

ガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC—MS) の 堆積地質学への応用

—島根半島中新世泥質岩中の炭化水素分析の例—

島田 昱郎*・鈴木 徳行*

Application of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to sedimentary geology
—An analytical example of hydrocarbons in the Miocene argillaceous sediments from
Shimane Peninsula—

Ikuro SHIMADA and Noriyuki SUZUKI

はじめに

石油地質学の分野で、石油根源岩評価や原油と根源岩の対比は石油の成因・探査にも直接つながる重要な課題である。この課題については、これまで堆積岩の有機地化学的研究の進展に伴ない、それに基礎をおいたさまざまな方法が試みられてきた。とくに、原油とそれを生成・発生させたとみられる石油根源岩の対比は、現在、石油地化学的にもっとも関心の焦点が集っている問題ともいえよう。

原油—根源岩の対比パラメーターはこれまで種々と提案され、その主なものの概要については、既に工藤 (1979)、田口 (1980) が論述している。最近、分析機器・同定方法の進歩と相まって、対比パラメーターが有機化合物の分子構造のレベルにまで及び、biological marker compounds (生物指標化合物) の研究が注目されている。生物指標化合物というのは、生体有機物によってのみ合成され、炭素骨格 (C—C共有結合) をもち、原油や堆積岩中にも微量含まれている化学的に安定な有機化合物をいい、イソプレノイド、ポルフィリン類が代表的な化合物である。田口 (1978, 1980) は生物指標化合物と石油—根源岩の対比の問題に注目し、ケロジェン研究のアプローチ、石油探査への応用に関することも含め、生物指標化合物に関する研究は、将来、爆発的に進展していく可能性を示唆している。

昭和 56 年に特別設備費により、島根大学地質学教室にガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC—MS) が設

置された。装置は日本電子社製の JMS—QH100 型である。既述の生物指標化合物のなかで、原油—根源岩の対比にもっともよく適用されているのは、多環式イソプレノイド化合物のステラン (steranes)、トリテルパン (triterpanes) の炭化水素で、GC—MS 分析による一連の研究が報告されている (WELTE, *et al.*; 1975 SEIFERT, 1977, 1978, SEIFERT and MOLDOWAN, 1978)。日本でも、石油公団石油開発技術センターで研究が始められている (重川・浅川, 1980; 重川, 1980)。

筆者らは、生物指標化合物にまつわる問題も含め、GC—MS の堆積地質学へ、将来、フィールドワークの地質学的資料を基に、広く応用を意図しているが、本稿では島根半島の中新世泥質岩試料を例に、GC—MS による炭化水素の分析法の概要を述べる。

装 置

1. GC—MS 分析計の概要

GC—MS 分析計は、ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) を直接結合させた分析装置で、約 20 年程前に試みられて以来、種々の改良が加えられて今日に至っている。GC は混合物試料が個々の成分を分離する能力に優れているが、分離された物質を同定する能力に欠けており、同定に関しては、わずかな情報しか与えてくれない。一方、MS は物質の同定に必要な種々の情報を提供してくれるが、複数成分を含む試料の場合には各々の成分からの情報が重なり、解析が困難となる。このため、両者の長所をいかした分析機器の開発が望まれていた。こうして開発されたのが、GC—MS 分析計である。したがって、GC—MS 分析計

* 島根大学理学部地質学教室 Department of Geology, Faculty of Science, Shimane University

を簡潔に表現するなら、微量の混合物試料を個々の成分に分離し、それぞれを同定、定量する分析機器ということになる。また、後述するMF (mass fragmentationography)による測定法は、現在知られている検出法の中でも最も高感度な検出法の一つで、 10^{-12} gの超微量成分の検出が可能である。この方法を併用したGC-MS分析計は、超微量成分の検出器と考えることも可能である。

上述のような特質をそなえたGC-MS分析計は、複雑な混合物の天然有機物を取り扱うような研究分野にとって必要不可欠な分析機器の代表的なものの1つであるといえよう。今日では、GC-MS分析計に、さらにCOM (コンピュータ)を接続させたGC-MS-COMという全く新しい分析システムが出現し、この機器は再測定のできないような極めて微量の有機物(隕石中の有機物など)の分析や、物質の同定の自動検索などに威力を発揮している。GC-MS分析計の詳細に関しては、種々の成書があるのでそれらにゆずり、本稿では、日本電子社製JMS-QH100型四重極GC-MS分析計を例として、その特徴について解説する。

