沿岸域の堆積泥を対象とした 示差熱分析手法の確立

高田 大貴¹・森本 優希²・TOUCH NARONG³・中下 慎也⁴・日比野 忠史⁵

¹学生会員 広島大学 大学院工学研究科社会基盤環境工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: m175472@hiroshima-u.ac.jp

²正会員 広島大学 大学院工学研究科社会基盤環境工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: y-morimoto@hiroshima-u.ac.jp

³正会員 広島大学特任助教 大学院工学研究科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: narong-cambodia@hiroshima-u.ac.jp

⁴正会員 広島大学助教 大学院工学研究科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: nakashita@hiroshima-u.ac.jp

⁵正会員 広島大学准教授 大学院工学研究科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: hibinot@hiroshima-u.ac.jp

示差熱計や熱重量計を使用した物質の熱反応特性の解明は広く行われている。本研究では特に沿岸域に多く堆積する底泥(堆積泥)を対象に示差熱分析を行い、分析手法を提案した。堆積泥中には無機物、有機物が多種多様に含有されており、より精度の高い分析を行うために試料の前処理方法(乾燥法、粒度調整法)と最適な加熱速度、試料量の提案を行った。本実験から(1)100℃以下の揮発性物質を評価するための乾燥法として、凍結乾燥が最適であるが、50℃炉乾燥を凍結乾燥の代用として使用可能、(2)75μm以下に試料を粒度調整することでバラツキの小さい測定が可能、(3)試料の吸熱・発熱反応を高精度でとらえるためには5~10℃/minの加熱速度が適切、(4)試料量の適度な増加によるDTA(吸熱・発熱量)の増大により有機物の特定が容易であることが明らかとなった。

Key Words : thermogravimetric analysis, elemental analysis, sediment, pretreatment, heating rate

1. はじめに

沿岸域に堆積する底泥(堆積泥)には植物プランクトンや陸水起源の有機物のみならず未処理下水等の生活排水起源の有機物が多く含まれている。堆積泥は性状の異なる有機物により構成されており、堆積泥中の有機物の特定は困難になる場合が多い。しかし、有機物の燃焼特性は分子構造によって特徴があることから、有機物の燃焼特性を詳細に調べることで堆積泥に含まれる有機物を特定できる可能性がある。

過去数十年にわたって、有機物に含まれる全有機炭素量と有機物の燃焼で得られた燃焼減量との関係から有機物性状の推定に関する研究が多く行われている(例えばPerie¹⁾)。分解速度が速く構造が不安定な有機物(多糖類、タンパク質、脂肪等)は燃焼され易く、フミン酸、フルボ酸、ヒューミン等の腐植性有機物の燃焼温度は高いことが知られている²⁾。

本論文では粘土やシルト粒子に有機物が付着して構成される堆積泥の燃焼特性を把握することを目的としている。示差熱計を用いて堆積泥中の粘土鉱物、有機物の燃焼特性を把握するに伴い、有機物組成が異なる

堆積泥を対象とした示差熱分析手法の確立を試みた。

2. 有機物の推定法と示差熱分析の問題点の把握

(1) 堆積泥の定義とその構成

有機物は金属イオンや粘土鉱物に化学吸着して錯体(腐植性有機物)を形成する場合が多い。有機物は電氣的に不安定であるため、静電吸着により粘土鉱物に付着した状態(安定化)を形成する。泥粒子の集合体の間に補足された有機物も存在している。本研究では粘土鉱物に有機物が付着して形成された75μm以下の粒子を堆積泥として記述している。

有機物(炭素化合物)はC, H, N, S, O等の原子が結合して形成されるため、その構造は無数に存在する。したがって個々の有機物の構造は複雑であり、特定は不可能である。しかしながら、有機物は共通した構造を持ち、その構造の燃焼により有機物の種類に応じた燃焼特性を有している。Cuyppersら³⁾は有機物の示差熱から有機物の特定を試みており、脂肪酸、セルロース等の構造が不安定な有機物は290~310℃で最も燃焼(ピークの出現)し、腐植性有機物であるフルボ酸、フミン

酸は370~390℃, 530~540℃がピークとなることを示している。フミン酸はフルボ酸よりも耐熱性が高いため、より高温域で燃焼する。一方、堆積泥は有機物の燃焼の他に水分子、水酸基、構造水が組成物として含まれており、これらは燃焼により脱水する³⁾。水分子は100℃以下、水酸基は100~200℃、構造水は400~500℃で脱水する代表的な温度である。ちなみに、鉱物は生成時に様々な結合構造を形成しており、H、Oの結合形態(組成量)が鉱物に固有であるため、脱水温度が異なっている。

