天然ガスおよびカッティングスガスの炭素同位体比 測定における誤差要因の検討*

岡 田 静 子**・手 塚 真知子**

(昭和63年6月10日受付, 平成元年1月24日受理)

Some Problems of Estimation of Carbon Stable Isotope Ratio of Methane in Natural Gases and in Cuttings Gases

By

Shizuko OKADA and Machiko TEZUKA

Abstract: To examine on accuracy for data in natural gases and cuttings ones, some problems on sampling vessels, preservation period of small amounts of gases for stable isotope mass spectrometry and carbon dioxide preparation were discussed.

As sampling containers, Tedlar bags, Teflon, polyethylene and glass were used. As the results, components in standard methane ($\delta^{13}\text{C}$: -65.4%), changed to -58.2% in Tedlar bags, to -62.4% in Teflon, to -63.7% in polyethylene vessels, while not in glass vessels after one month. When production gas is used as a sample, the change of components showed same tendency as above.

Residual gases in carbon dioxide preparation stage, especially from preceding concentrated gases, affected much on successive determinations.

In ^{13}C stable isotope ratio mass spectrometry, attentions should be on sampling vessels and on excluding residual gases in carbon dioxide preparation stage. Glass bottles are the most favourable for sampling and preservation of gases for the analysis.

1. 緒 言

微量成分分析においては、測定物質の絶対量がマイクログラムからナノグラムレベルと極めて微量であるために、試料の前処理や分析操作中に生ずる試料の組成変化の問題は重要である。すなわちサンプリンク時、試料調製時、測定時に、試料容器、器具、測定系、実験室雰囲気などからの、測定誤差要因が考えられるが、安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 質量分析のための研究例は非常に少ない。

そこで、天然ガスおよびカッティングスガスの炭素同位体比測定における測定精度の向上のために、1) 試料容器 (テドラバック、テフロン容器、ポリエチレン容器、ガラス容器)、2) 低濃度試料の長期保存、3) 炭酸ガス

調製時^{1)~2)}、4) 安定同位体比質量分析時、における問題点を明らかにし、具体的に組成変化をもたらす誤差要因を把握することを試みた。なお、有機系材質の容器に関しては、従来よりガス組成に影響を及ぼすことが知られていたが、炭素同位体組成の変化の度合いや問題点に言及した研究例が見られなかったので、本稿にて報告する。

2. 実 験

2.1 装 置

2.1.1 安定同位体比質量分析計

Finnigan-MAT 社製 DELTA E 型質量分析計を使用した。メタンの絶対量として 0.1ml 未満の場合には、自動微量試料導入システム (オートフリーズ法) を使用した。オートフリーズ法は、炭酸ガス試料 (測定用ガス容器: 容量16ml) を微量試料凍結用容器 (容量: 0.13

* 1988年6月石油技術協会春季講演会において一部発表

** 帝国石油(株)技術研究所

ml) に再トラップすることにより濃縮して、質量分析計のイオン源内に導入するための自動制御システムである。デルタ値測定は、計測時間: 8 秒, 待ち時間: 10 秒, 偏差限界: 1σ , データ数: 8 回で行い, その平均値を PDB 標準値に換算した値で表した。

2. 1. 2 炭酸ガス調製用前処理システム

気体試料を前処理するために, 重川 (1980 年)³⁾ により製作されたシステムに改良を加えた。分取ガスクロマトグラフ, 自動プレカット装置と真空ラインを接続したシステム⁴⁾を用いた。真空ライン内の圧力は, 2×10^{-3} Torr より高真空の状態で使用した。ガスクロマトグラフ用キャリアガスにはヘリウムを使用し, プレカラムにはシリカゲル, 分析カラムにはモレキュラシープ 13X-S を使用し, カラム温度 45°C , 流量 30 mL/分 でメタン分取した。検出器には TCD 検出器をデュアル方式を使用した。冷却トラップの寒剤には液化窒素とドライアイス-イソプロパノールを使用した。

