

リアルタイムガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP)

Real-time PCB Gas Monitoring System (MOHMS-21GP)

制御
コンピュータ

土橋 晋作 出口 祥啓 吉良 雅治
田中 隆一郎 猪澤 祥規

リアルタイムガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) の技術的特徴及び計測結果について述べる。本装置の計測原理であるガス直接導入式レーザーイオン化TOFMS (Time of flight mass spectrometry: 飛行時間型質量分析) 法の特徴について記述し、併せて規制値の1/15に相当する0.01 mg/m³_Nの検出感度を達成したことについて記述する。また本計測装置 (MOHMS-21GP) にて、当社PCB自家処理プラントにおける実排ガス計測試験結果に言及する。

1. はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は1970年代までコンデンサなどの絶縁油として広く用いられてきたが、生体・環境に影響を与える環境ホルモン類の一種ではないかと疑われている^①。このため国内にあるPCBの完全無害化処理を実施すべく、平成14年6月よりPCB特措法が施行され、PCB処理施設の整備が推進されている。安全なPCB無害化処理のためには、PCB漏洩の防止及び作業者の安全性確保を目的に、PCB濃度を常時監視することが必須となる。しかし従来分析法では2~3日/検体の時間を要するため、より迅速な計測法の開発が切に望まれていた。そこで当社はレーザーイオン化TOFMS (TOFMS: 飛行時間型質量分析) 法を用いたガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) を自社開発した。本装置は計測時間1分でガス中PCBを0.01 mg/m³_Nの感度 (規制値の1/15に相当) で計測可能である。また当社PCB自家処理プラントにおいて実ガス計測適用性も確認している。

2. PCB濃度計の特長

表1にガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) の仕様を示す。表に示すとおり、本装置は計測時間1分にてガス中PCBを0.01 mg/m³_Nの感度で計測できることを特徴としている。

本装置に適用されている計測手法は、“ガス直接導入式レーザーイオン化TOFMS法”とよばれている。図1に本濃度計の計測原理^{②-④}を示す。図に示すとおり、本計測法は計測対

象ガスを直接真空容器内に導入した後、レーザーイオン化^②、イオントラップ^③、TOFMS (飛行時間型質量分析)^④を実施し、PCBの同定及び定量を行う手法である。

実ガス中にはPCB以外に非常に多くの分子が存在するため、その中で極微量のPCBをオンラインモニタリングするためには、“短時間にPCBだけを分離・濃縮する”課題をクリアすることが極めて重要となる。そこで次に示す技術開発を行うことでその課題克服に成功した。本計測法は実ガス中においてもPCB分離能を保持しながら、高感度に計測できることを最大の特徴としている。

- (1) レーザイオン化技術: PCBを選択的にイオン化させるためのレーザー照射条件 (波長266 nm, レーザーパルス時間100ピコ秒) を独自に見出し、PCBの選択的分離を可能とした。
- (2) イオントラップ技術: PCBを濃縮させることを可能とし、高感度化できた。
- (3) TOFMS技術: TOFMSとよばれる質量分析器を組み合わせることで、PCB短時間濃度定量が可能となった。

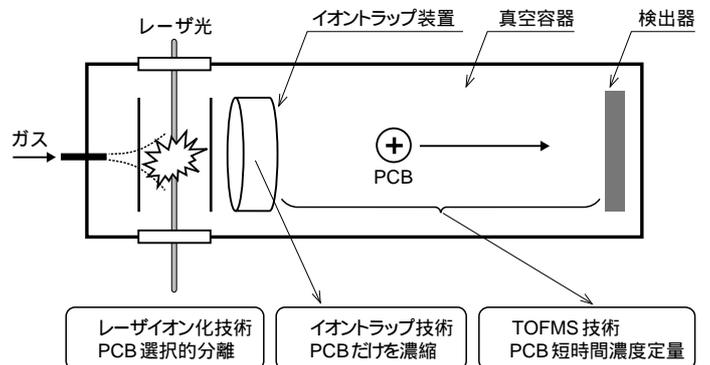


図1 ガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) 計測プロセス レーザ光でPCBイオンを発生させ、イオントラップでPCBイオンを濃縮後、TOFMSによる質量分析により、PCBの同定・定量を行う。

