

## ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) による 天然ガス成分の炭素同位体分析

金子信行\* 前川竜男\*\* 猪狩俊一郎\*\* 坂田 将\*\*

Nobuyuki KANEKO, Tatsuo MAEKAWA, Shun-ichiro IGARI and Susumu SAKATA (1999) Carbon isotope analysis of natural gas components using a gas chromatograph/combustion/mass spectrometer (GC/C/MS). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (5/6), p. 383-393, 9 figs., 1 table, 1 appendix -fig.

**Abstract:** Conditions of gas chromatograph/combustion/mass spectrometer (MAT252 GC/C) to analyze compound-specific carbon isotope ratio of natural gas components including carbon dioxide and hydrocarbons were examined. Combustion furnace temperature higher than 900°C was required especially for methane analysis. Appropriate temperature and split ratios of injection were 180°C and 1/10-1/20, respectively. Amplified signal of  $m/z$  44 of objective peaks must be between 2-7V. On these conditions, standard deviation of standard pure methane gas analyses were 0.08%. GC temperature and pressure programs for individual gas components were designed to achieve baseline separation of peaks and rapid analyses. By applying this method to natural gas samples, we confirmed very high reproducibility of the isotopic values.

### 要 旨

ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (MAT252 GC/C) を用いて, 二酸化炭素及び炭化水素よりなる天然ガスの各成分ごとの炭素同位体比の測定条件を検討した。最も燃焼しにくいメタンについては, 燃焼炉温度は900°C以上が必要とされた。ガスクロマトグラフの注入口温度とスプリット比については, それぞれ180°C及び1/10-1/20が適当であった。目的成分の質量数44のシグナルは, 2-7Vの間でなければならない。このような条件下で分析を行った結果, 標準純粋メタンの標準偏差は0.08%であった。ベースライン分離と迅速分析を目的として, それぞれのガス成分についてのガスクロマトグラフ温度・圧力プログラムを作製した。天然ガス試料で分析を行った結果, 本分析法の非常に高い再現性が確かめられた。

### 1. はじめに

石油探鉱分野において炭素同位体比は, 原油や根源岩中の有機物の起源となった生物の代謝系や熟成による変化に基づいて, 天然ガスの起源の推定や, 原油-原油, 原油-根源岩対比技術として利用されている (坂田・金子, 1995参照)。従来ガス成分を除いて, 炭素同位体比はバルクもしくは飽和, 芳香族炭化水素などのフラクションレ

ベルで測定されていたが, 分離装置であるガスクロマトグラフ (GC) と同位体分析用の磁場型質量分析計 (MS) を, 燃焼炉・還元炉・H<sub>2</sub>O セパレーター・オープンスプリットなどからなるインターフェースを介して接続することにより, 有機化合物単位の炭素同位体比を迅速に測定することが可能となった。またガス成分についても, 前処理なしに試料を直接 GC に注入することにより, 迅速な炭素同位体比の測定が可能となった。この装置は, ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) またはガスクロマトグラフ同位体質量分析計 (GC/IRMS) などと呼ばれており, 本稿ではガスクロマトグラフと燃焼炉付きインターフェースからなる部分及び分析法を GC/C と略して表す。

地質調査所では平成6年にフィニガン・マット社 (現サーモクエスト社) 製 MAT252 GC/C システムを導入した。本報告においては同装置を用いて可燃性天然ガスの分析を行うに当たり, 各種の条件設定を行った結果等について報告する。

### 2. ガスクロマトグラフ燃焼質量分析法

#### 2.1 装置及び分析法の概要

ガスクロマトグラフは, キャピラリーカラム対応で電子式圧力調整機能 (Electronic Pressure Control; EPC)

\*資源エネルギー地質部 (Mineral and Fuel Resources Department, GSJ)

\*\*地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

Keywords: GC/C/MS, carbon isotope, natural gas, carbon dioxide, hydrocarbon, analytical condition

を搭載した Hewlett Packard 社製 HP5890 シリーズ II である。注入法はスプリット法、カラムは Chrompack 社製 PoraPLOT Q (長さ 25m × 内径 0.32mm, 膜厚 10 $\mu$ m), キャリアガスはヘリウムである。

ガス試料のガスクロマトグラフへの導入はガスタイト・シリンジにより行った。GC/C/MS への試料の導入法としては、これとは別にサンプルループによる方法があり、導入時の同位体分別を抑えるのに有効であるが、試料中の目的成分の濃度の違いに対して迅速に対応しにくい。これに対しシリンジ注入では、濃度の異なる様々な成分への対応が容易である一方、シリンジへの試料の採取、ガスクロマトグラフへの導入に際して、同位体分別が起りやすい。このため試料の注入に際しては、シリンジへの試料採取後速やかに注入を行い、試料がシリンジに入った状態で注入を待つことのないようにした。この点を考慮せずに注入を行った場合には、最大で 0.8% の誤差が生じた。

ガスクロマトグラフに注入された気体試料は、注入口で拡散・混合された後、キャリアガスであるヘリウムとともにカラムに導入され、ここで成分ごとに完全分離される。バルブ動作により、目的成分のみを燃焼炉付きインターフェースへと導入し、余計な成分はベントから排出する。

燃焼炉付きインターフェースの概念図を第 1 図に示す。ガスクロマトグラフのカラムから流出する気体成分は、燃焼炉において加熱された酸化銅によって二酸化炭素と水に変換される。燃焼炉は内径 0.5mm のアルミナチューブ内に酸化銅と白金触媒を配したもので、加熱部の長さは約 30cm である。酸化銅の再生は、燃焼炉の温度を 500 $^{\circ}$ C にして、酸素をヘリウムとともに一晚流すことにより行われる。試料が窒素を含む場合、燃焼により一酸化二窒素が生成すると、二酸化炭素と同じ質量数 44 となるために、炭化水素の炭素同位体比の分析に支障をきたす可能性がある。このため、燃焼炉の次に還元炉を設けることにより、一酸化二窒素は窒素に還元する。炭化水