2. 2 器具・測定試料

2. 2. 1 試料容器

テドラバック (弗化ビニール樹脂製, 1 l) はテフロンコック付きのものを使用した。ポリエチレンおよびテフロン容器 (100 ml, 細口型試料容器) は, 試料採取のためにシリコンゴム栓で密栓して使用した。ガラス容器 (100 ml, バイアル瓶) はシリコンゴム栓をし, さらにアルミシールをして使用した。

2. 2. 2 測定試料

1) 標準メタンガス—純度 99.7% 以上 (ガスコロ工業製, 5 l) のものを使用した。

2) プロダクションガス—南長岡 AD-2 坑井ガス (新潟) を使用した。

3) 1%—メタンガス—大気汚染測定用真空瓶に, 窒素をバランスガスとして, 標準メタンガスを 10.0 ml 添加した (ブランク試料)。さらに, メタンと炭酸ガスの濃度比が 1, 2, 4, 10, 20, 50, 100, 200 になるように, 炭酸ガス (純度: 99.99% 以上) を 10, 5, 2.5, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 ml 添加して, 調製した 8 種類の 1%—メタンガス試料とブランク試料を使用した。

2. 3 測定方法

2. 3. 1 メタン成分の安定同位体比質量分析⁴⁾

図 1 に天然ガス・カッティングガス中のメタン成分の安定同位体比質量分析法のフローシートを示した。前処理時は, ヘリウムガスにより, 真空ライン内を大気圧に戻した後, 分取ガスクロマトグラフと真空ラインを接続する。試料中に含まれる窒素, 酸素をプレカットし, メタン成分以降に溶出するエタン, 二酸化炭素などをバックフラッシュにより除去して, メタン成分のみを分取し,

図 1 天然ガス・カッティングガス中のメタン成分の安定同位体比質量分析法

酸化銅—電気炉で酸化した後, 冷却トラップを用いて炭酸ガス測定試料を調製する。炭酸ガス測定試料を安定同位体比質量分析計の試料導入部に取り付けて, 炭素同位体比測定する。

2. 3. 2 試料容器による組成変化

試料容器による組成変化の測定は, ポリエチレン容器, テフロン容器, ガラス容器およびテドラバックについて, 標準メタンガスとプロダクションガスを各容器に保存し, 炭素同位体組成変化を経時的に測定した。

ポリエチレン容器, テフロン容器, ガラス容器 (各 3 コ) の場合は, 試料ガスを水上置換で 90 ml 程度採取し, 水中でシリコンゴム栓で密栓する。保存は, 冷暗所に倒置してガス漏れを防ぐようにした。テドラバックは, 試料ガスで十分に置換して, 採取し, テフロンコックを閉じて, 冷暗所に保存した。

試料調製時, 1 週間後, 2 週間後, 1 ヶ月後, に前処理し, 炭酸ガス測定試料を調製して, メタン成分の炭素同位体比測定を行った。

2. 3. 3 低濃度試料の長期保存における組成変化

1%—メタンガス試料 (N_2 バランス, CO_2 添加) を, ガスタイトシリンジで 10.0 ml 採取し, 前処理した後, オートフリーズ法により炭素同位体組成を測定した。経時変化は, 試料調製時より 7 ヶ月後まで継続して測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 試料容器による組成変化

ガスクロマトグラフ分析のための、天然ガスのテスト用試料採取容器としては、テドラバックおよびステンレス製試料容器を使用している。特に、テドラバックは、安価で取り扱いが簡易であるため、試料数の多いテスト用試料容器として使用されている。

また、有機分析用カッティングスサンプルは掘削現場で採取したカッティングスを、ポリエチレン容器（2 l）に入れ、水を加え、空気のススペースをあけて密栓し、逆さにして保存し溶出ガスを含むヘッドスペースガスを、バイアルびん（100ml）に水上置換してカッティングス

