

ゴム栓から発生する軽質炭化水素：天然試料中の微量軽質炭化水素測定値への影響とその低減法

猪狩俊一郎*

Shun-ichiro IGARI (1997) Gum stopper emitted hydrocarbons: Influence on analytical results of light hydrocarbons in natural samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (9), p. 493-496, 4 figs.

Abstract: The best pretreatment method to decrease hydrocarbons emitted from gum stoppers used to collect natural gas and air samples is proposed and their influence on analytical results of natural samples is investigated. The recommended method is as follows: Viton gum stopper, heated at 120°C for 7 or more days is used. Sampling is done within 11 days after the gum stopper heated. Analysis of the collected material is performed within 20 days after sampling. Using this procedure, the concentration of ethylene, which is the highest among the studied hydrocarbons, is reduced to about 0.6 ppb. Therefore, the emitted hydrocarbons have little influence on analytical results of natural gas samples. They also have little influence on air samples collected from areas such as temperate zones where hydrocarbon productivity is high. However, large influences on the analytical results, especially, unsaturated hydrocarbon concentration, of air samples have been detected from areas such as the sea or polar regions, where hydrocarbon productivity is low.

要 旨

天然ガスや空気の試料採取・保存の際用いられているゴム栓から発生する炭化水素濃度を最低限に抑えるための前処理方法について検討を行い、これらの試料中の軽質炭化水素濃度測定値に及ぼす影響を調べた。その結果、前処理方法としては120°Cで7日間以上加熱処理したバイトンゴム栓を用い、加熱処理後11日間以内に試料採取を行い試料採取後20日間以内に測定を行うことが望ましいことが明らかになった。このような方法で処理したゴム栓を用いた場合、発生する炭化水素は最高濃度のエチレンの場合0.6ppm程度であり、天然ガス中の軽質炭化水素の研究の場合は測定値にほとんど影響を与えない。空気中の軽質炭化水素の研究の場合には、温帯地域の陸上等炭化水素生産量の多い地域の試料では大きな影響を与えないが、海上や極地等生産量の低い地域では特に不飽和炭化水素の測定値に影響を与えることが明らかになった。

1. はじめに

天然ガス中の軽質炭化水素(猪狩, 1994)、地熱ガス中の軽質炭化水素(Kiyosu et al., 1992)、火山ガス中の軽質炭化水素(Kiyosu and Asada, 1995)、大気中の軽質

炭化水素(Uno et al., 1995)等、自然界に存在する軽質炭化水素はその起源解明のため、またその組成から地下環境等を推定するための指標として着目され、本邦においても測定が行われている。これらのうち天然ガス、大気についてはその試料採取と保存の際にゴム栓が使用される場合がある。このゴム栓から発生する炭化水素が炭化水素濃度測定値に影響を与える可能性のあることが指摘されてきたが、この効果を測定した研究例はほとんど無い。今回、天然ガスや大気を採取保存するのに用いられているビール瓶とゴム栓を利用して、ゴム栓から発生する軽質炭化水素濃度を測定し、それを抑えるための最適なゴム栓の前処理法と天然試料の測定値に及ぼす影響について検討を行ったので結果を報告する。

2. 実 験

試料容器であるビール瓶(内容積670ml)を450°Cで5時間加熱した。これにヘリウム(日本酸素製, >99.9999%)を注入し、0-22日間120°Cで加熱した赤色ゴム栓、シリコンゴム栓、バイトン栓(いずれも井内盛栄堂製4号, 内側断面積2.0cm²)で栓をし、6-67日後にゴム栓から発生した瓶内の軽質炭化水素を測定した。測定法の概要は以下のとおりである。ガスクロマトグラフのキャリアーガス(ヘリウム)流路に装着した充填剤(島津製作所製シマライト, 成分は石英砂)入りステンレス

* 地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

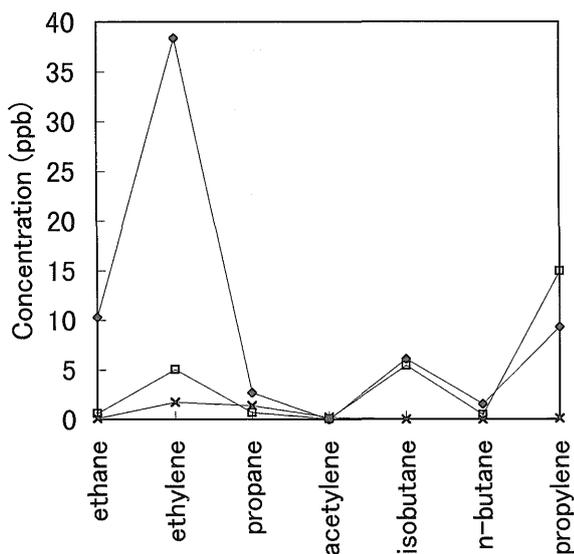
Keywords : hydrocarbon, emission, gum stopper

