した装置仕様のポイントは以下である。

(1) 排ガスを連続的に装置に導入し，煙道のガス流れ，組成変化の情報を追跡可能とする連続ガス導入機構を試作する。

(2) ppb～pptの分子を検出可能な高感度 Jet-REMPI 装置
我々が装置開発を開始した2000年以前では，欧米および日本の数グループで本格的なJet-REMPIをベースとする環境評価技術の開発研究が進められていたが，感度とリアルタイム性を併せ持つ装置開発には至っていなかった。

2.3.1 ガスの連続導入機構の試作

Jet-REMPIの原理で述べたとおり，分子の選択検出を可能にするのは，超音速分子噴流の形成である。分子の冷却が不十分であれば，分子選択性が確保できないばかりでなく，高感度化も達成できない。超音速分子ジェット内の分子の冷却状態は以下に示す Poisson の式で表わされる。ノズルから放出される分子線温度を T とし，ノズル内のガスの圧力を P_0 ，ノズル中のガス温度を T_0 とすると，

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

ここで， P は真空槽内圧力， γ は比熱比であり，定圧比熱を C_p ，定容比熱を C_v とすると， $\gamma = C_p/C_v$ である。この式は，以下のように書き換えられる。

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right]^{-\gamma/\gamma-1} \quad (2)$$

ここで， M はマッハ数であり， $M > 1$ の状態を超音速状態と言う。

また，用いるノズルの直径を D_N とし，冷却の到達点におけるマッハ数を M_T とすると，

$$M_T = 1.17 K_n^{-0.4} \quad (3)$$

となる。 K_n はクヌーセン数と呼ばれ，ノズルの噴射部直前での分子の平均自由行程 λ とノズル直径 D_N との比で表わされる。

$$K_n = \lambda/D_N \quad (4)$$

ジェット中の注目分子の冷却効果を向上させるには，マッハ数を大きくする必要があり，マッハ数を大きくするためには， K_n を小さくする必要がある。 K_n が小さくなる条件としては，(4)式よりノズル手前の圧力を上げるか，ノズル直径を大きくとる必要がある。この条件を満たす方法として，Jet-REMPIは以前よりパルスバルブを採用している。これにより，高いノズル圧力で動作させても，ノズル直径が大きくなっても，真空槽の排気系への負荷を低く抑えることができる。

リアルタイム性，高レスポンス性を向上させる連続ガス導入システムについては，ガス流れがほとんどない従来のパルスバルブを利用することはできない。すなわち，ガスを連続的に真空槽に送り込むシステムが必要である。ここで，平均自由行程 λ はノズルの元圧 P_0 に比例するから，式(4)は以下のように書き換えられる。

$$M_T \propto (P_0 D_N)^{0.4} \quad (5)$$

また，ノズルから導入される超音速分子噴流の流量は $P_0 D_N^2$ に比例するから，真空排気系の排気速度を S とすると，

$$P_0 D_N^2 \leq S \quad (6)$$

である必要がある。したがって、マッハ数は以下の式となる。

$$M_T \propto \left(\frac{S}{D_N}\right)^{0.4} \quad (7)$$

したがって、超音速分子線を連続的に形成するには、ノズル直径を小さくするか、真空排気速度の大きい真空槽を開発する必要がある。大量のガスを導入するには、超音速分子流を形成するノズルの直径を大きくする方が有利である。一方、真空槽の真空度を確保するためにはガス導入を極力抑えることが重要であるが、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“もれベーム”が発生する場合や、配管径が細すぎると管内抵抗が上昇し、ノズル出口近傍で P/P_0 が低下して、どちらも断熱膨張冷却を不十分にしてしまう。

我々は、大排気速度 (3.0 m³/s) の磁気浮上ターボ分子ポンプを真空槽に設置し、真空槽と飛行時間型質量分析

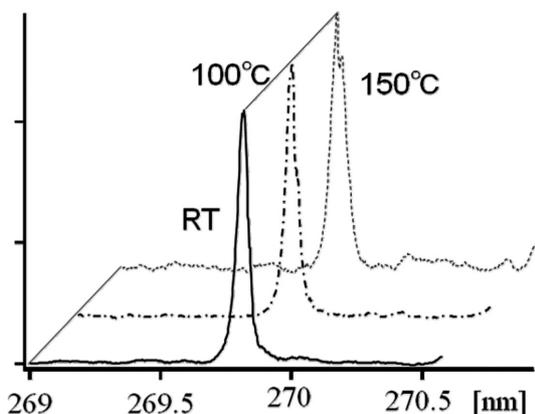


図1 モノクロロベンゼンのREMPIスペクトル(排ガス温度: 室温(RT), 100°C, 150°C)

REMPI spectra of monochlorobenzene with the laser wavelength range of 269 to 270 nm
REMPI spectra were taken under room temperature, 100, and 150 degree of Celsius.