2. JMS-QH100型四重極GC-MS分析装置

近年、GC-MS分析計は種々の分野でルーチン分析に用いられることが多くなり、操作性の高い、小型のGC-MS分析装置の必要性が増している。第1図は、本装置の構成の概略を示したものである。

JMS-QH100型GC-MS分析計は、ルーチン分析を目的とした小形の四重極型GC-MS分析計で、従来の円筒ポールに代わり、大形の双曲線電極を採用してお

り、感度、分離機能は、従来のものと比較して大幅に向上している。また、マイクロコンピュータシステムの採用により、操作は極めて簡素化され、ディスプレイターミナルとキーボードによる対話方式によって、マススペクトルの規格化、バックグラウンドの減算、マスフラグメントグラムの面積計算が行える。本装置の設置条件は下記のとおりである。

—設置条件—

電源： 単相200 V～220 V, 50/60Hz, 2.6KVA(13A)
(最大)単相100 V, 50/60Hz, 2.9KVA(29A)
(最大)電圧変動±5%以内, 単相の一方がアース電位のもの

冷却水： 水圧5 Kg/cm²以下, 流量2～4 l/min,
水温15～30℃

設置室： 室温 使用温度10～28℃

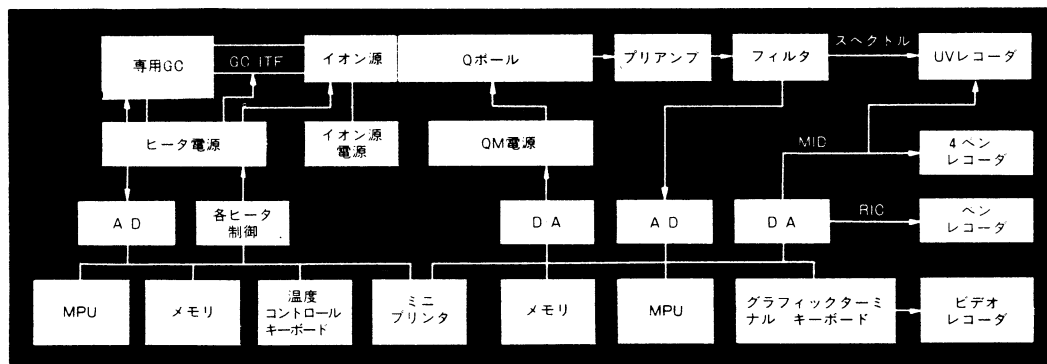
温度変動 ±5℃/day, ±2℃/h

上記の設置条件に加え、本体からの発熱量が、最大 2×10^7 J(4,750 Kcal/h)、通常 1.4×10^7 J(3,300Kcal/h)であるため、設置室には空調設備(三菱PSD3C型)を付設した。

GC-MS分析計は、アナライザーの種類によって磁場型(セクター型)と四重極(マスフィルター型)に大別されるが、本装置のアナライザーは四重極型であり、磁場型のものと比較すると以下の長所を有している。

—長所—

- (1) マスマーカー(m/z)の精度がよい。
- (2) 高速走査ができる(分離不十分なクロマトグラ



第1図 JMS-QH100型四重極GC-MS分析計の構成

- ムや鋭いGCピークの質量スペクトルがとれる。)
- (3) 高真空度を必要としない(試料の損失が少ない, セパレーターの構造が簡単でよい)。
 - (4) 質量数の離れた多成分を同時に測定可能である。
 - (5) イオン源の構造が単純で洗浄が容易にできる。
 - (6) 装置が小型となり, 保守, 操作が容易である。
- しかし, 一方では次のような欠点もある。
- (1) 分離度が低い(QH100型では分子量800以上の化合物の測定は事実上行えない)。
 - (2) 高質量側では感度が著しく低下する。
 - (3) 準安定イオンが検出できず, 構造解析上不利である。
 - (4) イオン源がよごれてくると, 感度が著しく低下する。