カラムを液体窒素で冷却し、これにビール瓶内のヘリウム400mlを真空ポンプで導入して軽質炭化水素のみを濃縮し、これを70°Cの湯で加熱脱着してガスクロマトグラフ装置により測定を行った。測定法の詳細は(猪狩,1995)に従った。測定炭化水素はエタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタンの7種とした。

3. 結果および考察

3.1 ゴム栓から発生する炭化水素の検討

3.1.1 ゴム栓の種類と発生する炭化水素濃度の関係
 代表的なゴム栓である赤色ゴム栓(最も一般的に使用される赤色のゴム栓)、シリコンゴム栓、バイトンゴム栓を15時間120°Cで加熱し、加熱処理後ただちに、これらのゴム栓を用いてビール瓶にヘリウムを封入し、6日後に、瓶内でゴム栓から発生した炭化水素組成を測定した。その結果をFig.1に示す。ほとんどの成分で、赤色ゴム栓から発生した炭化水素量が多かった。特にエチレン濃度は38ppbに達した。シリコンゴム栓が次に多く、プロピレン濃度は15ppbに達した。バイトンゴム栓は最も炭化水素発生量が少なく、最高濃度のエチレンでも1.7ppbであった。このことからガスの保存に最適なのはバイトンゴム栓であることが明らかになった。



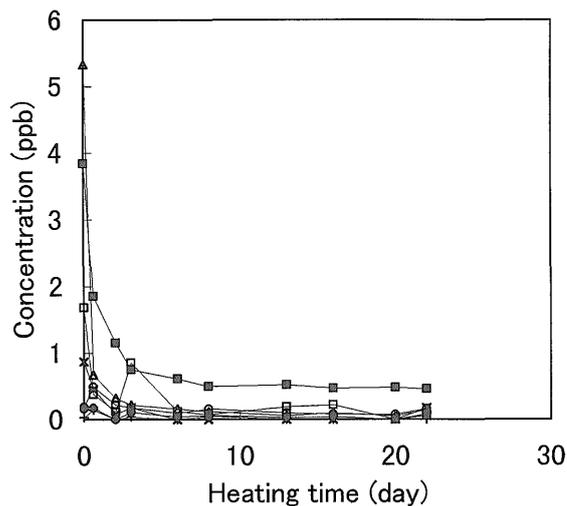
第1図 各種のゴム栓から発生する炭化水素
 ◆: 赤色ゴム栓; □: シリコンゴム栓; ×: バイトンゴム栓 ゴム栓は15h, 120°Cで加熱処理した。炭化水素濃度の測定はヘリウム封入後6日後に行った。
 Fig.1 Emitted hydrocarbons from various gum stoppers. ◆: red gum stopper; □: silicon gum stopper; ×: Viton gum stopper. The gum stoppers were heated for 15 h at 120°C and the hydrocarbon concentrations were measured 6 days after helium was sealed into the bottle.

3.1.2 ゴム栓の加熱時間と発生する炭化水素濃度の関係

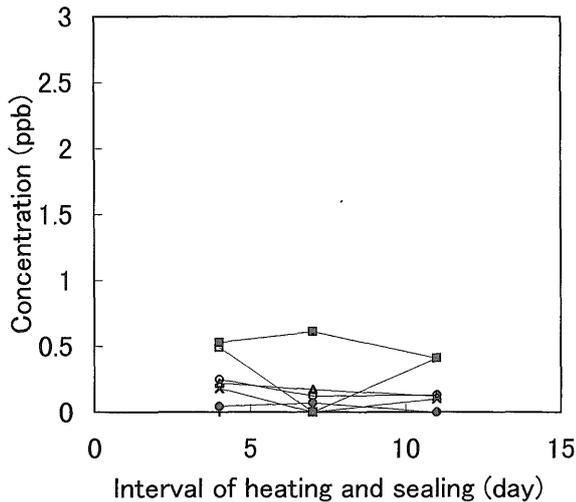
0-22日間と時間を変えて120°Cで加熱処理したバイトンゴム栓から発生した炭化水素を、14日後に測定した。その結果をFig.2に示す。ほとんどの成分で加熱時間と共に炭化水素濃度は急激に低下し、加熱時間7日間以後は炭化水素濃度はほぼ一定となった。このことから、バイトンゴム栓を120°Cで加熱処理することは、発生する炭化水素濃度の低下に非常に効果的であり、加熱時間は7日間以上であればよいことが明らかになった。なお270°Cで加熱した場合には、120°Cで加熱した場合に比べ炭化水素濃度が高くなる傾向が観察された。これは加熱によるバイトンゴム栓の変質に起因するものと推定される。