本論文ではCuyper²⁾が行なった燃焼温度による構造不安定な有機物と錯体状態にある腐植性有機物の区分の結果をもとに、堆積泥中の有機物に対する示差熱分析の実用性について検討する。

(2) 既存の有機物含有量の測定方法

有機物量の測定方法には簡易的な燃焼法である強熱減量(IL: Ignition Loss)、試料の加熱時に発生するガスから成分や成分量を直接測定するGC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析)、試料ガスと水素の燃焼反応から有機化合物を特定するGC/FID(水素炎イオン化分析)等がある。Galbacs⁴⁾、Cuyper²⁾は示差熱分析(TG-DTA)による重量と燃焼反応の相関関係から物質の特定を試みていた。また、福井⁵⁾はCuyper²⁾の結果に基づいてフミン酸やセルロース等の標準物質を堆積泥と混合して燃焼実験を行い、燃焼特性から不安定な有機物と腐植性有機物の分類方法(IL₃₀₀法)を提案した。さらに、日比野⁶⁾は堆積泥から抽出した腐植性有機物量を直接測定し、燃焼特性から求められる腐植性有機物量と比較して、IL₃₀₀法の妥当性を示した。

(3) TG-DTAによる燃焼試験

示差熱計(島津製 DTG-60H)では有機物が燃焼した時の発熱吸熱信号(DTA)と熱重量(TG)が測定(示差熱と熱重量同時測定)される。DTAとTGの変化から得られる吸熱・発熱反応から物質の相変化等が推定できる。有機物の熱分解、脱水と鉱物の融解は吸熱反応であり、有機物の酸化と酸化分解は発熱反応として現れる。DTAのシグナルは吸熱時には下に凸、発熱時には上に凸のピークが検出される。また、脱水、蒸発、分解ではTGが減少し、酸化反応(O₂の結合)が起これば増加する。有機物の構成が複雑であるため、堆積泥を対象とした示差熱分析は困難であり、その分析手法が研究者によって異なる。例えば、Francioso⁷⁾らは試料質量10mgを加熱速度10℃/minで測定を行い、Galbacs⁴⁾は試料質量5~10mgを加熱速度20℃/minで測定している。すなわち、測定に対する客観的な評価はできてい

図-1 標準物質の示差熱分析結果

ないのが現状である。

図-1に標準物質である(a)インジウムと(b)リグニン、さらに土の主たる構成要素の粘土鉱物とされている(c)まさ土、(d)ではリグニン10mgとまさ土20mgを混合した場合の示差熱分析結果を示した。

a) 金属(インジウム)の融解(図-1(a))

金属は揮発せず融解するため、熱重量(TG)は一定となる。インジウムは融点に達すると急激に吸熱(融解)し、徐々に回復する収熱反応が明確に現れている。インジウムは加熱と同時に周囲の熱を吸収して保熱し、融点である156.0℃に達すると融解する。融解温度の156℃で直ちに吸熱し、融解終了後に吸熱ピークが現れる。吸熱ピーク後は周囲の温度まで回復し、融解前と同様に保熱していく状態が理解できる。図中のDTAの初期値(ベースライン)との差が保熱量であり、吸熱、発熱反応が無い場合には明確なピークは現れず、物質内に徐々に熱が蓄積(保熱)する。

b) 有機物(リグニン)の燃焼(図-1(b))

リグニンは植物の細胞壁を構成する高分子の有機物であるが、様々な組成分子の集合体である。リグニンの燃焼域では、吸着水(水分子)の脱水や組成の異なる有機物分子の燃焼が生じるため、様々な温度で減量する。70℃付近から水分子の脱水に伴って吸熱し、約200℃、360℃と420℃からの発熱反応が確認できる。DTAは緩やかな熱重量曲線とは異なり、減量に依存しない変化をしている。これは、高分子の腐植性有機物の燃焼が継続して生じているからである。

c) 粘土鉱物(まさ土)の燃焼(図-1(c))

粘土鉱物も金属、有機物と同様に保熱する特性がある(50℃~300℃)。粘土鉱物はその構造上、水酸基や構造水を含んでおり、脱水による吸熱を伴った減量が生じる。熱重量の勾配は450℃を超えて大きくなってい