表1 ガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) 仕様

商品名	MOHMS-21GP
計測原理	ガス直接導入式レーザーイオン化TOFMS法
PCB定量下限	0.01 mg/m ³ _N
計測時間	1分間



図2 ガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) 装置写真 本装置はレーザー装置, TOFMS計測装置, 真空ポンプ, 制御コンピュータ及びPCB校正ガス発生装置により構成される。

これらの特徴によって数多くの分子種が混在する実ガス中においてもリアルタイムで選択性を保持しながらPCB極微量濃度計測が可能となった。

3. PCB濃度計装置構成

図2にガス中PCB濃度計 (MOHMS-21GP) の装置写真を示す。本計測装置は、TOFMS装置、レーザー装置、真空ポンプ、PCB校正ガス発生装置及び制御コンピュータより構成される。

TOFMS装置は真空ポンプ(ターボ分子ポンプ)で排気させることでTOFMSによる質量分析が可能な真空度(10^{-7} Torr程度)を保持している。レーザー装置では波長266 nm, 時間幅100ピコ秒のレーザー光を発振させており、PCBの高効率イオン化を果たす。また、PCB校正ガス発生装置では校正用PCB標準試料ガスを導入可能としている。

本装置ではPCB標準試料による蒸気とバランスガス(窒素)とを混合し、 $0.001 \sim 1 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ (PCB分子中の塩素数により導入されるPCB濃度は異なる)のPCB標準試料の導入ができる。制御コンピュータは、装置運転の制御及び計測データからの濃度算出、PCB処理施設の中央制御室へデータ送信を行う。

また、ガスサンプリングライン系統は、PCB処理プラント内サンプリング点の多点化を行うために、自動開閉バルブを設置してサンプリング点切替が可能となっている。当社PCB自家処理プラントでは、PCB水熱分解プラント排ガス及びPCB容器処理プラント内換気ガスに計5点のサンプリング点を設け、各サンプリングガス中PCBをモニタリング可能な設備となっている。

4. PCB計測結果

4.1 PCB計測感度評価

図3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。用いた試料はPCB標準試料KC-300(カネカ)であり、2~4塩素PCBが主要成分となっている。計測時間は1分間である。PCB濃度は、(ガスサンプリング+GC-MS)分析より求め、2~4塩素PCBに関しそれぞれ0.20, 0.69及び0.16 mg/m^3_{N} であった。図2の横軸は質量数を示し、縦軸は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

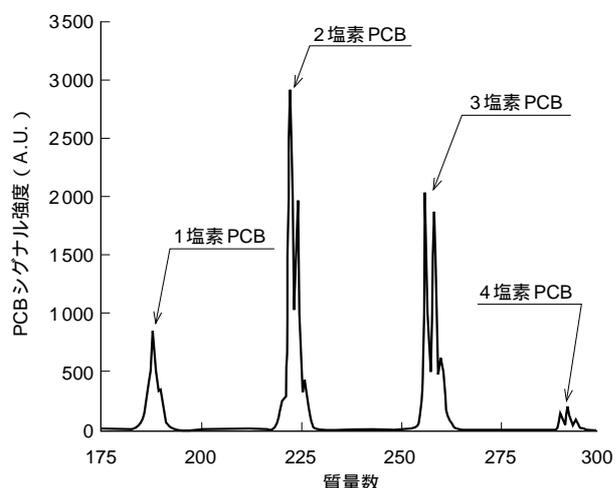


図3 PCB標準試料 (KC-300) 計測結果 本装置によりPCBがノイズ成分なく良好な計測感度で計測できることを確認した。

きていることを確認できた。S/N = 3 で換算した理論上の検出限界は、2 塩素 PCB で 0.0001 mg/m³_N (約 10 pptv), 3 塩素 PCB で 0.00048 mg/m³_N (約 40 pptv), 4 塩素 PCB で 0.00080 mg/m³_N (約 60 pptv) となった。