計の間の差動排気を効率よく行うとともに、レーザーにより発生した注目有機分子イオンを効率よく捕集するイオン光学系を開発することに成功した。図1には、室温、100°C、150°Cに加熱したモノクロロベンゼンのREMPIスペクトルを示す。分子運動が十分に凍結されていないと、振動準位や回転準位が励起され、電子遷移スペクトルの線幅の広がりや振動スペクトルピークが見られるようになる。しかし、図1からわかるように、加熱配管からの高温ガス中のモノクロロベンゼンを室温と変わらず十分な冷却状態で検出できることが分かった。

2.4 差動排気型出鼻電極の開発

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。我々が開発を進めてきた差動排気型出鼻電極は図2に示すように、設置されたメッシュ電極に覆われているため、ノズルを出鼻電極に近接することができる、電極が形成する等電位面に沿って発生したイオンを高い捕集効率(従来の市販の平行平板電極の50倍)で質量分析計に導入できるため、高感度化に大きく寄与することができる。

また、レーザーイオン化領域から発生したイオンを集光しながら電極内に導入し、更にイオンビームが電極内部で焦点を結ぶ構造とすることで、真空槽と飛行時間型質量分析計間の差動排気効果を上げるピンホールを設置できる構造とした。この構造とすることで、真空槽の真空度を 1×10^{-4} Torrとした際、飛行時間型質量分析計内の真空度を 5×10^{-7} Torrに保持でき、発生したイオンを高い透過率で検出できるシステムとすることに成功した。更に、独自に開発した高電圧印加型Daly検出器、イオン選別機能を有するポテンシャルスイッチを組み合わせた高感度検出システムを試作した。このシステムにより得られた検量線か

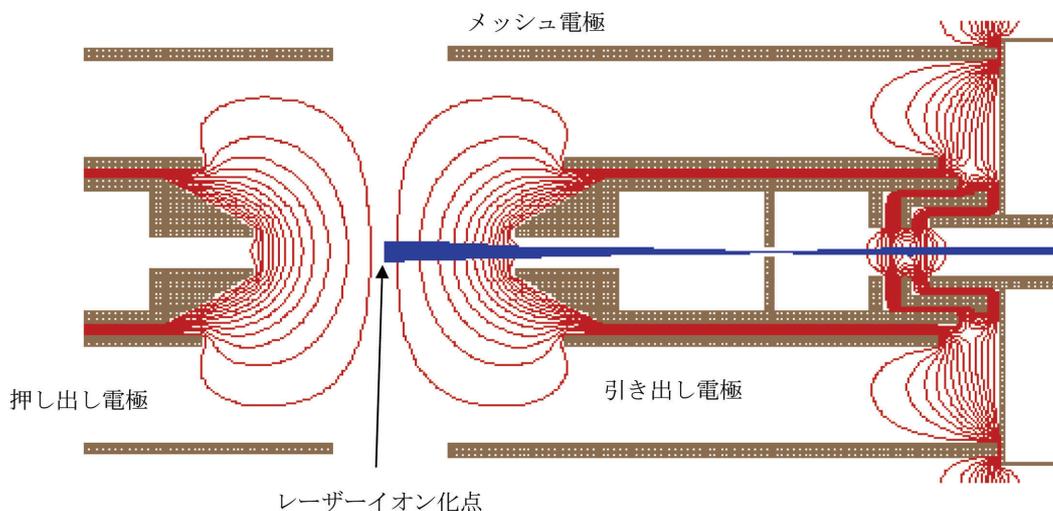


図2 出鼻電極の構造と電圧印加時に形成される等電位面

Schematic diagram of the snout type electrode and the curvature of equipotential surfaces formed when the high voltages were applied

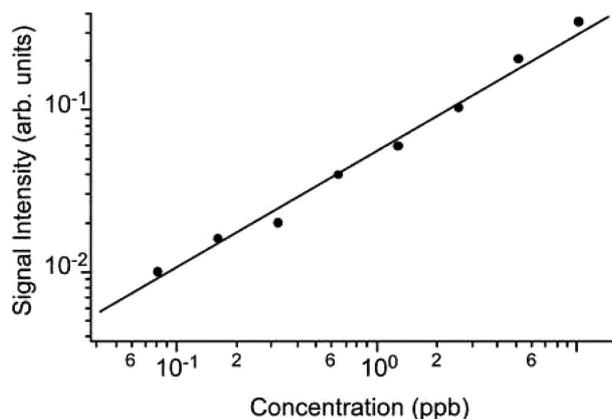


図3 モノクロロベンゼンの検量線(共鳴イオン化条件)
Ion signals versus concentrations of monochlorobenzene
under on-resonance condition