上記の欠点は, 高分子化合物の分析ができないという点を除くと, 通常のルーチン分析にはあまり問題とならない。このような四重極型GC-MS分析計は, 磁場型のものと比較すると, 種々の有利な点のあることが次第に明らかとなってきたため, 最近では, 国産メーカーは四重極型の開発に力をそそいでいる。

分 析 法

1. 試料調整

試料の調整は分析対象によって異なるが, 通常のガスクロマトグラフィー分析用の試料調整とはほぼ同じである。後述するMF(マスフラグメントグラフィー)による分析を行う場合には, 試料の調整はさらに単純化される。次の試料調整例は, 堆積岩試料中の炭化水素分析に関するマスフラグメントグラフィーを行う場合の一例である。

- (1) 試料の粉末化(200mesh以下)
- (2) 有機溶媒(ベンゼン/メタノール混溶)による抽出
- (3) 遊離硫黄の除去
- (4) 濃縮
- (5) カラムクロマトグラフィーによる飽和炭化水素, 芳香族炭化水素の分別(あるいは, 試料調整用薄層クロマトグラフィーによる分別)
- (6) 濃縮
- (7) 尿素アダグツ法によるn-アルカンの分離
- (8) GC-MS分析

鎖式炭化水素は高質量側にフラグメントイオンをあまり有しないため, 高質量側で後述するマスフラグメントグラフィーによって環状炭化水素を分析する場合には, かならずしも, 尿素アダグツ法によるn-アルカ

ンの分離を必要としない。

2. RIC(再生クロマトグラム)による測定

RICは, 通常のガスクロマトグラムとはほぼ同様と考えてよい。RIC中には導入した試料のすべてが出現するので, ガスクロマトグラフィーと同様に, 入念な試料の調整が必要である。また, マススペクトルを測定する際には, RICによってピークの形状を検討し, 単一成分のマススペクトルが測定できるように検討する必要がある。いずれにせよ, よいRICを得ることが, GC-MS分析の重要な基本である。

3. マススペクトルの測定

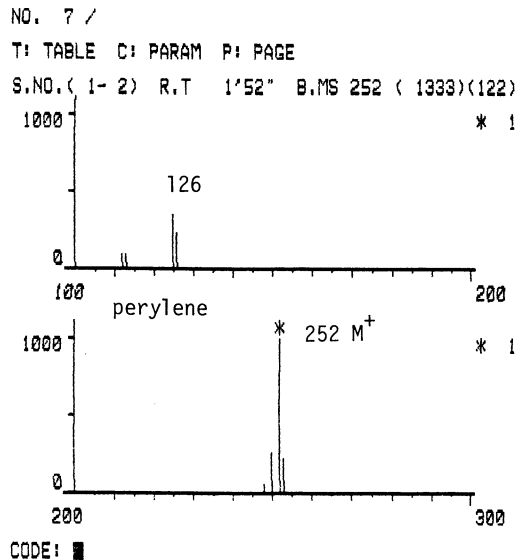
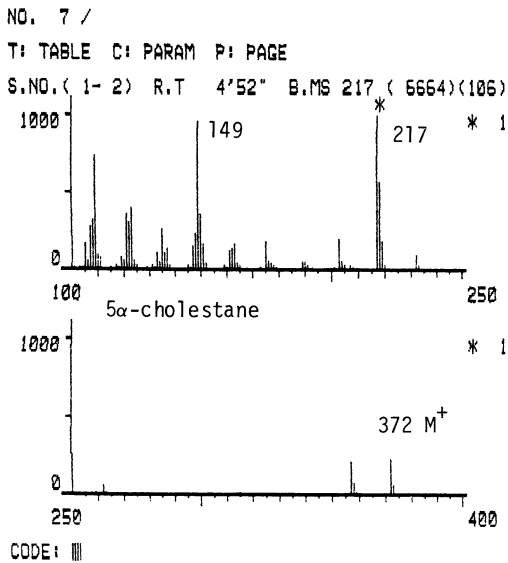
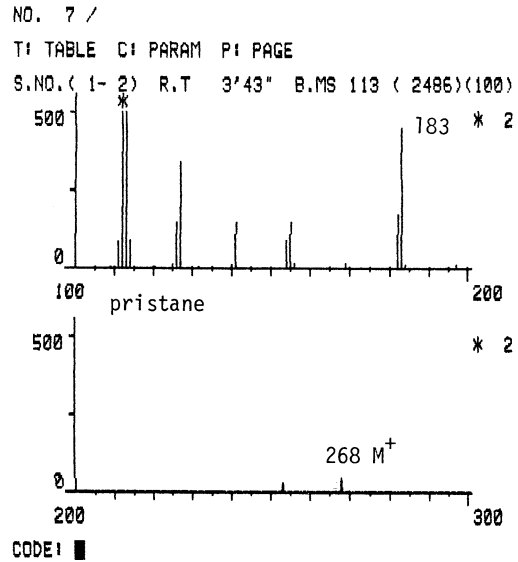
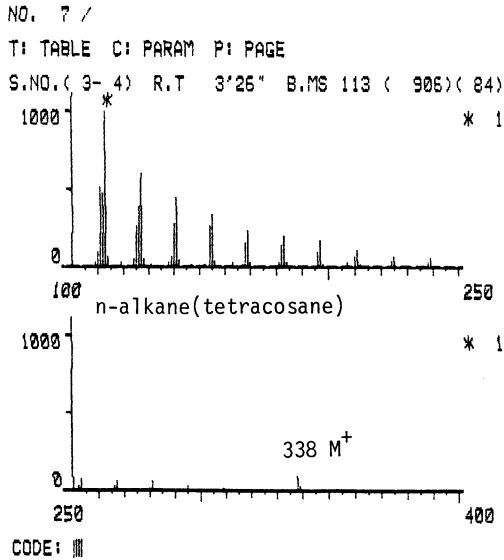
質量分析法による同定の基本は, 試料に一定の反応*をおこさせ, その反応から, もとの分子構造を推察することである。この反応の生成物は, 気体状態の陽イオンで, それらの質量数(m/z)と相対強度がスペクトルとして観測される。第2図には, その例として, 直鎖(5 α -cholestane), 芳香族(perylene)炭化水素のマススペクトル例を示した。