図 4 に (ガスサンプリング + GC-MS) 分析による計測精度評価試験結果を示す (GC-MS ; ガスクロマトグラフ質量分析)。図中横軸は GC-MS 法による分析結果、縦軸はガス中 PCB 濃度計 (MOHMS-21GP) による PCB 濃度計測結果を示

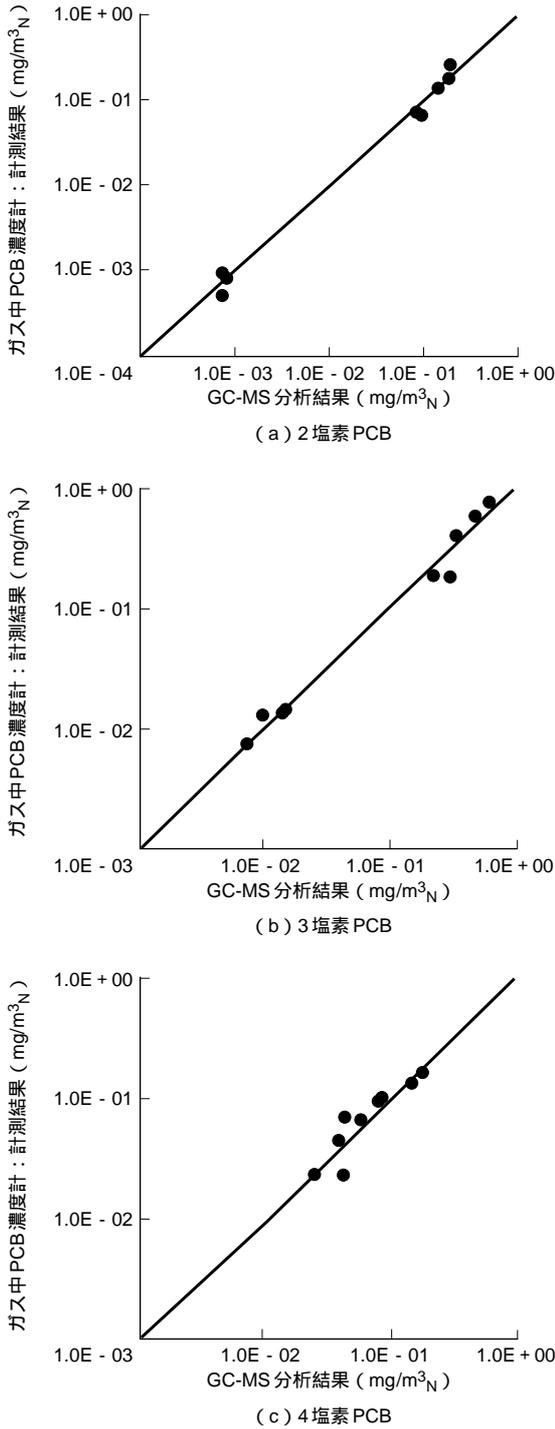


図4 (ガスサンプリング + GC-MS) 分析結果比較 PCB 標準試料ガスに対し、ガス中 PCB 濃度計 (MOHMS-21GP) 計測結果は、公定分析結果と良い相関があることが確認でき、標準偏差で 30 % 以内の精度があることを確認した。

している。図に示すとおり、本計測装置による PCB 濃度計測結果は公定法による分析結果と良い相関があることが確認でき、標準偏差で 30 % 以内の精度があることを確認した。

以上より、レーザイオン化 TOFMS 法を適用することによって、PCB 排出規制値である 0.15 mg/m³_N の 1/15 に相当する計測感度 0.01 mg/m³_N の感度が十分に達成できることが確認できた。