ら、モノクロロベンゼンの検出感度は80 pptであった(図3参照)⁴⁾。

3. 実焼却炉と接続した実証実験

実焼却炉の煙道排ガスをフランジから23 mの加熱配管を經由して直接取り込み、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オンサイト分析を実施した。レーザーイオン化測定は、掃印波長269.83 nmを用い、質量数112 a.m.u.のイオンの検出信号量をデジタルオシロスコープで10秒間パルス(200パルス)積算し、平均した。この測定を5 000秒間行った。

図4に示すように、測定開始から500秒のところで、2.5 ppbを超える大きなピークが現れ、半値幅30秒間で減衰した。また、1 000～3 800秒にわたり、100～300pptの濃度でモノクロロベンゼンが長時間放出される様子が観察された。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の放出挙動といった二つの異なる現

象が観察された。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が非常に有益な情報を提供できると考えられる。

一方、焼却炉の操業条件の指標として、一酸化炭素が用いられる。一酸化炭素は、不完全燃焼の指標として用いられるが、de novo反応でダイオキシンの未燃炭素や芳香族分子から合成されるとすれば、ダイオキシンの放出は一酸化炭素よりも芳香族化合物の放出を指標とする方が良いと考えることができる。

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は相関がない。

更に焼却炉内の現象との相関を細かく検討することで、有害環境負荷物質の生成機構の解明に結び付けられるものと期待している⁵⁻⁸⁾。

4. 結 言

ダイオキシンをはじめとする高環境負荷有機物の排出が大きな社会問題化したのは記憶に新しい。新日本製鐵においても、高炉、コークス炉、焼結機などの高温炉を保有しており、環境負荷物質の排出に対して、十分留意していくことが重要である。我々は、このような高環境負荷の有機分子の高感度リアルタイム分析技術を開発すべくいくつかの国家プロジェクト提案を行い、装置および技術開発を進めてきた。

2000年度採択科学技術振興機構(JST)“独創的研究成果育成事業”では、超音速分子ジェット多光子吸収イオン化法を基本とする環境負荷有機分子の高感度検出技術の開発に成功した。また、2002～2004年度文部科学省産学イノベーション創出事業補助金にて、高温炉内の環境負荷分子を高感度リアルタイム分析可能な装置の開発に成功し

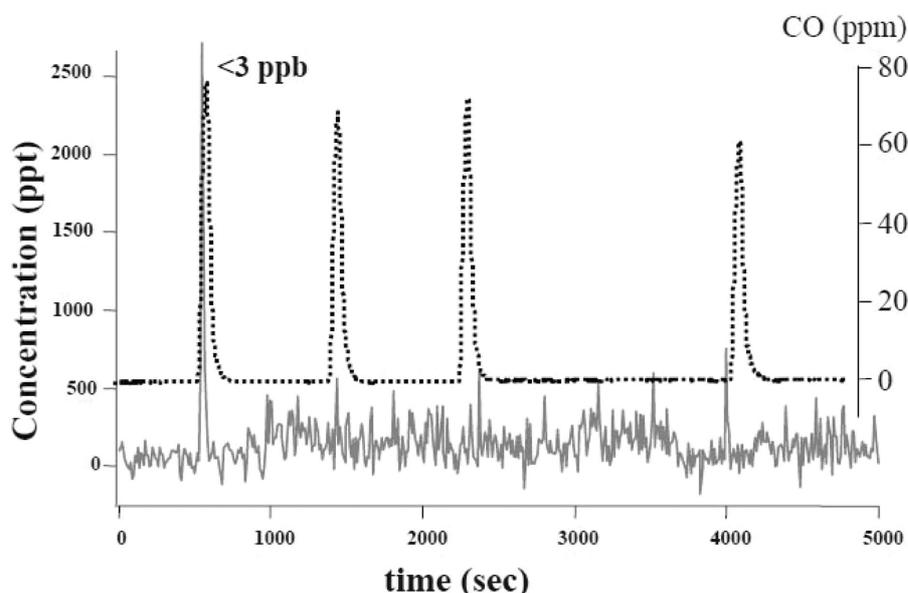


図4 煙道から排出されたモノクロロベンゼン(Jet-REMPI検出)と一酸化炭素(赤外の放出プロファイル)
Simultaneous measurements of monochlorobenzene in the chimney taken by our system and CO by an infrared spectrometer

た。このプロジェクトでは、2000年のJSTプロジェクトで開発した装置のリアルタイム計測化のための大幅な装置改造とごみ焼却炉への直接接続、実証実験を行い、ごみ焼却炉から排出されるダイオキシンの前駆体であるモノクロロベンゼンの30秒間で発生・消滅する様子を実時間計測することに成功した。