ガス分析に使用している。

安定同位体比質量分析におけるサンプリング時の誤差要因として、試料容器による組成変化を検討した。図2に各種容器中標準メタンガスの経時変化の分取ガスクロマトグラムを示した。試料調製時は、いずれの容器の場合も、メタン成分のピークと、極めて微量の空気によるピークが検出された。しかし、時間の経過とともに、テドラバックとテフロン容器では空気の混入量が増え、空気ピークが次第に増大した。ポリエチレン容器でも、空気の混入は明らかであった。これらの合成樹脂容器における、材質の透過性はテフロン>テドラバック（弗化ビニール樹脂）>ポリエチレンの順であり、それぞれの容器への空気の混入量との相関性を示している。ガラス容

A: テドラバック, B: テフロン容器, C: ポリエチレン容器, D: ガラス容器

図2 各種容器中標準メタンガスの経時変化の分取ガスクロマトグラム

図3 試料容器による炭素同位体組成変化-1

図4 試料容器による炭素同位体組成変化-2

器では他の容器に比べ、空気の混入量は極めて微量であった。

測定試料の混合物組成の変化は、分析値に対し大きな誤差を生じ、分析結果は何の意味もない数字となる可能性がある。しかし、天然ガスおよびカッティングスガスの安定同位体比質量分析においては、前処理の際、分取ガスクロマトグラフィーにより空気成分は除去することができ、メタン成分のみを分取して測定試料に調製するため、試料ガス中に空気が混入することが、直接、炭素同位体比の組成変化をもたらすわけではない。

図3、図4に、標準メタンガスとプロダクションガスの試料容器による炭素同位体組成変化について示した。標準メタンガスのデルタ値は -65.4‰ で、水溶性ガスのモデルとして、また、実際試料のプロダクションガスのデルタ値は -33.3‰ で、構造化ガスのモデルとして選んだ。どちらの場合も組成変化の傾向は同じであった。テドラバックを用いた場合が最も組成変化が大きく、標準メタンガスでは2週間後に -59.2‰ になり、約6%増加した。プロダクションガスでも -30.6‰ となり、約3%増加した。また、ポリエチレン容器の場合1ヶ月後には、標準メタンガスにおいて 1.7‰ 、プロダクションガスにおいて 2.3‰ 増加した。従って、テドラバック、ポリエチレン容器を使用する場合にはサンプリング後、直ちに(例えば、24時間以内)前処理するか、ガラス容器にいかえる必要があった。ガラス容器では、組成変化がなく、試料容器として無機系材質が適していることが分かった。一般に有機溶媒や酸・アルカリに不活性なテフロン容器は気体サンプルの試料容器としては、透過性が大き

く不適当であった。

3.2 低濃度試料の長期保存における組成変化

カッティングスガスは、メタン含有量が $5 \sim 0.1\%$ 以下と低濃度である上、共存成分として窒素、酸素、炭酸ガスなどの空気成分、採取時の水などを含む。したがって、大気中の炭酸ガスとメタンとの同位体交換反応および長期保存による組成変化の影響を検討した。

表1に低濃度試料の長期保存における組成変化について示した。試料容器として、パイレックスガラス製大気汚染測定用真空瓶(容量: 1000ml)を使用し、メタン/炭酸ガス濃度比1~200までの8種類の1%-メタンガスとブランク試料の組成変化を、オートフリーズ法で測定した。大気組成における炭酸ガス含有率は約 0.03% であるから、メタン/炭酸ガス濃度比1~200はメタン濃度に換算すれば $0.03 \sim 6\%$ と、カッティングスガス中のメタン濃度に相当している。したがって、カッティングスガス試料の90%以上を占める、空気成分中の炭酸ガスによる組成変化を調べるために、試料調製時より7ヶ月までの経時変化を測定した。ブランク試料の測定は、ブランク値および再現性データを示す。測定値の再現精度は相対標準偏差(CV%)で1%以内であった。また、7ヶ月間の経時測定において顕著な組成変化は認められなかった。