4. マスフラグメントグラムによる測定

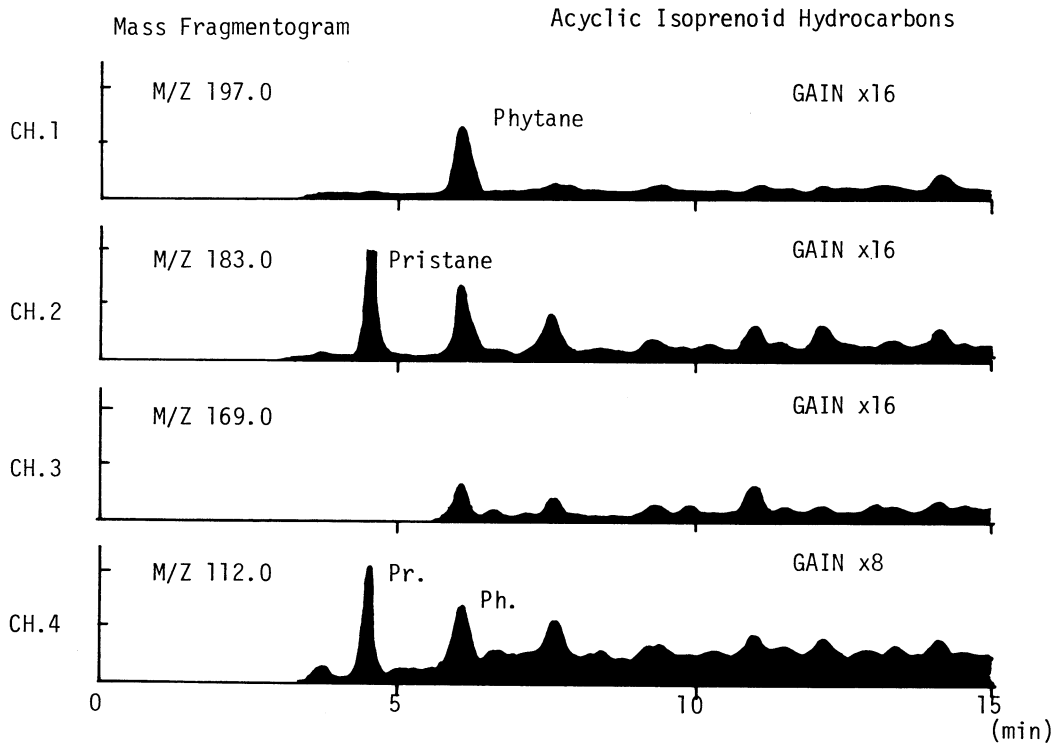
MF(マスフラグメントグラフィー)は, SIM(single ion monitoring, selected ion monitoring)などと呼ばれることもある。通常のGCでクロマトグラムを記録するように, GC-MSにおいて任意に選んだ特定イオン(m/z)の強度変化を記録したクロマトグラムが, マスフラグメントグラムである。通常, 数種のイオンを同時に検出することが多い。JMS QH100型GC-MSでは, 3グループ, それぞれ4チャンネル, 計12チャンネルのm/zについて測定中にモニターにすることが可能である。このような検出法はMID(multiple ion detection)と呼ばれる。各物質に固有なm/zを設定してクロマトグラムを得る場合, 複雑な混合物であっても, 目的物質の定量, 同定が容易に行える。また, この方法による感度は, RICより2桁程度感度がよく, 10⁻¹²gの超微量成分の検出が可能である。また, コンピュータを接続したGC-MS-COMシステムによって, MC(マスキロマトグラム**)を得ることが可能である。