3.1.3 ゴム栓加熱処理からヘリウム封入までの日数と炭化水素濃度の関係

Fig.3にビール瓶を120°Cで7日間加熱処理したバイトンゴム栓で密閉し、これに4日後、7日後、11日後、それぞれ同バイトンゴム栓を用いてヘリウムを封入し、ヘリウム封入後14日後に発生した炭化水素濃度を測定した結果を示す。なお、ビール瓶の密閉はビール瓶の加熱処理後完全に室温に戻る前に行い(約80°C)、密閉後ビール瓶の温度は室温まで低下したため、ビール瓶密閉からヘリウム封入までの期間は瓶内には大気圧よりも低圧の



第2図 放出される炭化水素濃度とゴム栓の加熱処理時間の関係 ■: エチレン; △: プロパン; ×: アセチレン; □: プロピレン; +: イソブタン; ●: n-ブタン バイトンゴム栓は0-22日間120°Cで加熱処理した。炭化水素濃度はヘリウム封入後14日後に測定した。
 Fig.2 Relation between the emitted hydrocarbon concentration and the heating time of the gum stopper. ○: ethane; ■: ethylene; △: propane; ×: acetylene; □: propylene; +: isobutane; ●: n-butane. Viton gum stoppers were heated for 0-22 days at 120°C and hydrocarbon concentrations were measured 14 days after helium was sealed into the bottle.



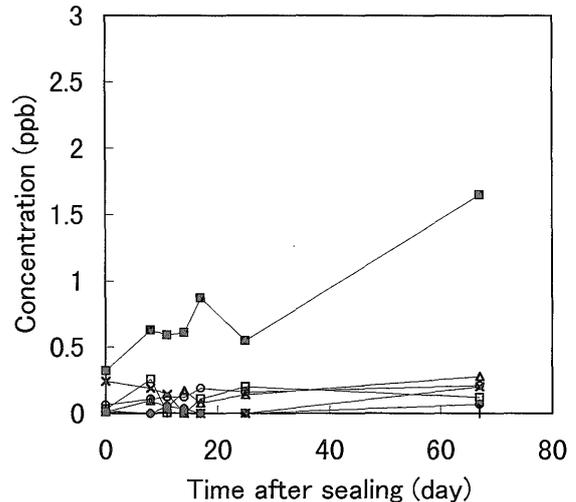
第3図 バイトンゴム栓加熱からヘリウム封入までの期間と炭化水素濃度の関係。■：エチレン；△：プロパン；×：アセチレン；□：プロピレン；+：イソブタン；●：n-ブタン バイトンゴム栓は7日間120°Cで加熱処理した。炭化水素濃度はヘリウム封入後14日後に測定した。

Fig. 3 Relation between the emitted hydrocarbon concentration and interval of heating and sealing. ○: ethane; ■: ethylene; △: propane; ×: acetylene; □: propylene; +: isobutane; ●: n-butane. Viton gum stoppers were heated for 7 days at 120°C. Hydrocarbon concentrations were measured 14 days after helium was sealed into the bottle.

空気が入っている。測定された炭化水素濃度は低濃度であり、バイトンゴム栓の加熱処理からヘリウム封入までの期間と炭化水素発生量の間には明確な関係は観察されず、両者の間に関係は無いが、あったとしても炭化水素発生量の差は繰り返し実験による測定値のばらつきの範囲内であることが推定された。また、このことから、バイトンゴム栓の加熱処理から試料採取までの期間は11日以下ならば、炭化水素発生量は一定値以下に抑えられること、すなわち試料採取は加熱処理後11日以内に行えばよいことが明らかになった。なおこの期間は、より長くても発生量は変化しない可能性もあるが、現段階では明らかでない。

3.1.4 ヘリウム封入後の日数と発生する炭化水素濃度の関係

Fig. 4にビール瓶を120°Cで7日間加熱処理したバイトンゴム栓で密閉し、これに7日後ヘリウムを封入し、封入後0-67日後に発生した炭化水素濃度を測定した結果を示す。なお、ビール瓶密閉からヘリウム封入までの期間には、瓶内には前述したとおり低圧の空気が入っている。ヘリウム封入後0日のデータは、猪狩(1995)から引用した本測定法による炭化水素濃度の平均バックグラウンド値である。いずれの成分についてもばらつきはあるものの、ヘリウム封入後20日程度以内であれば、炭化



第4図 炭化水素濃度の変化

■：エチレン；△：プロパン；×：アセチレン；□：プロピレン；+：イソブタン；●：n-ブタン バイトンゴム栓は7日間120°Cで加熱処理した。炭化水素濃度はヘリウム封入後0-67日後に測定した。

Fig. 4 Change of hydrocarbon concentration with time. ○: ethane; ■: ethylene; △: propane; ×: acetylene; □: propylene; +: isobutane; ●: n-butane. Viton gum stoppers were heated for 7 days at 120°C and the hydrocarbon concentrations were measured 0-67 days after helium was sealed into the bottle.