また、我々はこの手法を更に高質量数の有機分子に適用し、その有効性を明らかにするとともに、実時間分解能を利用して自動車の走行モードに沿って排出される燃料起因の有機分子の観察にも成功している⁹⁻¹⁴⁾。

環境負荷物質の排出規制は今後とも厳しさを増すことが予想される。開発したオンサイト・リアルタイム分析装置を有効活用し、製鉄プロセスの地球環境負荷低減に貢献するとともに、自動車排ガスの測定技術への応用による次世代エンジンや次世代触媒の開発などへの応用も検討していきたい。

謝 辞

この研究の一部は、文部科学省産学連携イノベーション創出事業補助金による成果である。また、プロジェクトメンバーであった東京工業大学資源化学研究所 藤井正明教授、酒井誠准教授、石内俊一助教から一方ならぬご指導を頂きました。この場を借りて、心から感謝致します。

参考文献

- 1) JST独創的研究成果育成事業. 環境物質評価のためのイオン化検出赤外分光装置の開発. 2000
- 2) 文部科学省産学連携イノベーション創出事業補助金. 高温炉内微量ガス成分の高感度オンライン分析技術の開発. 2002-2004
- 3) 藤井正明, 石内俊一, 林俊一, 光励起: 共鳴多光子イオン化法による分子のインタクトイオン化. 真空. 47, 612(2004)
- 4) Suzuki, T., Hayashi, S., Ishiuchi, S., Saeki, M., Fujii, M.: A New, Highly Sensitive Time-of-Flight Mass Spectrometer Consisting of a Flangeon-type Conical Ion Lens System and a Proto-type Daly Detector for Exhaust Gas Analysis Based on Jet-REMPI Technique. Anal. Sci. 21, 991(2005)
- 5) Suzuki, T., Kusano, H., Yoshimoto, Y., Hayashi, S.: Development of Proto-type Jet-rempi Apparatus for On-line Real-time Monitoring of Small Amount of Gaseous Compounds at the Incineration Plants and Observation of the Correlation with the CO Emission in the Chimney. Organohalogen Compounds. 67, 315 (2005)
- 6) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 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. 鉄と鋼. 92, 30(2006)
- 7) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: レーザーイオン化質量分析による超微量物質検出. レーザー研究. 34, 283(2006)
- 8) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 環境負荷物質分析のための高感度オンラインレーザーイオン化質量分析装置の開発. 分析化学. 57(4), 227-237(2008)
- 9) 相本道宏, 西藤将之, 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 超音速分子ジェット多光子共鳴イオン化質量分析装置を用いる石炭加熱時のナフタレン発生挙動の観察. 分析化学. 56(12), 1133-1139(2007)
- 10) Misawa, K., Matsumoto, J., Tsuji, N., Hayashi, S., Fujii, M.: Resonance-enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy of the S1-S0 Transition of Benzo[e]pyrene for Real-time Analysis. Chemistry Letters. 37(12), 1280(2008)
- 11) 松本淳, 三澤健太郎, 石内俊一, 鈴木哲也, 林俊一, 藤井正明: 共鳴多光子イオン化法を用いたオンサイト・リアルタイム質量分析. 真空. 50, 241(2007)
- 12) Misawa, K., Matsumoto, J., Yamato, Y., Mae, S., Ishiuchi, S., Fujii, M., Tanaka, K., Suzuki, T., Hayashi, S., Yamada, H., Goto, Y.: Real-time and Direct Analysis of Pollutants in Exhaust Gas Utilizing Resonance Enhanced multi-photon ionization (2) - Variations of Emissions Under Test Driving Modes -. Review of Automotive Engineering. 29, 123-125(2008)
- 13) Matsumoto, J., Misawa, K., Yamato, Y., Mae, S., Ishiuchi, S., Fujii, M., Tanaka, K., Suzuki, T., Hayashi, S., Yamada, H., Goto, Y.: Real-time and Direct Analysis of Pollutants in Exhaust Gas Utilizing Resonance Enhanced Multi-photon Ionization (1) - Monitoring System for Realgas Sample -. Review of Automotive Engineering. 29, 119-121(2008)
- 14) 三澤健太郎, 松本淳, 石内俊一, 藤井正明, 林俊一: 超高感度レーザー分析の最前線 - 分子選択的リアルタイム高感度分析 -. 光アライアンス. 19(3), 48-52(2008)



林 俊一 Shun-ichi HAYASHI
先端技術研究所 解析科学研究部 部長
工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2248



辻 典宏 Norihiro TSUJI
先端技術研究所 解析科学研究部 研究員



鈴木哲也 Tetsuya SUZUKI
(株)日鐵テクノロジーサーチ 技術主管 博士(学術)