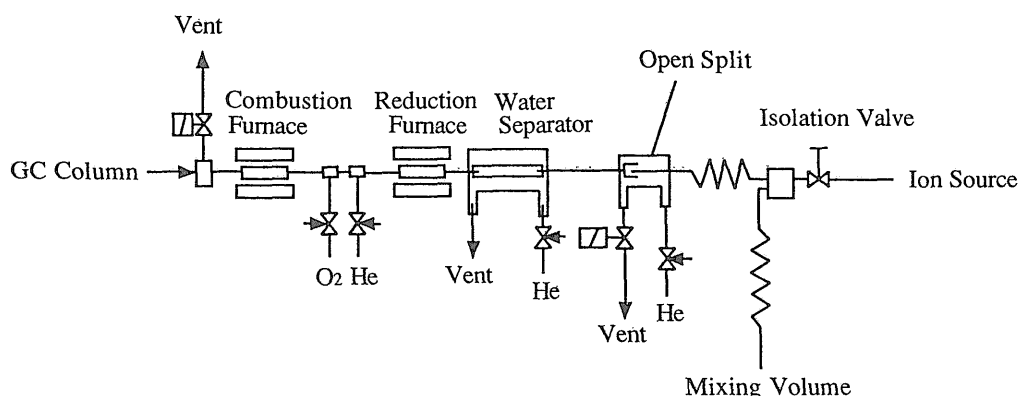
素の燃焼により生成した水は、管状のナフイオン膜からなるウォーターセパレーターによって除去され、二酸化炭素はキャリアガスとともに、オープンスプリットへと送られる。

オープンスプリットでは、二酸化炭素の一部がヘリウムとともに真空状態の質量分析計のイオンソースと接続したキャピラリーを通じて引き込まれる。キャピラリーの長さはイオンソースの真空度が 10 $^{-6}$  Torr のオーダーになるように設定されている。イオンソースにはこのガスクロマトグラフからの流路のほか、ミキシング・ボリュームからもキャピラリーを通じて標準ガスの二酸化炭素をヘリウムとともに導入できるようになっている。

質量分析計はフィニガン・マット社製 MAT252 で、軽元素の安定同位体比の測定に用いられる通常の動作型質量分析計であり、加速電圧は 10kV である。アイソレーション・バルブを閉じれば、通常のデュアルインレットからの試料導入による質量分析が可能であり、GC/C 分析を開始する前に行う質量分析計の調整はデュアルインレットにより行う。

## 2.2 標準試料の導入法

一般に質量分析計によって炭素同位体比を測定する場合、PDB スケールで炭素同位体比が既知の標準試料を測定試料と並行して測定し、比較することにより未知試料の同位体比が求められる。GC/C/MS によって天然ガス成分の炭素同位体比を測定する場合、内部標準法の適用は困難であるため、標準試料としては二酸化炭素を外部標準として用いた。標準試料は GC/C の部分を通さず、ミキシング・ボリュームから質量分析計のイオンソースに直接導入し、未知試料を前後から挟むことにより比較を行った。この時、燃焼炉と還元炉の間のバルブを開けることにより、燃焼炉からガスクロマトグラフのベントへとヘリウムを流し、またオープンスプリットからは還元炉を経由したガスが質量分析計へと流れないようにバルブを操作する。このバルブ制御により、目的以外の成



第 1 図 燃焼炉付きインターフェース概念図。

Fig. 1 Schematic view of the combustion interface and related inlet.

分を燃焼炉や質量分析計に導入することなく、迅速に測定が可能となる。

天然ガス試料の分析例を、付図に示した(分析方法については4章参照)。各成分の分析のクロマトグラムのうち縦軸を44[V]で示したものでは、最初と最後の頂部の平らな4つのピークは、ミキシング・ボリュームからイオンソースに直接導入した二酸化炭素標準試料の質量数44のシグナルであり、ピーク形状を示すのが天然ガス成分である。メタン分析では、純粋メタンを天然ガス試料とは別に注入してある。もう一方の縦軸を45/44で示したチャートは、質量数45と44のイオン電流の比を保持時間に対してプロットしたものである。ほぼ一定の比を示すバックグラウンドに比べて、二酸化炭素標準ガスの同位体比は小さくマイナスに振れた後、頂部の平らなプラスのピークとして現われ、ピークの終わりにプラスへと振れてバックグラウンドに戻る。これはキャピラリーを通じてイオン源に引き込まれる時の同位体効果を表しており、 $^{12}\text{C}$ を含む分子が $^{13}\text{C}$ を含む分子よりも速く移動しやすいためである。これに対しGC/Cを通したガス成分は、ガスクロマトグラフのカラムを化合物が通過する際に、同じ化合物であっても $^{13}\text{C}$ を含む分子が $^{12}\text{C}$ を含む分子よりもカラム液相との相互作用が小さいために、早くカラムを通過することからプラスからマイナスへと上下に振れるパターンと、先に述べたキャピラリーを通過する際の同位体効果の相乗効果、初生的な同位体比の違いの3つの効果を反映して様々なパターンを示す。基本的には分子量が大きく、分析カラムとの相互作用が大きく、同位体比が高いほど最初にプラスに大きく振れ(例えばペンタン)、分析カラムとの相互作用が小さく、同位体比が低いメタンの場合は最初にマイナスに振れている。メタンの2つのピークの大きさがほぼ同じにもかかわらず、同位体比のパターンが異なることから、純粋メタン(前)より天然ガスメタン(後)のほうが同位体比が高いことが解かる。

同位体比の計算は、 $m/z$  44, 45, 46のそれぞれに対して得られたピークの面積に基づいて計算されるが、カラム通過時の同位体分別の影響を受けずに正しい同位体比を得るには、ピークの完全分離が不可欠である。付図において、測定ピークが他のピークと重なっていないことが、クロマトグラムから確認できる。

データの取得は0.125または0.25秒間隔で行い、それぞれ0.3mV/sec以上、0.6mV/sec以下の変動をもってピークの始まりと終わりを検出した。GC/C分析における一般的な分析誤差は、0.5%とされている。

### 3. 分析条件の検討

天然ガス成分の中で最も燃焼しにくいメタンを注入試料として用いることにより、各種分析条件を検討した。

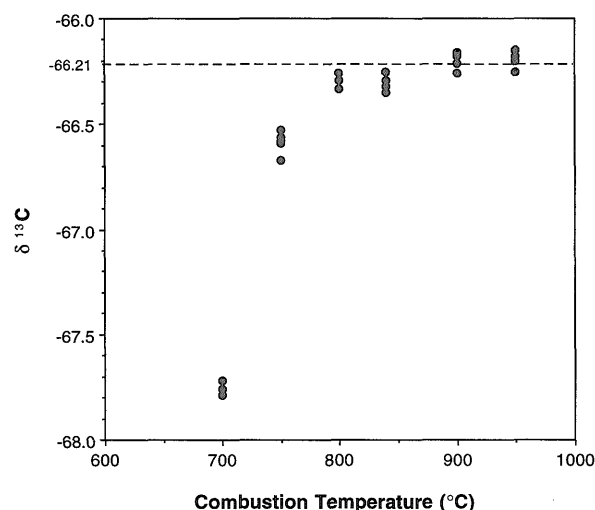
メタンは従来法で前処理し、デュアルインレットで測定した時のPDB値-66.21‰を真値として、測定値の変動を検討した。GCカラムヘッド圧は75kPa(線速度42.7cm/sec, 流量2.85ml/min), オープン温度は30°Cの定温である。