* 本装置の場合には, 70eVあるいは20eVの高エネルギーの電子ビームを試料にあてた際の開裂反応を観測する。このような方法EI(electron impact, 電子衝撃)法と呼ぶ。その他に, CI(chemical ionization, 化学イオン化)法, FI(field ionization, 電界イオン化), FD(field desorption 電界脱離)法などがある。本装置では, EI法のほかに, CI法による観測も可能である。

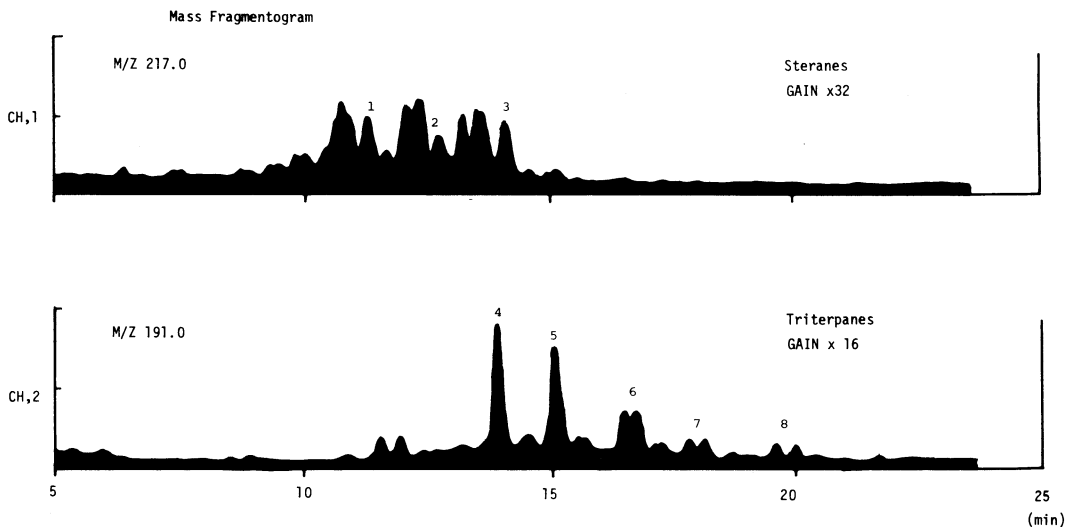
** 一定の時間間隔で質量スペクトルを記憶させた後, 特定の質量数におけるイオン強度の時間変化をとり出し, 得たクロマトグラム, MFと比較すると, 積算時間の違いだけ感度が劣るが, 再測定のできない試料などの測定に適している。



第2図 直鎖、枝鎖、環状、芳香族炭化水素の質量スペクトル例。M⁺は分子イオンを示す。分析条件：イオン化電圧 (70eV)、イオン源温度 (210℃)、セパレーター温度 (300℃)、走査時間 (2 sec.)、EI法

