

ステップ昇温による炭素成分の熱分析

伊 瀬 洋 昭 泉 川 碩 雄 渡 辺 武 春
(大気部)

1 はじめに

大気中の炭素成分は、浮遊粒子状物質の発生源の同定や地域の汚染レベルの評価に利用され、また対流圏での太陽放射の吸収を支配する因子としても最近注目されている。とりわけ大都市東京においては、浮遊粒子状物質の削減を図るうえで、自動車など燃焼に伴い排出される元素状炭素や炭化水素化合物、二次的に生成される光化学有機エアロゾルなど、制御可能な人為的主要発生源由来の粒子の指標として炭素成分が重要な意味をもっている。

しかし、エアロゾル中の炭素成分の分析は、元素状炭素と有機炭素を熱分離する手法などが試験研究機関によって異なっており、未だ分析法が確立していない。そのため、熱分離分析法の確立にむけて環境庁委託研究「エアロゾル中の炭素成分の熱分離に関する調査」が昭和60年度から行われ、その一環として同一試料の分析値を比較するラウンドロビン調査が実施されている。

当研究所では、元素分析計を改造した装置を従来使用してきたが、迅速に分析できる反面、炉温度制御方式のため試料温度の正確度・精度に若干の問題があり、熱分離の再現性の向上を図ることには限界があった。

そこで、炭素成分の熱分離分析を正確な温度制御のもとで高感度、迅速にでき、かつサーモグラムによるキャラクターゼーションの検討が可能な分析装置が必要と考え、そのための検討を行った。

今回、そのような目的で製作された熱分析システムについてその概要を紹介し、使用例としてステップ昇温による自動車排気粒子の分析について報告する。

2 装 置

熱分析システムは、図1のような構成からなり、赤外線熱処理炉又は示差熱重量分析装置に入れた試料から

揮散・分解・燃焼によって発生するガス中の炭素を、酸化銅触媒を通しCO₂としてNDIR法で測定・定量する装置で、サーモグラムを試料温度・重量変化・示差熱変化とともに同時にコンピューターで解析するものである。

赤外線熱処理炉は、約900°C/分の急速加熱ができ、試料表面温度又は雰囲気温度のどちらかを選択して計測・PID制御を行うことにより、精度の高い熱雰囲気を任意に設定することを可能にした。なお、試料の色による赤外線吸収量の違いからくる測定誤差を除くため均熱筒を装着した。また雰囲気ガスはN₂、Heの切り替え及びO₂(又は高純度AIR)との混合ができるよう設計し、流量制御、希釈制御のため、マスフローコントローラー(N₂用・He用の2種)を使用した。NDIR

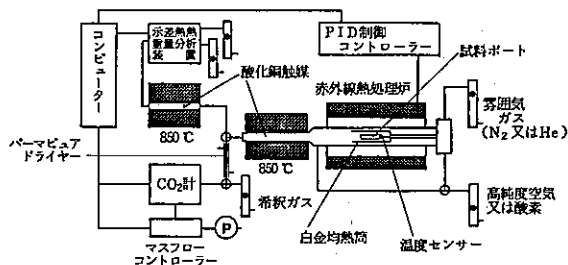


図1 熱分析システム構成図

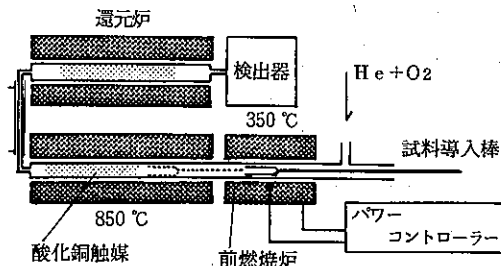


図2 元素分析計に前燃焼炉を増設した装置

法の分析上妨害となる発生ガスの水分については、必要に応じてパーマピュアドライヤーによって除去した。

3 温度制御性能の比較検討

従来から使用してきた分析計は、図2に示すように元素分析計 (MT-2型) に前燃焼炉を増設したもので、抵抗炉の炉心付近の空気温度をモニターする熱電対とパワーコントローラーを用いて制御するものである。しかし、試料温度や雰囲気ガス温度を用いて制御することは、抵抗炉の昇温速度が遅いため迅速な応答が期待できず困難であった。