#### 3.1 燃焼温度

燃焼炉の温度は、目的成分を効率的に酸化させて二酸化炭素に変換するための重要な因子である。温度が低ければ不完全燃焼となり、同位体比の変動を引き起こす。その原因としては、燃焼時の同位体分別と、不完全燃焼により残存したメタンが二酸化炭素とともにイオン化される時に $\text{HCO}_2^+$ イオンを生成するためである(Sugimoto *et al.*, 1991; 會ほか, 1993)。一方高い温度に設定すれば、酸化剤の消耗が激しくなるため、長時間を経た分析において不完全燃焼を引き起こす可能性が残る。

燃焼炉の温度を変化させて、得られる同位体比の変動を測定した結果を、第2図に示す。設定温度は、700, 750, 800, 840, 900, 950°Cである。900°C以上では真値 $\pm 0.1\%$ であるが、温度が下がるに従い同位体比は低くなる。840°Cはメーカーの設定値ではあるが、燃焼しにくいメタンの分析においてはやや低い同位体比を与えるため、天然ガスの分析においては燃焼炉の温度を900°C以上に設定する必要がある。

燃焼炉の大きさや酸化剤の種類等は分析機器メーカーや機種により異なり、またキャリアーガス線速度などの分析条件も異なるため、単純に温度のみによる比較はできないが、Sugimoto *et al.* (1991), 會ほか (1993) では800°C, Baylis *et al.* (1994), Sugimoto (1996) では850°Cを採用しており、標準試料の分析によりズレを補正



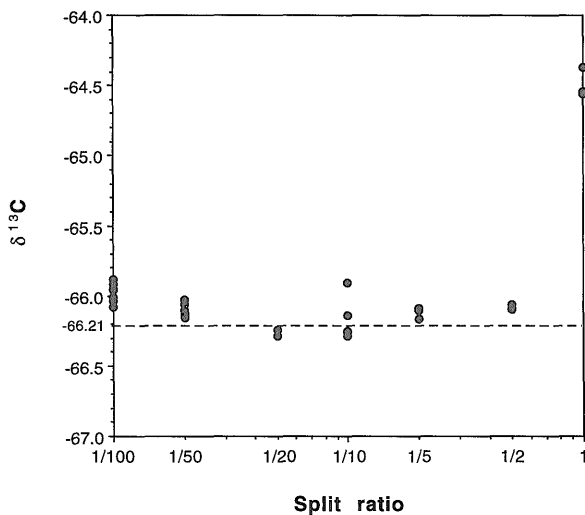
第2図 燃焼炉温度と炭素同位体比の関係。  
Fig. 2 Results of combustion tests employing methane as an analyte.

する方法を取っている場合もある。Merrit *et al.* (1995) では CuO を酸化剤としてメタンを燃焼させた場合、真値と比べ800°Cで約1%, 850°Cで約0.5%低くなり、燃焼炉を900°C以上にするにより一定で真値に近い値が得られることを報告している。本報告では、同型の機器を使っていることもあるが、Merrit *et al.* (1995) と同様の傾向が示された。

### 3.2 スプリット比

第3図にスプリット注入法において、スプリット比を1/100, 1/50, 1/20, 1/10, 1/5, 1/2とした場合、及びスプリットレス(1で示した)で注入した時の同位体比の変動を示す。1/20-1/10のスプリット比の時に同位体比は最も低くなり、ほぼ真値に近くなる。Sugimoto *et al.* (1991) でも1/20-1/10のスプリット比を採用している。このスプリット比よりも大きくなっても小さくなっても同位体比は高くなるが、その変動は小さく、0.4%以内である。しかしながら、スプリットレス注入では、同位体比は1.5%以上高くなり、気体試料の同位体分析には適していない。

試料中の目的成分が低濃度の場合、大容量(~5ml)を注入しなければならない。この時、GC カラムヘッド圧を一定に設定してあるため、無理に試料を注入すると、注入した試料の多くはスプリットベントから排出されてしまい、期待されるシグナル電圧を得ることができない。このような大容量注入の場合には、シリンジの針を差し込んだ後すぐに注入することはせず、キャリアガスがシリンジ内に流れ込み、ヘッド圧が一度下降してから再び設定値まで回復するのを待ってから注入することによ



第3図 GC注入のスプリット比と炭素同位体比の関係。1はスプリットレス注入を表す。

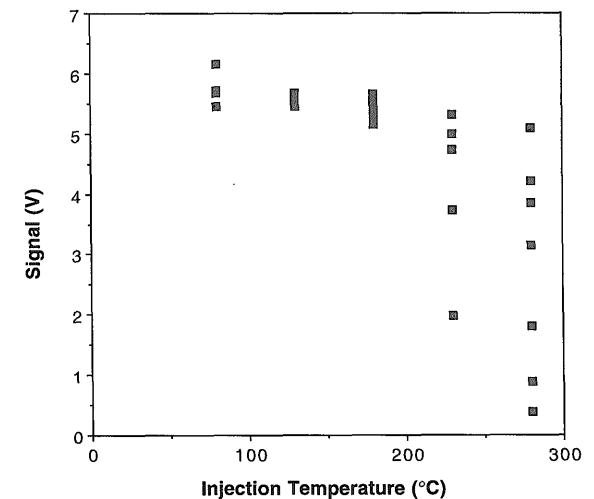
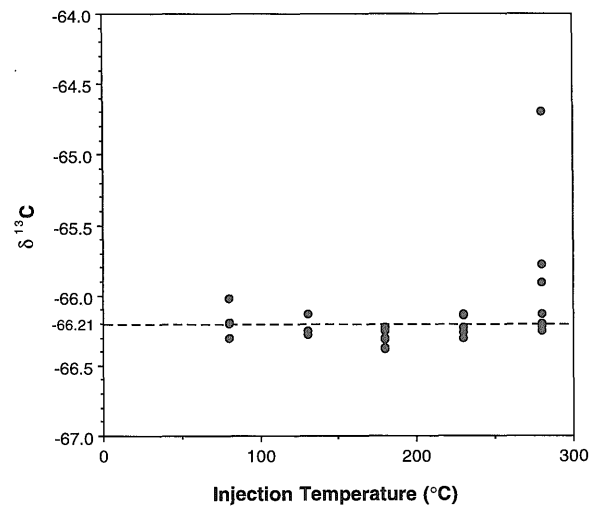
Fig. 3 Relationship between carbon isotope ratio and split ratio of GC injector. 1 means split-less injection.