水素濃度に大きな変化は観察されなかった。ヘリウム封入後67日後には特にエチレン濃度が高くなる傾向(1.7 ppb)が観察された。このことから試料採取後測定までの期間が20日以内に分析を行えばバイトンゴム栓による炭化水素の発生は最小量に抑えられることが明らかになった。

以上の結果をまとめると、天然試料採取の際には120°Cで7日間熱処理したバイトンゴム栓を用い、熱処理後11日間以内に試料採取を行い試料採取後20日間以内に測定を行うことがゴム栓からの汚染を少なくする最適条件であることが明らかになった。

3.2 微量軽質炭化水素測定値への影響

3.2.1 天然ガス試料への影響

これまでの天然ガスの成因やガス間の対比に関する組成の研究例では、100ppm程度の濃度の炭化水素が研究の対象になる場合が多い(米谷, 1985)。その場合は120°Cで15時間加熱した赤色ゴム栓を使用すれば最高濃度の成分として0.04ppm程度のエチレンが発生するが、この値は充分低く、試料保存用に赤色ゴム栓を使用しても大きな影響は与えない。シリコンゴム栓、バイトンゴム栓を使用しても大きな影響は与えない。水溶性ガス(天然ガスの一種で地下では水に溶解しているガス)中の軽質炭

化水素が研究対象になる場合には10ppb程度の濃度が問題になることがある(猪狩, 1996)。その場合にも上記の最適条件で前処理したバイトンゴム栓を用いれば, 発生する炭化水素濃度は最高濃度のエチレンで0.6ppb程度であり, 充分低く, 測定値に大きな影響は与えない。

3.2.2 空気試料への影響

空気中の炭化水素濃度に関しては極地や海上等炭化水素生産性の低い地域ではエタンでは2 ppb程度エチレンで0.1ppb程度の濃度の場合が多く(Rudolph and Johnen, 1990), 特にエチレン等不飽和炭化水素が研究対象である場合ゴム栓を使う方法は不適であり, ゴム栓を用いない, 高価ではあるがステンレス容器のような試料採取容器が必要である。なお, テドラバッグに0.1%のC₁-C₉混合スタンダードを封入し, 14日後に炭化水素濃度を測定したところ初期濃度の75%程度まで濃度が落ちたため, テドラバッグは同成分の測定を目的とした試料保存には適さない。飽和炭化水素のみが研究対象であるならば, 最適な処理をしたバイトンゴム栓は汚染が少ないため測定値に大きな影響を与えない。一方, 陸上の炭化水素生産性の高い地域ではエタンやエチレンで2-3 ppb程度以上の炭化水素濃度を持つ場合が多く(Lonnemann *et al.*, 1978), 最適な処理をしたバイトンゴム栓は測定値に大きな影響を与えない。この様な空気試料に前処理したバイトンゴム栓を使用した場合には, ゴム栓による汚染がどの程度か併記しておく必要があるものと考えられる。

炭化水素組成とエタン・プロパンの炭素同位体比の関係。地質調査所月報, **45**, 555-564.

猪狩俊一郎(1995) 空気中の非メタン軽質炭化水素の測定法。地質調査所月報, **46**, 477-481.

猪狩俊一郎(1996) 日本の天然ガスの炭化水素比間関係について。地球化学, **30**, 47-54.

Kiyosu, Y. Asada, N. and Yoshida Y.(1992) Origin of light hydrocarbon gases from the Matsukawa geothermal area in Japan. *Chem. Geol.*, **94**, 321-329.

Kiyosu, Y. and Asada, .(1995) Light hydrocarbons in volcanic gases from the Japanese island arc. *Geochem. J.*, **29**, 231-242.

Lonnemann, W.A., Seila, R.L., and Bufalini. J. J. (1978) Ambient air hydrocarbon concentration in Florida. *Environ. Sci. Tech.*, **12**, 456-463.

Rudolph, J. and Johnen, J. (1990) Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the Atlantic in regions of low biological activity. *Geophys. Res.* **95**, 20583-20591.

Uno, I., Wakamatsu, S., Wadden, R.A., Konno, S., and Koshio, H. (1985) Evaluatuin of hydrocarbon reactivity in urban air. *Atmos. Environ.*, **19**, 1283-1293.

米谷 宏(1985) 我が国における天然ガスの地球化学的研究。地質調査所月報, **36**, 19-46.

(受付: 1997年4月23日; 受理: 1997年9月18日)

文 献

猪狩俊一郎(1994) 秋田・山形・新潟産天然ガスの