図-2 試料作成法の IL (=DTG/初期乾燥質量) による検討

る。DTAは熱重量曲線より約50℃低い約400℃から吸熱勾配が大きくなっている。これはまさ土に含有される構造水が脱水するからであると考えられる。450℃からの減量はリグニンの燃焼でも表れているが、リグニンでは発熱を伴うのに対し、まさ土では吸熱を伴っている。

d) リグニン-まさ土混合試料の燃焼 (図-1(d))

図-1(b), (c)よりリグニンは約470℃に発熱のピークを、まさ土は470℃に吸熱のピークを示している。リグニン-まさ土混合試料では、約380℃からDTAに吸熱反応が現れ、470℃で吸熱のピークを示すことから、吸熱反応を示すまさ土の燃焼特性を反映していると言える。このことから、図-1(d)のような発熱と吸熱が同時に生じる混合物の示差熱分析では含有物の組成・量によって、発熱・吸熱のDTAが合算されると考えられる。

堆積泥は多種多様の有機物と無機物で構成されているため、測定されるDTAは発熱、吸熱、さらには試料内に蓄積される保熱反応が合算された値を示している。したがって、DTAの変化特性から各含有物質の発熱・吸熱反応を推定するためには、試料の前処理や示差熱分析に用いる加熱速度、試料質量を変化させて測定する必要があると考えられる。

3. 試料の前処理法の検討

(1) 試料作製法

少量の試料を用いる示差熱分析では、試料状態に依存して測定結果にバラツキが生じることが考えられる。特に保水能力の高い堆積泥では乾燥による収縮固化のため、試料の均一性を保つのは難しい。ここでは、堆積泥を50℃炉乾燥させた後に、A：乳鉢ですり潰した状

図-3 乾燥法を変えた示差熱分析結果

態(試料A)と、B：すり潰した後75μm以下に粒度調整した状態(試料B)の2条件で示差熱分析結果を比較した。2条件で調整した試料に対して各々3回の示差熱分析が行われた。図-2には(a)試料Aと(b)試料Bの燃焼結果が示されている。TGはIL (=DTG/初期乾燥重量TG)に換算して示している。固化した粗い粒子が含まれる試料Aでは3回とも異なる値が得られたのに対し、75μm以下に粒度調整した試料Bでは3回の測定で類似(誤差1.0%以下の差)の結果を得た。また試料Bでの減量は試料Aの最大値に近くっており、固化した状態にある粒子には有機物の含有量が少ないことがわかる。この結果から乳鉢ですり潰せない粗い粒子は粘土粒子を中心として乾燥収縮(固化)が起こると予想される。堆積泥では乾燥による収縮率が土粒子と有機物で異なるため、すり潰した後の粒度調整により試料のバラツキを抑制する手法として有益である。

(2) 試料の乾燥法

a) 乾燥法による残留物質の検討

堆積泥の乾燥過程では有機物の揮発、乾燥収縮等が起こるため、乾燥による試料の不均一化等の影響を排除する必要がある。乾燥法の特徴を把握するため、凍結乾燥、風乾(25℃室内乾燥)、炉乾燥(50℃、100℃)を比較した。分析には福山内港で採取された有機物含有量の多い堆積泥⁹⁾を使用した。これまで含水比の測定は100℃乾燥で行なってきたが、50℃で炉乾燥を行ったのは100℃以下で揮発する物質を検討するためである。100℃炉乾燥法と凍結乾燥法、風乾法、50℃炉乾燥法を比較することで100℃以下での蒸発と揮発状況を検討した。試料は前節に示した方法(試料B)で作成した。各乾燥法で作成した試料の示差熱分析と元素(CHNS)分

析を合わせて行うことで 100℃までの残留物質の推定を試みた。なお、燃焼による減量原子は C, H, N, S の他に O があるが、示差熱分析が燃焼法であるため O の測定はできない。示差熱分析には、各試料をそれぞれ 30mg 使用し、加熱速度は 5.0℃/min として 850℃まで連続的に昇温させた。

b) 乾燥法の決定

図-3 に各乾燥法によって作成された試料の(a) IL, (b)DTA が示されている。図-3(a)では示差熱計において 100℃の加熱で水分は完全に蒸発するとして、100℃炉乾燥試料の IL₁₀₀ (100℃における IL) を基準としており、100℃炉乾燥と各乾燥法での 100℃までの減量差は、揮発性物質あるいは水分の気化によるものとする。なお、100℃炉乾燥試料で 100℃加熱時の減量 10mg/g は試料作成段階での水分の付着量であると考えられる。凍結乾燥では水分が 98%以上除去できることから、凍結乾燥での 100℃炉乾燥試料との差 (IL) は揮発性物質、100℃付近の吸熱ピーク (DTA) は揮発性物質の気化として考えられる (図-3(b))。