り、ほぼ期待する電圧及び同位体比を得ることができる。

### 3.3 注入口温度

通常スプリット分析では、注入した試料を注入口内で急速に加熱することにより拡散・均質化し、その一部をカラムへと導入する。注入口温度が低い場合には、拡散が不十分なために同位体分別が起きる可能性がある。

注入口温度を80°Cから280°Cまで50°C間隔で設定した場合の、同位体比の変動とシグナル電圧を第4図に示す。230°C以下の注入口温度では、180°Cで最も同位体比が低くなり、その上下で若干同位体比が高くなる傾向を示す。しかしながら、注入口温度の変化に対する同位体比は変動は小さく、真値±0.2%の中に収まっている。一方、280°Cでは値が大きく変動し、1%以上高くなるがあった。これは注入口温度が高いことによるものではなく、



第4図 GC注入口温度と炭素同位体比、出力電圧の関係。

Fig. 4 Relationship between carbon isotope ratio, amplified voltage signal and GC inlet temperature.

むしろシグナル電圧が小さいことによるもの(後述)で、2 V 以下の3点を除けば230°C以下のデータと整合的な結果が得られている。

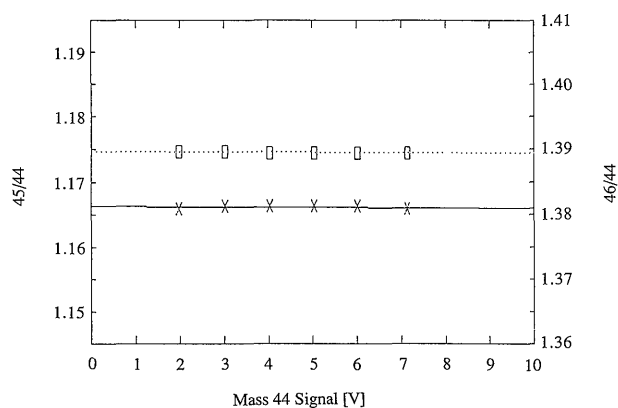
### 3.4 シグナル電圧, 面積との関係

通常のデュアルインレットでの測定の場合、標準試料と測定試料のシグナル電圧が同じになるように調節されて、同位体比の比較が行われる。測定中のシグナル電圧はほぼ一定である。一方GC/Cの場合には、試料はガスクロマトグラフを経由して質量分析計に導入されるためにピーク形状を示し、出力は時間とともに変化する。GC/Cでは同位体比は面積に基づいて計算されるが、安定した同位体比の分析には、質量分析計がシグナル電圧によらず一定の同位体比を与えること(linearity)のチェックが欠かせない。第5図に、デュアルインレットの圧力を変化させ、シグナル電圧を変化させた時のm/z 45, 46のm/z 44に対する同位体比の変化を示す。広いシグナル電圧の変化に対応して、質量分析計が安定した同位体比を与えることが解かる。

m/z 44のシグナル電圧、積分された面積と同位体比との関係を第6図に示す。シグナル電圧が2-7 Vの範囲で同位体比は非常に安定している。しかし2 V以下で同位体比は高くなり、さらに1 V以下では急激に高くなる。一方、7 V以上でも同位体比の変動は小さいが、以下の理由によりこの出力範囲のデータは使用すべきではない。

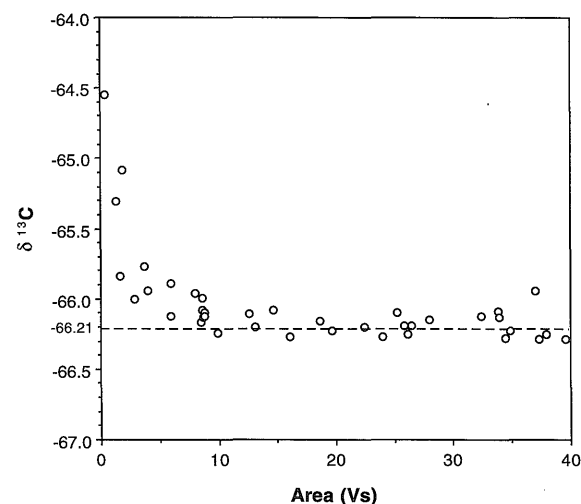
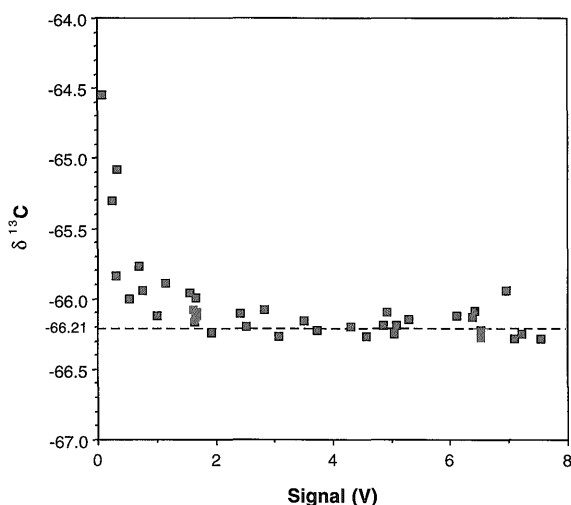
炭素の同位体質量分析においては、二酸化炭素を構成する炭素と酸素の安定同位体の質量から、m/z 44, 45, 46の3種類の質量数の測定が行われる。その存在量は $44 \gg 45 > 46$ であるために、それぞれのシグナルに対して適当な値の抵抗を入れることにより、出力電圧を得ている。この結果、本装置では出力電圧は $44 < 45 < 46$ となり、m/z 44は一定であっても、酸素同位体比が高くなるほどm/z 46の出力電圧が大きくなる。このため、m/z 44の出力は7 V以下でなければ、m/z 46の出力が10Vを越えてしまうことがあり、正確な同位体比が得られなくなる可能性がある。GC/C分析においては、この時10Vを越える部分の面積はピークの先端部分であり、全体の面積に比べて十分小さいため、少しオーバーした程度では同位体比としては大きな変化は認められないが、この値の使用は避けるべきである。

面積はシグナル電圧をピーク幅で積分して求められるが、同位体比との関係はシグナル電圧と同様であり、安定な同位体比が得られるのはメタンについては10Vs以上である。しかしながら他の成分については、ピーク形状が異なることから、一概に面積の大小のみでデータの取捨選択をすべきではない。シグナル電圧を基に、ピーク形状や面積によるチェックを行うようにすべきである。



第5図 デュアルインレットによる炭素同位体比リニアリティーのチェック。

Fig. 5 Linearity between amplified voltage signal and carbon isotope ratio checked by admitting carbon dioxide from one of dual inlets.