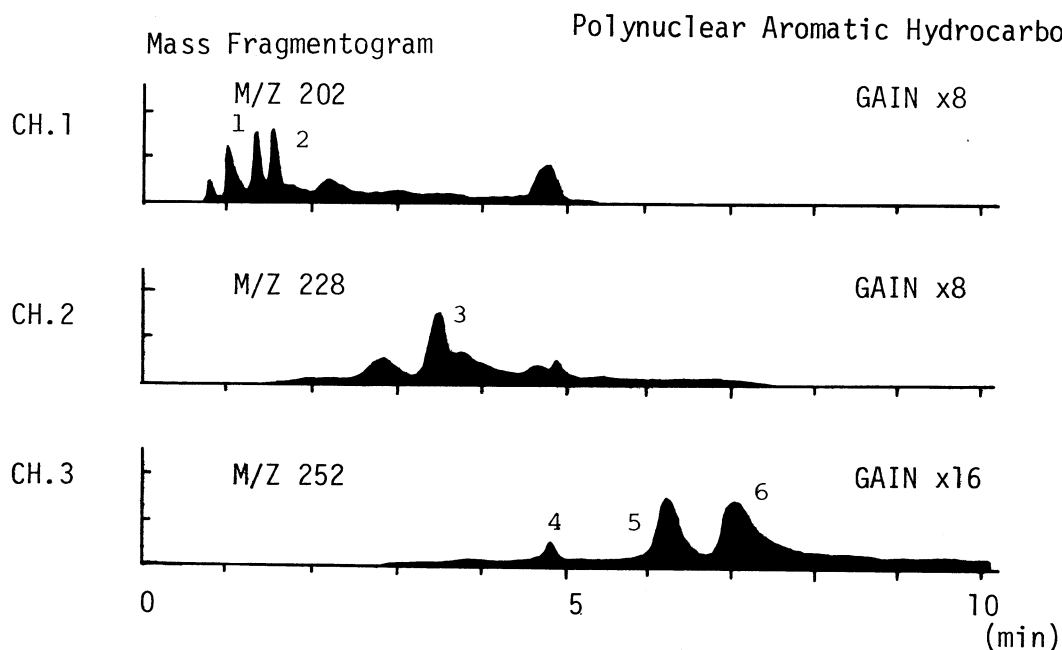


第3図 プリスタン、ファイタンのマスフラグメントグラム。試料：島根県，島根半島，十六島湾付近に分布する新第三紀中新世の泥岩（牛切層）



第4図 ステランおよびトリテルパンのマスフラグメントグラム。試料：島根県，島根半島，宇井付近に分布する新第三紀中新世の泥岩（古浦層）。各ピーク番号は下記の化合物に対応する。

1. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -cholestane, 2. 24-methyl- $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -cholestane,
3. 24-ethyl- $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -cholestane, 4. $C_{29}, 17\alpha H$ Hopane, 5. $C_{30}, 17\alpha H$ Hopane,
6. $C_{31}, 17\alpha H$ Hopane, 7. $C_{32}, 17\alpha H$ Hopane, 8. $C_{33}, 17\alpha H$ Hopane



第5図 多環式芳香族炭化水素のマスフラグメントグラム。試料：島根県，島根半島，十六島湾付近に分布する新第三紀中新世の泥岩（牛切層）。各ピーク番号は下記の化合物に対応する。