通常分析においては、抵抗炉制御によっておきる試料温度の変動、並びにその変動周期と元素分析計のインタバルとの間のずれ、試料挿入位置による試料温度の変動などが、主な誤差要因として考えられる。

安定時における試料温度の変動は、図3のとおり熱分

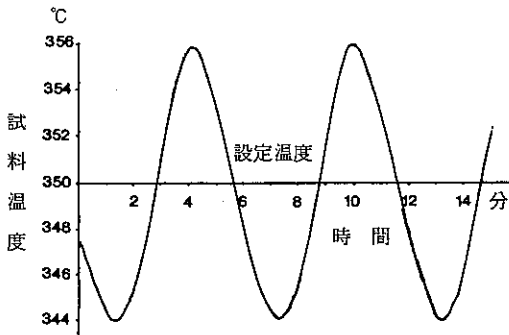


図3 安定時における試料温度の変動 (元素分析計改造装置)

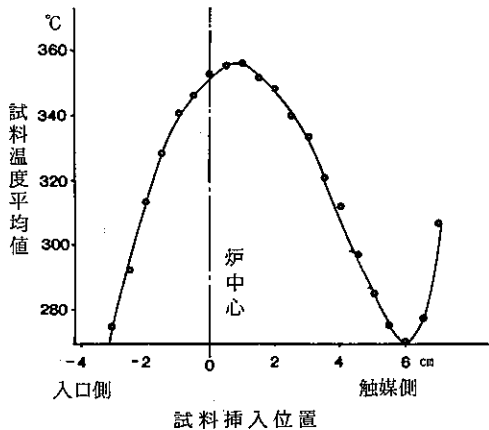


図4 試料挿入位置による試料温度平均値の変動

離温度平均値350°Cで標準偏差3.2°C、最高値356°C程度であった。一方、試料挿入位置による試料温度の変動は図4に示すように比較的大きく、実験技術上、試料位置による誤差をなくすためには試料位置の固定が必要なることがわかった。

また、試料挿入時には一時的に炉心温度の低下をきたすため、制御電流が過剰に流れ、安定時よりも若干大きく試料温度が変動する傾向が見られた。試料の挿入に伴う試料温度の変化は、図5に示すとおりで、元素分析計の分析サイクルの5分間、設定温度を精度よく維持することができない場合があった。

そこで本熱分析システムでは、試料固定・赤外線昇温方式を採用し、温度検出部と赤外線加熱の時間的ズレから生じる制御時のハンチングを防ぐため、PID (Proportional・Integral・Differential) 制御方式を用いて、試料温度の正確度と精度の向上を図った。

なお、赤外線炉で急速昇温をする際に問題となるの

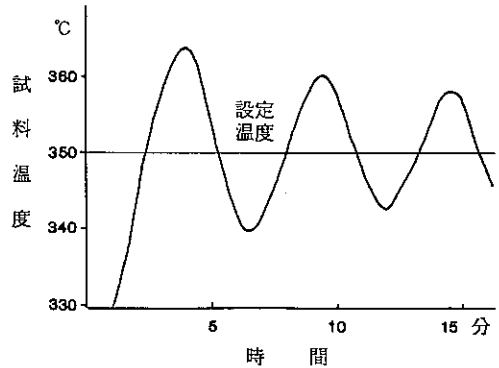


図5 試料挿入に伴う試料温度の変動

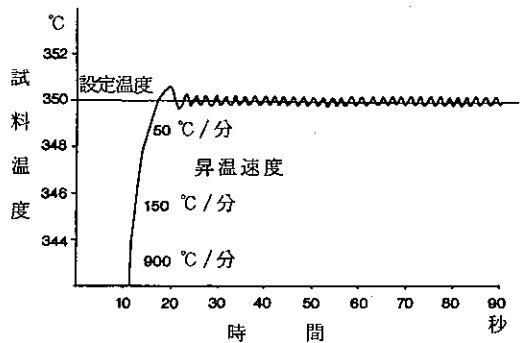


図6 熱分析システムにおける試料温度の変動

は、オーバーシュートによって、一時的に設定温度より高くなる点である。その対策として、設定温度に到達させる手前で昇温速度を低下させるステップを設定することによって、設定温度へ正確に到達させ、維持することができた。温度制御の一例として、350℃におけるステップ昇温の試料温度変動を図6に示す。