3.3 炭酸ガス調製(前処理)時の誤差要因

前処理時における誤差要因として、メタン分取時にはキャリアガス・ヘリウムのブランク値、カラム、試料注入部、検出器への残留成分など、また炭酸ガス化においては酸化銅のブランク値、パージガスとして使用する

表1 低濃度試料の長期保存における組成変化

(%)

試料 (CH_4/CO_2)	Ex. 1*	Ex. 2*	Ex. 3*	Ex. 4*	Ex. 5*	Ex. 6*	Ex. 7*	平均値	CV %
1 (—)	-65.4	-64.8	-65.1	-65.6	-65.2	-65.4	-65.3	-65.3	0.39
2 (200)	-65.2	-65.2	-64.8	-65.7	-63.6	-65.3	-65.3	-65.0	1.0
3 (100)	-64.9	-65.4	-65.1	-65.7	-65.1	-65.2	-65.2	-65.2	0.39
4 (50)	-65.0	-64.9	-64.9	-65.7	-65.1	-65.2	-65.4	-65.2	0.45
5 (20)	-64.6	-65.2	-65.1	-65.5	-65.0	-65.3	-65.4	-65.2	0.46
6 (10)	-64.4	-64.4	-64.9	-65.6	-65.0	-64.9	-65.4	-64.9	0.70
7 (4)	-65.2	-65.3	-65.1	-65.6	-64.4	-64.9	-64.6	-65.0	0.64
8 (2)	-65.3	-65.1	-65.0	-65.4	-64.5	-65.1	-65.2	-65.1	0.48
9 (1)	-65.4	-65.3	-65.0	-65.6	-64.7	-64.5	-64.4	-65.0	0.72
平均値	-65.0	-65.1	-65.0	-65.6	-64.7	-65.1	-65.1		
CV %	0.54	0.49	0.17	0.15	0.79	0.43	0.57		

* Ex. 1: 試料調製時, Ex. 2: 1週間後, Ex. 3: 1ヵ月後, Ex. 4: 2ヵ月後, Ex. 5: 4ヵ月後, Ex. 6: 6ヵ月後, Ex. 7: 7ヵ月後

酸素ガスのブランク値²⁾、前サンプルの残留成分などが考えられる。ブランク測定はオートフリーズ法で行った。

前処理装置の始動時のブランク値は、大きくメタン量に換算すれば絶対量で約0.08mlに相当した。しかし、始動時のブランク値は測定終了時の状態により、かなり変動した。

通常測定時におけるブランク値は測定値に比べ十分小さく、メタン量に換算して絶対量で0.01ml以下であった。キャリアガス・ヘリウム10l（前処理18回分に相当する）のブランク値¹⁾は、メタン量に換算して絶対量で、0.01ml程度で、デルタ値として-25.7%を示した。

酸化銅-電気炉のバージガス・酸素の残留による影響を測定し、酸素バージ後30分以上ヘリウムガスを通気する必要があることが分かった。デルタ値として-25.2%を示した。

前サンプルの残留成分量を調べるために、標準メタンガス2mlを前処理した後、その残留成分量を測定した結果、前サンプルの約1%のメタンが残留したことになる。さらに、30分後における残留成分量は、前サンプルの約0.1%のメタンが残留したことを示した。高濃度の試料の次に低濃度試料の前処理をする場合には、十分ヘリウムを通気する必要があった。分取ガスクロマトグラフのカラム、試料注入部、検出器への残留成分などについては測定値に影響がないことが分かった。

3.4 安定同位体比質量分析時の誤差要因

安定同位体比質量分析は、高真空システム（ $2 \sim 4 \times 10^{-8}$ Torr）であるため、試料分子が分析系内に入る質量分析時でも、 1×10^{-6} Torr 程度の真空度である。したがって、質量分析系内における残留ガス成分は、大気圧下と比べ比較にならない程微量であると考えられる。