また、50℃乾燥と減量の差が小さいことから 50℃炉乾燥試料は凍結乾燥と同等の乾燥法として用いることができる。ただし、凍結乾燥試料と 50℃炉乾燥試料に含まれる揮発性物質は約 20mg/g であるが、DTA では両試料で吸熱量が異なっている。凍結乾燥は乾燥時に試料の構造を保持する⁸⁾が、50℃乾燥においては乾燥収縮が生じることで試料が燃焼しにくくなる。試料の固化は DTA における吸熱のピークや大きさの現れ方を変化させる可能性がある。水分が残る 25℃風乾における DTA での約 80℃付近のピークは主に水分の脱水による吸熱であると推定できる。ちなみに、100℃以上での DTA の変化は基本的に乾燥した試料の状態に依存した発熱反応を示している。凍結乾燥試料では伝熱しやすい状態が現れており、固結試料では、伝熱しにくい状態にあると推定される。

図-4には各試料の CHNS 分析結果が示されている。C の 100℃炉乾燥試料と凍結乾燥試料との差は 8mg/g 程度である。H+S の 100℃乾燥試料との差が約 11mg/g で同程度であり、揮発物質量 (IL₁₀₀) が 50℃炉乾燥試料と同程度であったことから凍結乾燥試料での C の差 8mg/g はサンプリング誤差として考えられる。また、風乾、50℃乾燥による C の減量に有意差がないことから、本試料では揮発性物質は無機物であると考えられる。100℃炉乾燥では S と H の減量が顕著であることから、揮発性物質は硫黄化合物 (H₂S, S 等) であると推定される。乾燥が不十分な 25℃風乾で H の残留が多いことから、凍結、50℃乾燥試料との H の差は水分量として推定される。凍結、50℃乾燥試料では IL, DTA と同じと見なせる特性を有しており、乾燥法として凍結乾燥、ま

図-4 各乾燥試料の CHNS 分析結果

図-5 異なる加熱速度による示差熱分析結果(30mg)

たは 50℃炉乾燥を用いることが妥当である。ただし、50℃炉乾燥により試料が収縮固化することを考えれば凍結乾燥法が最適と判断される。

4. 示差熱分析手法の検討

(1) 加熱速度に対する燃焼の依存度

堆積泥中には発熱物質や吸熱物質が多様に含まれているため、加熱速度に依存して発熱、吸熱が重なり燃焼物質の特性 (DTAのピーク等) を見逃す機会が増していくことが予想される。ここでは試料30mgに対して加熱速度を20, 10, 5, 1℃/minに変化させて示差熱分析を行い、得られたIL-DTAの関係から適切な加熱速度を検討した。

a) サンプリング状況

図-5に加熱速度を変化させて示差熱分析した時の(a) ILと(b) DTAを示す。これまでの分析では同試料において減量 (IL) の顕著な差は生じていないことから、図-5(a)での各加熱速度に対するILの差は試料のバラツキ (サンプリング誤差) として考えられる。また、400℃以上で燃焼する難燃性物質 (リグニン等の有機物、構造水、炭酸カルシウム等) の減量が各々の試料で異なることから、土粒子の組成が異なっていることが予想

できる。特に10°C/minでの燃焼では420°CからのDTAの変化が他の試料と異なるため、他の試料にない吸熱反応を伴う物質が含有されていることがわかる。

b) 加熱速度差によるDTAの変化

図-5(b)に示すDTAでは100°C以下で起こる揮発過程において加熱速度が速くなるにつれ吸熱量が大きく、かつピークが高温側にずれていることがわかる。吸熱開始温度が等しいことから揮発物質は同質であると推定できる。吸熱のピークの大きさは物質の反応熱と加熱量の和を示している。低い加熱速度では加熱量、速い加熱速度では反応熱が卓越する。1°C/minでは100°C以下のDTAに変化がなく、加熱速度が遅いと吸熱現象が現れなくなることがわかる。吸熱ピークが現れないのは、揮発での熱利用よりも加熱による熱供給が多いためである。さらに、1°C/minでは発熱（200°C以上）による保熱も小さく、低加熱速度では吸熱と同様に発熱による有機物への保熱もDTAの変化に現れにくいことがわかる。したがって、低加熱速度による燃焼では物質の熱反応が現れなくなるため、適当な速度の加熱が必要となる。20°C/minにすると吸熱量が増加する傾向にあり、加熱速度が遅い場合とは逆に速い場合には吸熱分を周辺温度で補完できない状態が生じる。