第6図 出力電圧, 面積と炭素同位体比の関係。  
Fig. 6 Relationships between amplified voltage signal, area and carbon isotope ratio.

出力電圧が2-7 V, 面積が10Vs以上の値についてのメタン分析の標準偏差は0.08%であった。

#### 4. 天然ガス試料の分析手順及びGC温度/圧力プログラム

天然ガス試料はコックのついた試料管からゴム管を通じてシリンジで採取し, その飽和食塩水により置換されるため, 水に溶解しやすい二酸化炭素, メタンから炭素数の増える順に分析を行うようにした。

可燃性天然ガスはメタンを主成分とし, 炭素数が増えるに従い含有量は減少する。このため, 一度の分析で異なる炭素数の成分を安定な同位体比が得られる2-7 Vの出力範囲に収めることは一般的に困難であり, 各炭素数ごとに同位体比を測定するような分析プログラムを製作する必要がある。しかしながら, 設定の変更による時間の損失を抑えるために, ガスクロマトグラフの温度・圧力プログラム(入力としては温度のみ), バルブの開閉とデータ取得に関するプログラム(メソッド)のみを変更するようにした。

目的成分より炭素数の少ない多量の化合物を燃焼炉や質量分析計に導入しないようにバルブの開閉を制御した。特に二酸化炭素分析においては, 保持時間が近く, 主成分であるメタンの燃焼炉への導入を避けることにより, ピークの分離を確実にし, 同位体分析に影響の少ないように留意した。さらに目的成分流出後にガスクロマトグラフに残存する炭素数の多い成分を系外に追い出すために, 燃焼炉インターフェースへの流路を閉じた後にGCオープン温度を上げる必要がある。分析に要する時間は, 同位体分析よりはこの追い出しに費やす時間により律速される。

またGC/Cによる可燃性天然ガスの同位体分析では, ピーク面積に基づいて同位体比が計算されるため, ガスクロマトグラフにおいて成分ごとにベースラインが確実に分離される必要がある。保持時間が接近しているために問題となるのは, メタンと二酸化炭素の分離と, プタン及びペンタン異性体間の分離である(付図参照)。

以上の点を考慮して作製した, 各成分ごとのGC温度・圧力制御プログラムを第7図に示す。

二酸化炭素, メタンの分析では, GC温度は30°Cで一定である。最も燃焼しにくいメタンではミキシングボリュームからの標準試料とは別に, 値の解かっている試料をガスクロマトグラフから注入し, 1分または1.5分後に未知試料を注入することにより値のチェックを行った。このため, メタンの方が二酸化炭素よりも保持時間が短いのに, 1回の分析時間は長くなっている。またこの温度においては, エタンは比較的早く流出するが, プロパンの流出は非常に遅いため, エタンの流出後, 続けてさらに2試料または3試料の分析を行ってから, オープンを

180°Cまで加熱して残存成分の追い出しを行う方法を採用した。

エタン~プタンについては定温分析, ペンタンについては昇温分析とし, キャリアーガスは2.85ml/minの定流量となるようにEPCによりカラムヘッド圧を制御した。エタン以上の成分については, 1回の分析ごとに追い出しを行った。

第8図には, 天然ガス試料を二酸化炭素からペンタンまで連続して分析した時のシグナル電圧を, プロッターでモニターしたものを示した。分析時のフルスケールは10Vである。測定ピークの前後に2回ずつの標準ガス(約3.5V)の入った分析サイクル(付図参照)と, その後ろに追い出しにより流出させた残存成分が認められる。分析プログラム終了後にプロッターは自動的に止るため, 手動で再び始動させるが, この時の遅れにより同一成分の分析でも必ずしも低分子量成分の流出はモニターされていない。また, 途中でスケールを変更しているため, ベースラインが高くなっている。この作業により, 最も重い成分でオクタンまで追い出している。

本分析法による炭素同位体比については, デュアルインレットから導入する方法に比してメーカーの保証信頼精度も低く, また測定誤差を生む要因も多いことから, 各成分について最低2回以上の分析を行い, 有効なデータをもとに平均を取ることにした。

以上の分析プログラム及び作製途中のプログラムにより, 炭素同位体比が既知の標準試料及び天然ガス試料について分析した結果を, 第1表に示す。二酸化炭素, メタンについてはデュアルインレットによる測定に比べて0.4%ほど高くなる場合が認められたが, エタン以上の成分については±0.1%の範囲でよい一致を示した。

#### 5. 天然ガス試料の各成分炭素同位体比の再現性と分析限界濃度

天然ガス22試料についての個々の成分を複数回分析した場合の, 最大値と最小値の差を0.05%間隔でヒストグラムにしたものを, 第9図に示す。二酸化炭素, メタンではやや分散しているが, これ以外の成分ではデータの50%以上が0.1%以内に収まっている。さらに, ほとんどの分析において最大値と最小値の差は0.3%以内であり, 再現性が極めてよいことがわかる。