4 定 量

発生したCO₂の定量には積分値を用いた。なお、マスフローコントローラーを使用しているため、酸化効率の算定とNDIRのキャリブレーションが行われていれば、積分値から直接定量することも可能である。炭化水素化合物の酸化効率を含めて定量する方法として、粉体の標準試料を精秤したものを使用する方法、CH₄ガスをガスタイトンリンジで注入する方法、アジピン酸標準溶液をろ紙にしみ込ませたものを使用する方法などについて検討したところ、いずれもよいリニアな関係が得られた。ただし、高感度なため粉体試料では試料量が少なく秤量誤差を生じやすいので注意を要する。

5 ステップ昇温分析例

自動車排気粒子はエンジンオイルなどの高沸点有機化合物及び元素炭素が主成分であるが、熱分離の際の保持時間が長くと、沸点以下でも蒸気圧の高い成分は次第に減量する。リニア昇温を行った場合、図7のようなサーモグラムが得られるが、同じ試料についてステップ昇温を行うことにより、図8(B)のように炭素成分についてより特徴的なサーモグラムを得ることができる。

図8の例は、窒素気流下100℃、150℃、300℃、400℃、850℃及び窒素・酸素気流下850℃の6設定温度保持時間24秒のステップ昇温の結果である。

負荷設定が、ダイナモトルク4.5、8.7、16.1kg・mと異なるディーゼルエンジン排気粒子のサーモグラムの比較を示すが、同一速度(70km/時)の走行でも負荷によって炭素成分の構成が大きく変動することなどが認められた。

本装置の設計にあたってご助言をいただいた国立公害研究所水落元之氏に深く感謝いたします。

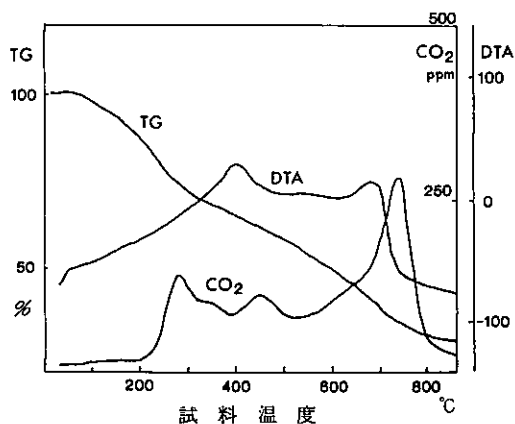


図7 TG-DTA-CO₂ 同時分析のサーモグラム (ディーゼル排気粒子)

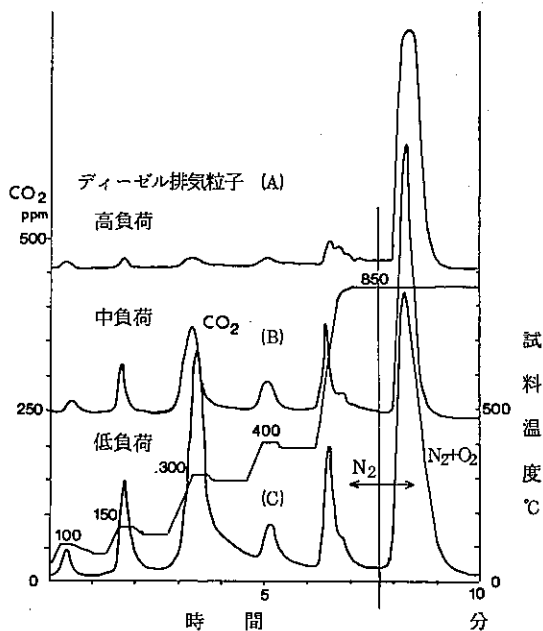


図8 負荷設定の異なるディーゼル排気粒子のステップ昇温サーモグラム (ダイナモトルク (A) 16.1 kg・m (B) 8.7 kg・m (C) 4.5 kg・m)