c) DTA特性

腐植性有機物と構造不安定な有機物の違いはDTAの変化特性から判断できる。不安定有機物の燃焼によって堆積泥は発熱に伴い減量する。発熱減量前の物質の保熱量と発熱減量後の物質の保熱量は不安定有機物の減量分だけ小さくなる。全ての試料において300°Cを越えると減量に伴ってDTAは下げ勾配となる（図-5）。腐植性有機物の燃焼域でのDTAの低下は腐植性有機物の燃焼に伴った発熱、不安定有機物の燃焼に伴う保熱量の低下、構造水の蒸発に伴った吸熱（図-1(c)）による影響を含んでおり、構造水の脱水に伴う熱供給の停滞等がDTAを低下させることを示している。また、300°Cを越えて燃焼する物質では図-1(a)に示したインジウムのような明確なピークを持つ熱量変化は現れない。これは個々の有機物が高分子であり、かつ燃焼温度の異なる有機物や難燃性物質が種々に含まれているためである。

d) 加熱速度の決定

20°C/minの加熱速度では大きな保熱量がDTAに現れている。しかし、加熱速度が速い燃焼では吸熱からの回復が遅れる（ピークが高温側にずれる）ため、保熱への転向が遅くなり、吸熱反応後の発熱反応を捉え難くなる。発熱反応が起こる構造不安定な有機物の燃焼では、200°C前後での変化（吸熱→発熱過程）の勾配変化を捉えることができない20°C/minの加熱速度は適当ではないと判断される。5°C/minと10°C/minでは吸熱のピーク

図-6 異なる試料量による示差熱分析結果

が早期に現れることから、吸熱反応に引き続く発熱反応を捉えるには適当な加熱速度と判断できる。

(2) 試料量に対する燃焼の依存度

試料の燃焼は表面から起こることから、確実に燃焼させるための適切な試料量を決定することが必要となる。試料量は30mg, 20mg, 10mg, 5mgとして示差熱分析を行い、得られたIL-DTAの関係から試料量を検討した。加熱速度は燃焼物質の種類と量に対応させて変化させる必要があるが、本検討では前節での結果から加熱速度として5°C/minを採用した。

a) 試料量の差によるDTAの変化

図-6には試料量を変えて示差熱分析をした時の(a) ILと(b) DTAが示されている。本分析においてはILの差が小さいことから、4つの分析試料のサンプリングは均一と言える。ILに対する試料量の増加の影響が小さいことは、DTAが試料重量に依存した変化であることを示している。すなわち、本分析結果ではDTAの差は試料量の差、効果として考えることができる。

図-6(b)から揮発による吸熱量、および有機物燃焼による発熱量は試料重量に依存して大きくなっていることがわかる。この傾向は加熱速度に対する依存性と類似の特性を示している。加熱速度の増大によってDTAのピークは高温側へずれた。一方、脱水によるDTAピーク温度（100°C以下）は、試料量の増加に依存せず、約80°Cに現れている。さらに、300°Cまでの不安定有機物の燃焼では試料量の増加に伴って発熱のピークが低い温度側で現れている。これらのことはDTAに現れる熱量（発熱・保熱量）は物質質量と加熱速度に依存することを示している。加熱速度が一定のとき、試料量が多いほど発熱・保熱量は大きくなる。また、加熱速度