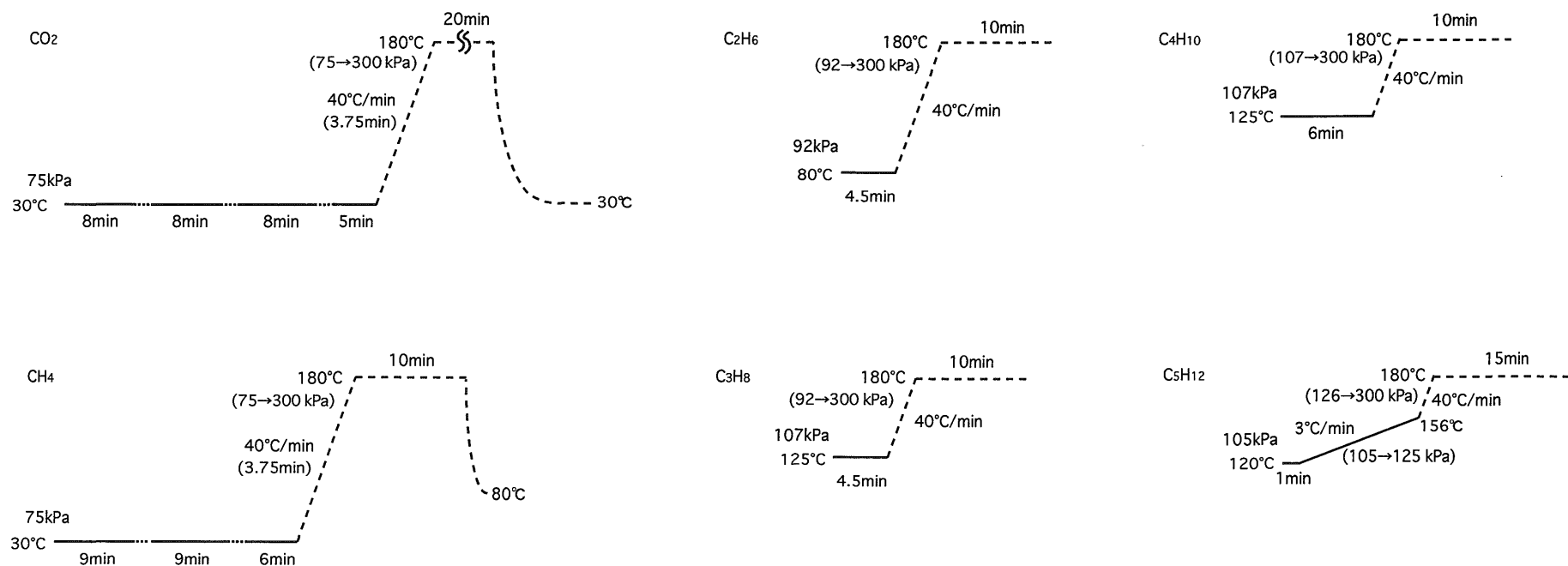
今回の分析により測定できた微量な炭化水素ガスの測定限界は, 二酸化炭素で0.5vol%, エタンで0.08vol%, プロパン0.05vol%, ペンタン0.07vol%であった。今回の分析ではスプリット比を1/10としたが, 同比を1/5としてカラムへ流れるサンプル量を大きくすれば, 測定限界はさらに下がるであろう。また, 注入量との問題を再検討しなければならないが, スプリット比を1/2とすれば, 測定精度は犠牲となるがより微量の試料を分析できる可

## GC Program

Column : PoraPLOT Q, 25m×0.32mm×10μm

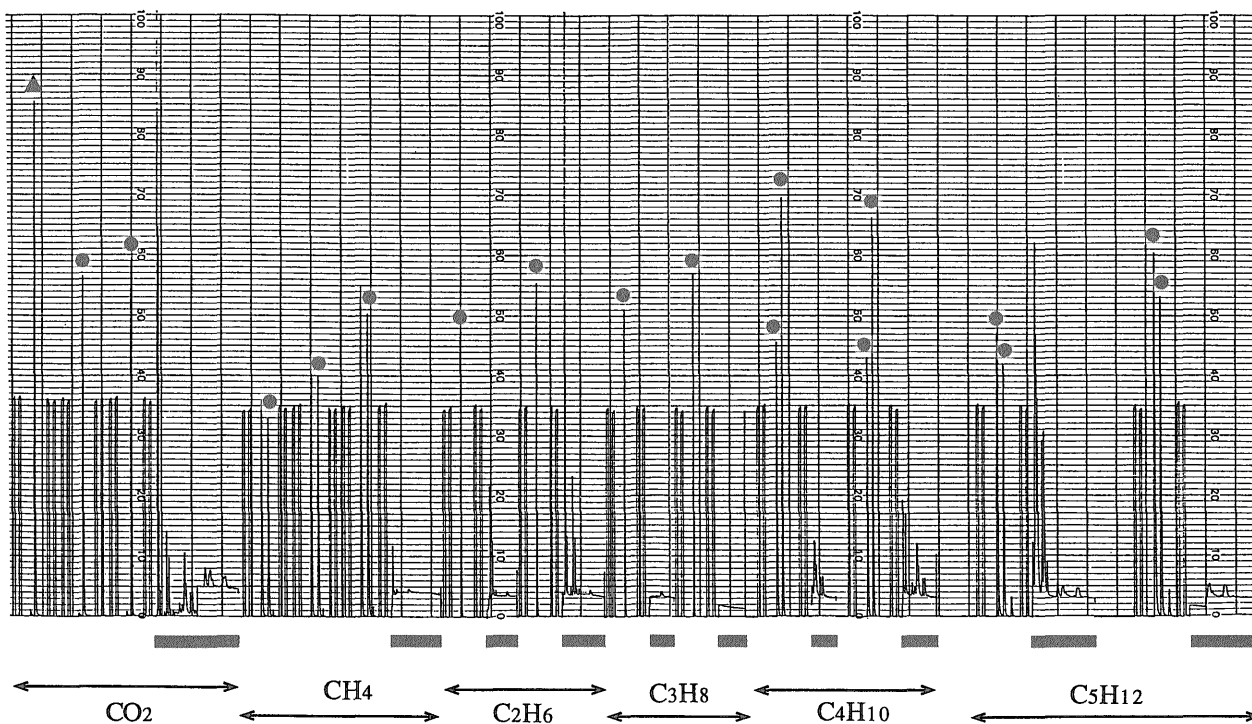
Carrier : He, 75kPa, 42.7cm/sec, 2.85ml/min constant flow

Injection : Split 10:1, 180°C



第7図 天然ガス成分同位体比分析のGC温度/圧力プログラム。Electronic Pressure Controlを用いて定流量モードで測定しているため、温度プログラムを入力するだけで、圧力は自動的に制御される。実線は分析、点線は複数分析の合間、破線は追い出しを表す。本文参照。

Fig. 7 GC temperature/pressure programs for individual natural gas components. Only temperature program is necessary to be loaded, because pressure is automatically controlled on constant flow mode by the Electronic Pressure Control. Solid line, dotted line and broken line indicate intervals in measurement, between measurements and in baking, respectively. See text.