4.2 PCB 処理プラント実ガス計測結果

4.2.1 GC-MS 法との比較結果

図 5 に当社 PCB 自家処理プラント実ガスについての (ガスサンプリング + GC-MS) 分析との比較結果を示す。図の横軸は時間、縦軸は PCB 計測濃度を表す。実ガス計測で、低濃度と高濃度の PCB 雰囲気に対して、GC-MS 法と整合性があることが求められる。図に示すとおり、ガス中 PCB 濃度計 (MOHMS-21GP) では、低濃度及び高濃度 PCB 両方において GC-MS 分析結果と整合性があることが確認できた。このように、メインガス、共存物質などが存在する実ガスにおいても、PCB 計測が可能であることを確認することがで

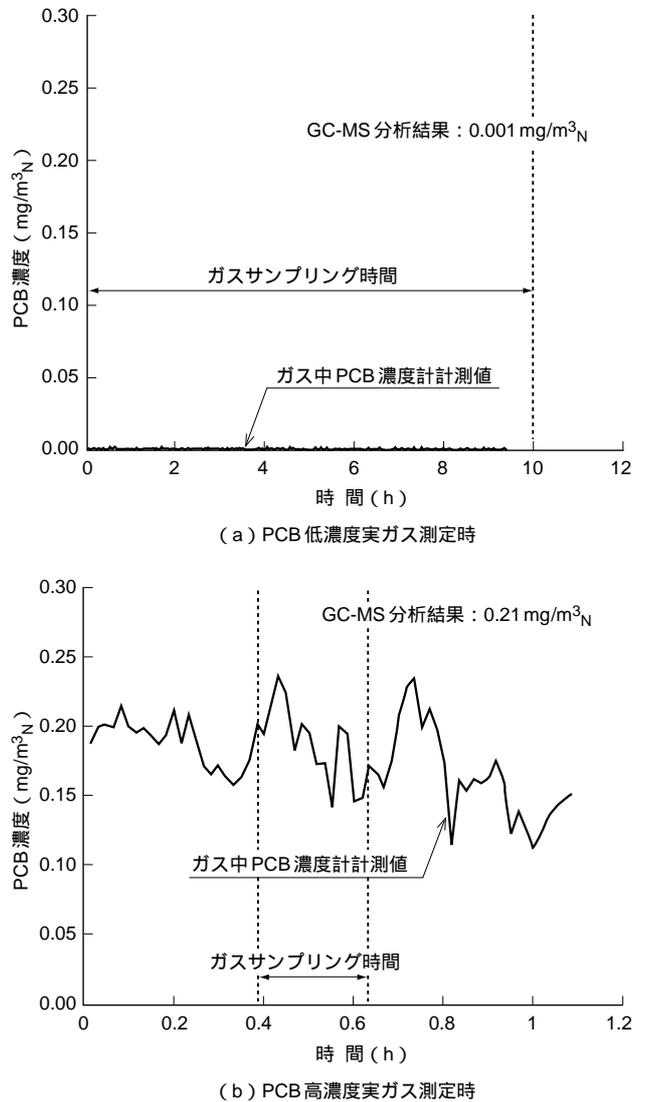


図5 実ガスにおける公定分析との比較 ガス中 PCB 濃度計 (MOHMS-21GP) では、低濃度及び高濃度 PCB 両方において公定分析結果と良い整合性があることが把握できた。