が速い程、試料が短時間で昇温されるため、加熱速度が遅い時と比較して単位時間あたりに燃焼する有機物量が多くなり、発熱・保熱量が大きくなる。しかし、加熱速度が速くなると保熱時間（量）は短くなり、燃焼特性の変化を捉えにくくなる（1°C/minでは20°C/minの20倍の時間、熱を受けている）。

b) 試料量の決定

5mgでのDTAは1°C/minのDTA（図-5）と同じ傾向を示しており、少試料量（5mg）の燃焼量では、加熱速度が遅いことと同じように、DTAの変動が小さいことから適当な重量ではない。吸熱、発熱反応ともに保熱容量と熱供給速度がDTAの変化を決定しており、最適な重量と加熱速度の組み合わせがあることがわかる。今回の検討では5°C/minの加熱速度を適当としており、この加熱速度に適応する試料量が存在する。堆積泥が熱収縮すると有機物が無機物内に閉じ込められるために、重量や加熱速度によって保熱量が変動すると考えられる。不安定有機物の燃焼によるDTAの増大は熱収縮した無機物内に反応熱が保持されるためと考えられる。DTAの増大は試料重量に依存して現れていることから、試料量が多くなると堆積泥中の有機物の発熱反応を区別でき、不安定有機物と腐食性有機物の差は判定はし易くなる。ただし、有機物個々の燃焼特性は平均化（平坦化）され判定できなくなる。試料量は目的に合わせて決定することが必要となる。

5. おわりに

本研究で得られた結論を以下にまとめる。

- (1) 100°C以下の揮発性物質を評価するための乾燥法として、凍結乾燥が最適であるが、50°C炉乾燥を凍結乾燥の代用として使用できる。
- (2) 試料を 75µm 以下に粒度調整することでバラツキが小さく、堆積泥中の有機物量を十分に反映した分析

を行うことが可能である。

- (3) 5~10°C/min の加熱速度を使用することで堆積泥の発熱、吸熱反応を高精度でとらえることができる。
- (4) 試料量が多いほど DTA の反応が顕著であることから、20~30mg 程度の試料量を使用することが適切である。

謝辞：本研究は科学研究費補助金（課題番号：15H05221, 16H04418 および 16K14311）による助成を受けた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Perie, C. and R. Ouimet : Organic carbon, organic matter and bulk density relationships in boreal forest soils, *Canadian Journal of Soil Science*, Vol.88, No.3, pp.315-325, 2008.
- 2) Cuypers, C.T. Grotenhuis, K.G.J. Nierop, E.M. Franco, A.D. Jager and W. Rulkens : Amorphous and condensed organic matter domains : the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter, *Chemosphere*, Vol.48, pp. 919-931, 2002.
- 3) 加藤忠蔵: 粘土鉱物の吸着水・層間水・構造水の状態, 粘土科学, 第 29 巻, 第 3 号, pp.118-128, 1989.
- 4) Galbacs, G. T. Kantor, L. Moens and R. Dams : Mass spectrometric studies of thermal decomposition products of reference materials for use in solid sampling atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Vol. 53, Part B, pp.1335-1346, 1998
- 5) 福井勝吾, 中岡孝行, 中下慎也, 日比野忠史 : 有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥性状に関する研究, 土木学会論文集 B1 (水工学), Vol. 69, pp.1417-1422, 2013.
- 6) 日比野忠史, 太刀内紘平, TOUCHNARONG, 中下慎也 : 沿岸域に堆積する有機泥に含まれる有機物の分類法, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 70, No. 2, pp. I_1101-I_1105, 2014.
- 7) Ornella Francioso, Daniela Montecchio, Paola Gioacchini, Claudio Ciavatta: Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization (¹³C-¹⁵N) of humic acids from different origins, *Applied Geochemistry* Vol.20, pp.537-544, 2005
- 8) 三浦哲彦, 山寺彰, 日野剛徳 : 間隙径分布の測定に基づく海成粘土の圧縮特性に関する考察, 土木学会論文集 No.624, III-47, pp.203-215, 1999.

(2017.3.15 受付)

PROPOSAL OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS METHOD FOR LITTORAL SEDIMENTS

Hiroki TAKATA, Yuki MORIMOTO, Narong TOUCH, Shinya NAKASHITA and Tadashi HIBINO

Differential thermal analysis (TG-DTA) has been widely used for identifying the organic matter characteristics of sediment; however, different methods of TG-DTA have been conducted. This study aims to propose the method of TG-DTA for the analysis of littoral sediment. Namely, methods of sample pretreatments (i.e drying and sieving), optimum heating rate, and sample amount were proposed. It was found out that (1) 50°C drying sample could be used instead of freeze drying sample, which can evaluate volatile substances below 100°C, (2) a more accurate TG-DTA could be obtained by using the sample smaller than 75 µm, (3) endothermic / exothermic reactions could be clearly examined at the heating rate of 5–10°C/min, and (4) increasing weight of sample resulted in a clear variation of DTA, leading to a easier identification of organic matter present in sediments.