第 8 図 天然ガス試料の分析における  $m/z$  44 のシグナル電圧のモニター例。●は測定ピークを、▲は電圧が 7 V を越えたためデータとして使わなかったピークを示す。横軸の下の黒太線は、追い出しによる残存成分の流出を示す。測定時のフルスケールは 10V、横軸は 1 目盛り 5 分。本文参照。

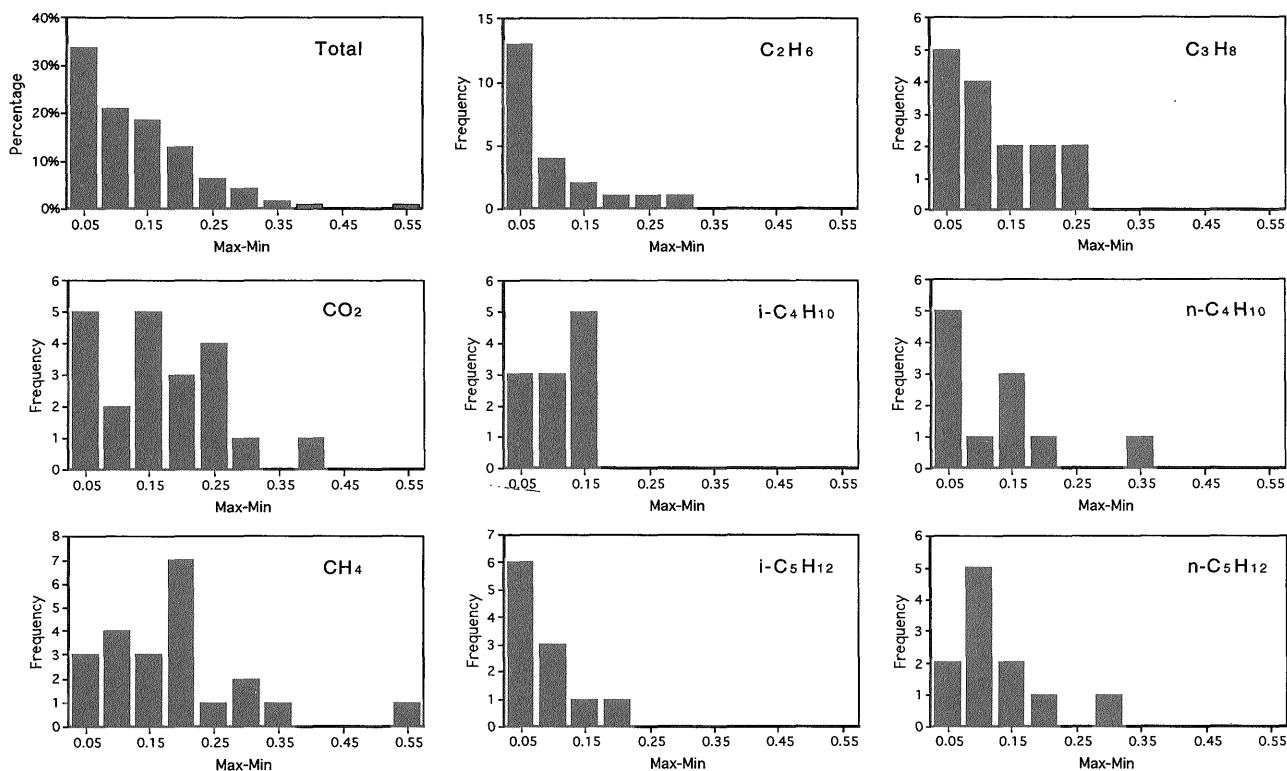
Fig. 8 Voltage signal trace at  $m/z$  44 signal demonstrating sequential analyses of a natural gas sample, from carbon dioxide to pentane. Solid circles indicate edited peaks, while a solid triangle does excluded one because the signal exceeded 7V. Solid lines below the horizontal axis indicate intervals when the remaining components were baked out from the column. Full scale of vertical axis was 10V during measurements and a division of horizontal axis was 5 minutes. See text.

第 1 表 炭素同位体比が既知の標準試料及び天然ガス試料の分析結果。

Table 1 Analytical results for a standard and natural gas samples of which carbon isotope ratios for individual components were known.

	component	content (%)	conventional $\delta^{13}C$ (‰)	GC/C $\delta^{13}C$ (‰)	Inj. volume (uL)
Standard gas	CO <sub>2</sub>	47.8	-30.6	-30.2	30
	CH <sub>4</sub>	43.4	-65.5	-65.4	30
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.08	-28.9	-28.9	150
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.86	—	-31.4	500
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.435	—	-27.1	500
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.443	—	-24.3	500
Natural gas	CH <sub>4</sub>	83.0	-34.3	-33.9	10
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.44	-23.9	-23.9	70
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.99	-22.5	-22.6	70
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.37	—	-22.6	300
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.50	-21.7	-21.6	300
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	tr	—	-20.9	3000
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	tr	—	-21.0	3000
Natural gas	CH <sub>4</sub>	86.7	-33.3	-33.3	13
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.15	-24.1	-24.0	50
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.09	-22.0	-22.0	60
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.46	—	-22.2	300
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.50	-21.1	-21.2	300
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	tr	—	-20.2	2000
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	tr	—	-17.4	2000





第9図 天然ガス試料分析における炭素同位体比再現性のチェック。同一成分の複数分析における最大値と最小値の差を0-0.05‰から0.05‰間隔で頻度で示した。

Fig. 9 Reproducibility of carbon isotope ratios from the analyses of natural gas samples. For each component, distribution of the scatter ranges (differences between the maximum and minimum values) is shown in a frequency diagram. The bar at 0.10, for example, indicates frequency of 0.06 to 0.10‰, and no differences are included within 0.05‰.