質量分析で問題を含むとすれば、導入系のキャピラリー、可変リザーバー、微量試料導入ラインの残留成分と、標準ガスと試料ガスの交互測定における、メタルシールバルブの切り換え時の残留ガスの影響などに限られる。図5にイオン源内におけるガス交換の残存ガス量と待ち時間の測定結果を示した。一方のガスの同位体比を測定する時には、もう一方のガスはイオン源内から完全に除去されていなければならない。特に、標準ガスと試料ガスの同位体比の差が大きい場合には残存するガスによる誤差が問題となる。図5の結果から、バルブ切り換え後、約7秒で残存ガスによる m/z 44 出力はゼロとなることが分かった。したがって、安定同位体比測定の交換バルブ切り換え後の待ち時間は、8～10秒程度の設定で、相互のガスによる誤差は防げる。

導入系のブランク値として問題となるのは実際には、

図5 イオン源内におけるガス交換後の残存ガス量と待ち時間の関係

微量試料導入法におけるブランク値と考えられる。微量試料導入法は排気および温度を自動制御でき、ロータリーポンプ、イオンゲッターポンプで導入系を十分排気し、微量試料凍結用容器も加熱（90℃）状態でイオンゲッターポンプにより残存するガスを除去することができる。

ブランク測定のために微量試料凍結用容器に再トラップして、導入系内の残存するガスを測定した結果、導入系のブランク値はメタンの絶対量として、 3×10^{-4} ml以下であり、測定上問題とならないことが分かった。

4. ま と め

1) 試料容器による組成変化

試料として標準メタンガス（ $\delta^{13}\text{C} = -65.4\%$ ）を用いて、各種容器による組成変化を測定した結果、1ヶ月後には、テドラバックで9.3%、テフロン容器で3.0%、ポリエチレン容器で1.7%増加した。ガラス容器においては組成変化は認められなかった。試料容器としてガラス容器を使用することが望ましいが、破損しやすい欠点がある。テドラバック、ポリエチレン容器を使用する場合には、試料採取後、24時間以内に分析を終了するか、ガラス容器に移す必要がある*。

2) 低濃度試料の長期保存における組成変化

メタン/炭酸ガス比1～200までの8種類の1%メタンガス（ N_2 バランス、 CO_2 添加）を調製し、試料調製時より7ヶ月後までの組成変化を測定した。7ヶ月後においても、メタンの組成変化は認められず、炭酸ガスとの同位体交換反応は測定データに誤差を与えない。

* 現在当社では、カッティングガス用には取り扱いやすいポリエチレン容器を使用しているが、分析用ガスの採取には、バイアルビンへのガスの移し変えを、半日以内に行っている。

3) 炭酸ガス調製（前処理）時の誤差要因

前処理において、酸化銅－電気炉をバージするための酸素の残留成分と、高濃度試料を前処理した後の残留成分は誤差を生じるので、ヘリウムガスで30分以上通気し、除去する必要がある。

4) 安定同位体比質量分析時の誤差要因

安定同位体比質量分析計は、高真空中で 사용되는性質上、他の誤差に比較し無視できる程度であった。

参 考 文 献

- 1) G. HUT, M. J. S. BEGEMANN, H. R. WEERKAMP., 1984: Determination of Isotope Ra-

tios in The Natural Gas Componentes CH_4 and N_2 Separated by Gas Chromatography. *Isotope Geoscience.*, 2 (1984), 75-83.

- 2) 和田秀樹・伊藤良三・秋山文孝, 1984: 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調製と測定. 静岡大学地球科学研究報告, 10, 131-141.
- 3) 重川 守., 1980: 堆積岩および原油・ガスの炭素同位体比測定法. 石油公団石油開発技術センター技術資料, 第33号.
- 4) 岡田静子・手塚真知子, 1988: カッティングスガス中の微量メタンの炭素安定同位体比測定用前処理システム, 分析化学, 37, 509-513.