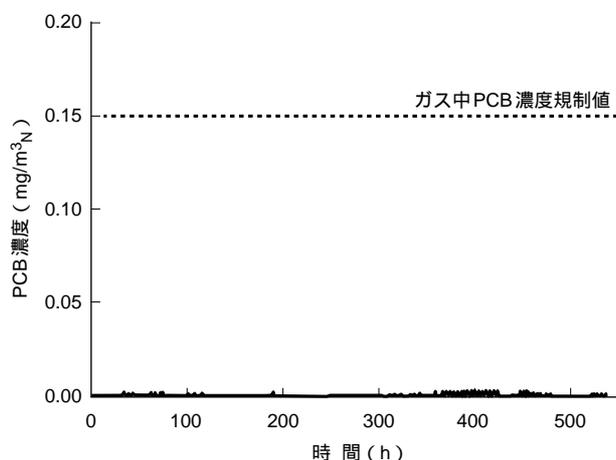


図6 当社PCB自家処理プラント実ガス計測結果 PCB処理工程において規制値0.15 mg/m³_Nを大きく下回るガス中PCB濃度をリアルタイムで計測可能なことが確認できた。本結果よりガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)は安全性に優れたPCB処理が実施されていることを確認できる有用なツールであり、PCB処理工程における安全確保に極めて有用な装置であることを評価できた。

き、ガス中PCB濃度計としての実用性を実証した。

4.2.2 PCB自家処理プラント実ガス計測試験結果

図6に当社PCB自家処理プラント実ガス計測結果の一例を示す。図はPCB水熱分解プラント排ガス及び容器処理プラント中作業環境ガスをガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)にて計測した結果を示す。図の横軸は時間、縦軸はPCB計測濃度を表す。図に示すとおり、PCB処理工程において、規制値0.15 mg/m³_Nを大きく下回るガス中PCB濃度をリアルタイムで計測できることを確認できた。本結果からガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)は安全性に優れたPCB処理が実施されていることを確認できる有用なツールであり、PCB処理工程における安全確保に極めて有用な装置であることが評価できた。

5. ま と め

ガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)の技術的特徴及び計測試験結果について示し、本装置のガス中PCBリアルタイム計測の有効性を実証した。以下に主な結果を示す。

- (1) リアルタイムガス中PCB濃度計測手法として、ガス直接導入式レーザーイオン化TOFMS計測法を適用することで、計測時間1分でPCB計測感度0.01 mg/m³_Nが十分に達成できることを確認した。
- (2) PCB処理プラントの実ガスにおいても、メインガス組成及び共存物質の影響なくPCB計測が可能であることを確認できた。このことからガス中PCB濃度計(MOHMS-

21GP)は安全性に優れたPCB処理が実施されていることを確認できる有用なツールであり、PCB処理工程における安全確保に極めて有用な装置であることが評価できた。

以上、本PCBモニタリング装置はPCB処理における安全性確保に重要な役割を果たすものと確信する(内容についての問い合わせは、本社機械事業本部環境ソリューション部：03-6716-3735まで)。

PCB分析の観点から計測装置に関する多くの御指導を賜った国立環境研究所森田統括研究官及びTOFMS計測技術開発に多くの御助言を賜ったミシガン大学のLubman教授に謝意を示す。

参 考 文 献

- (1) (財)産業廃棄物処理事業振興財団, PCB処理技術ガイドブック, ぎょうせい(1999)
- (2) D. M. Lubman, "Lasers and Mass Spectrometry", Oxford University Press(1990)
- (3) 出口祥啓ほか, レーザによるダイオキシン計測, 燃烧研究119号(2000)p.37-40
- (4) 吉良雅治ほか, レーザイオン化TOFMS法のガス中PCBモニタリングへの適用, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2002)p.775-777
- (5) 土橋晋作ほか, レーザを用いた有機ハロゲン化物リアルタイム計測, 第40回燃烧シンポジウム講演論文集(2002)p.403-404
- (6) R. D. March, "Quadrupole Storage Mass Spectrometry", JOHN WILEY & SONS(1989)
- (7) (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)



土橋晋作
技術本部
長崎研究所
第一実験課物理チーム



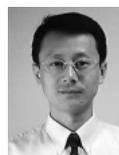
出口祥啓
技術本部
長崎研究所
応用物理研究室 工博



吉良雅治
機械事業本部
環境・ソリューション
輸出部次長



田中隆一郎
長崎造船所
火力プラント設計部
エネルギー・環境技術課



猪澤祥規
長崎造船所
火力プラント設計部
計装電気課