能性がある。

## 6. ま と め

フィガン・マット社製 MAT252 GC/C システムを用いて可燃性天然ガス試料の炭素同位体分析を行うために、ガスクロマトグラフ及び燃焼温度についての設定条件について検討を行い、以下の結果が得られた。

- 1) 燃焼しにくいメタンの分析のために、燃焼炉の温度は900°C以上にする必要がある。
- 2) スプリット比は、1/20-1/10程度とする。
- 3) 安定した同位体比が得られるのは、出力電圧が2-7 Vの範囲である。

これらの条件のもとで、二酸化炭素、メタン～ペンタンの分析プログラムを作製し、標準ガス、天然ガス試料について測定を行った結果、極めて再現性の高いことが示された。

謝辞 本研究を行うにあたり、石油資源開発株式会社技術研究所早稲田周博士、東京大学理学部地殻化学実験施設脇田 宏教授（現名誉教授）には同位体比が既知の試料を提供していただいた。工業技術院特別研究「島弧型

炭化水素資源ポテンシャルの形成機構と予測手法に関する研究」グループ長である地質調査所燃料鉱床研究室長徳橋秀一博士には、研究を進めるにあたって日頃からお世話になった。以上の方々に、御礼申し上げる。

## 文 献

- Baylis, S.A., Hall, K. and Jumeau, E.J. (1994) The analysis of the C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> components of natural gas samples using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Org. Geochem.*, **21**, 777-785.
- Merrit, A.D., Freeman, K.H., Ricci, M.P., Studley, S.A. and Hayes, J.M. (1995) Performance and optimization of a combustion interface for isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry. *Analyt. Chem.*, **67**, 2461-2473.
- 坂田 将・金子信行 (1995) ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) による有機化合物の炭素同位体比の測定と地球化学的応用。地質ニュース, no. 487, 45-51.

佐野有司・増田昌彦・高畑直人・脇田 宏・會 毅  
強・野尻幸宏・向井人史・坂東 博(1992) 天  
然および人工起源メタンの炭素同位体測定。地  
球化学, **26**, 105-114.

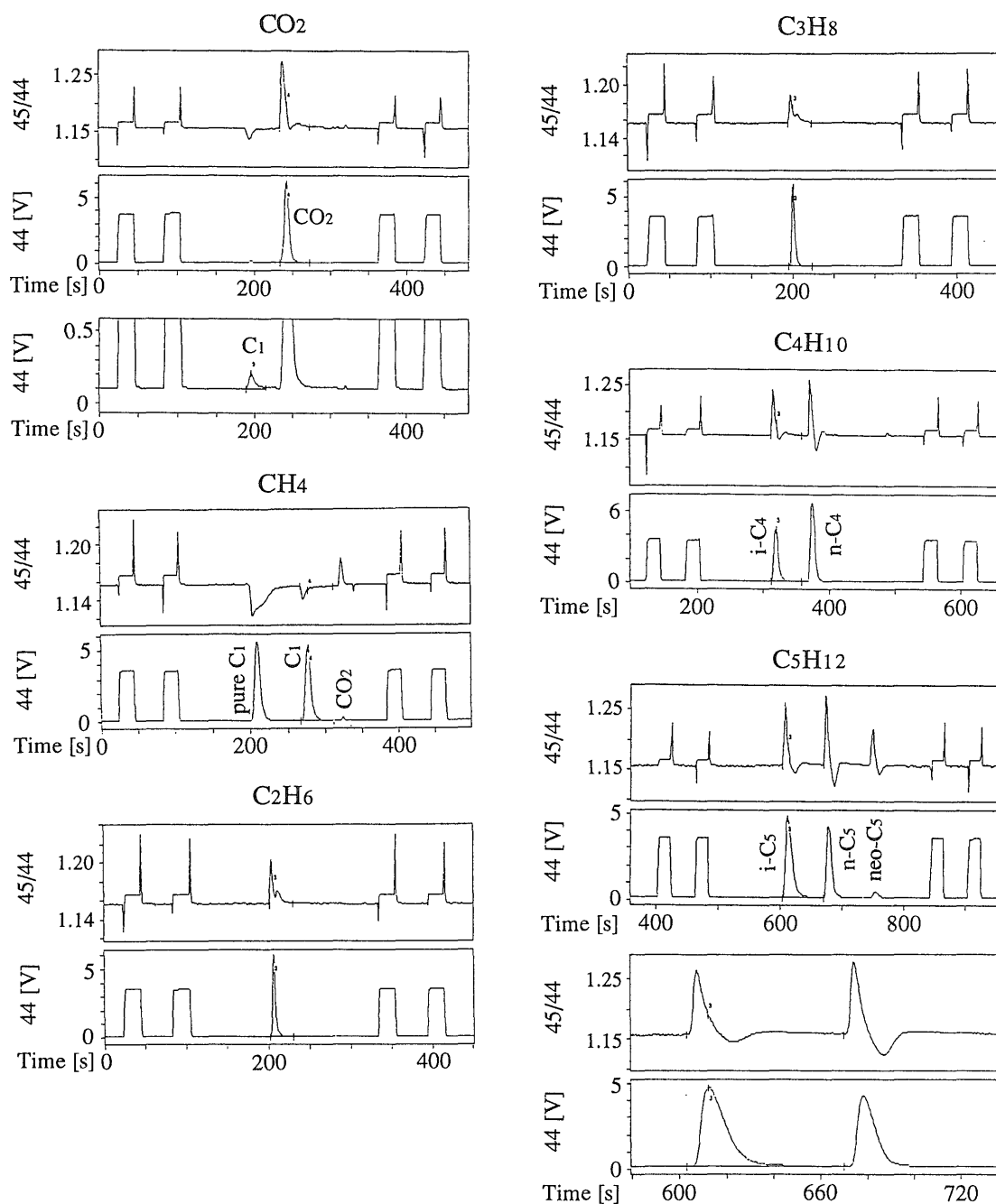
Sugimoto, A. (1998) GC/GC/C/IRMS system for  
carbon isotope measurement of low level  
methane concentration. *Geochem. J.*, **30**, 195  
-200.

Sugimoto, A., Xu, H. and Wada, E. (1991) Rapid

and simple measurement of carbon isotope  
ratio of bubble methane using GC/C/IRMS.  
*Mass Spectrosc.*, **39**, 261-266.

會 毅強・野尻幸宏・向井人史・坂東 博(1993)  
GC/C/MSによるCH<sub>4</sub>の同位体分析とその応  
用(演旨).1993年度日本地球化学会講演要旨集,  
68-69.

(受付:1998年7月17日;受理:1999年2月18日)



付図 各成分同位体分析のクロマトグラム例。

上図は質量数45と44のイオン電流の比, 下図は質量数44のシグナル強度を示す。二酸化炭素とペンタンについては拡大図により, 妨害成分と異性体ピークのベースライン分離をそれぞれ示した。

Appendix : Examples of chromatograms of GC/C isotope analyses for individual gas components.

Upper figures show traces of the voltage ratios (45/44), and lower and/or middle figures show those of the voltage signals (44). Magnified chromatograms were shown for carbon dioxides and pentane to examine baseline separations from methane and of isomers, respectively.