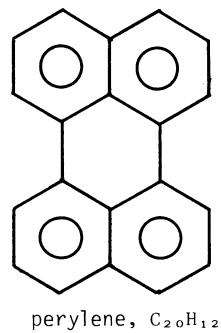
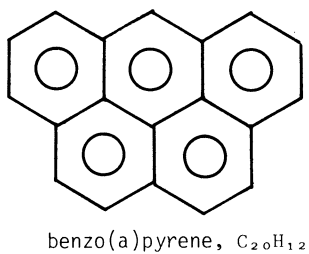
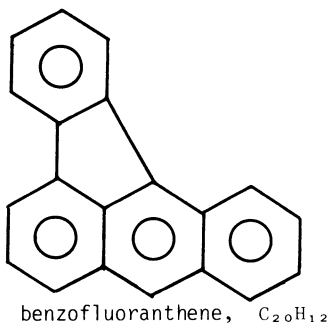
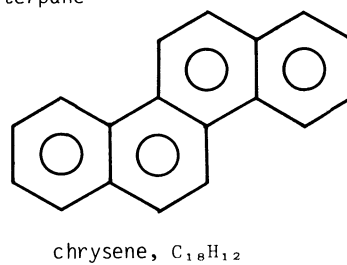
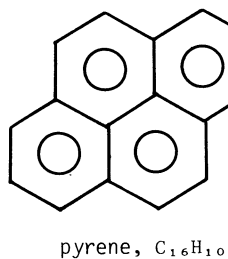
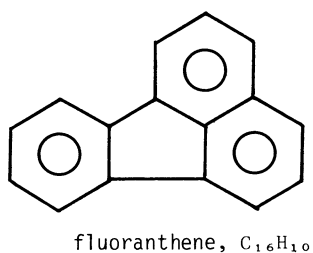
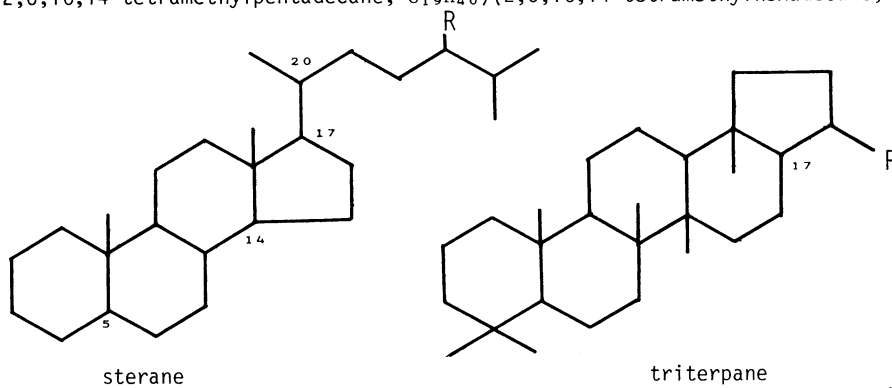
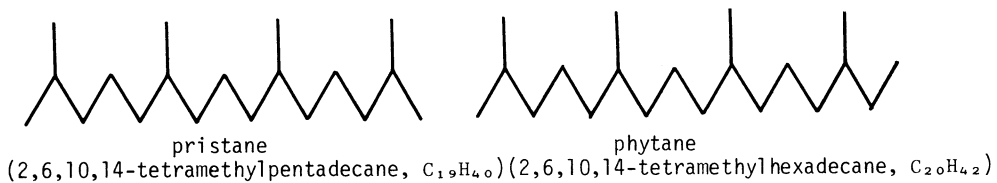
1. fluoranthene, 2. pyrene, 3. chrysene, 4. benzofluoranthene, 5. benzo(a)pyrene, 6. perylene

第3図，第4図，第5図には，島根半島の新第三紀中新世の泥質岩試料から得られた炭化水素のマスフラグメントグラムの例を示した。なお，これらのGC-MS分析条件は次のとおりである。

カラム：2%OV-1 on Uniport HP (80-100 mesh), 2 m × 3 mm i.d. ガラスカラム，ステラン，トリテルパンは，2%OV-1 on Uniport HP (100-120 mesh), 4 m × 3 mm i.d. ガラスカラム。昇温条件：150℃-280℃ 4℃/min (プリスタン，ファイタン)，200℃-280℃ 4℃/min (多環式芳香族炭化水素)，230℃-300℃，

4℃/min (ステラン，テルパン)，インジェクション温度：300℃。イオン化電圧：70eV。イオン源温度：210℃。セパレーター温度：300℃

本解説では，島根半島の中新世泥質岩試料を例にして，JMS-QH100型四重極GC-MS分析計による炭化水素類の分析法の概要を略述した。なお，第6図には，本解説で扱った種々の炭化水素類の化学構造を示してある。



第6図 各種炭化水素化合物の構造式

文 献

- 工藤修治, 1979: 日本における石油地化学の現況, 石油技協誌, **44**, 53-61.
- 重川 守・浅川 忠, 1980: Biological Marker による原油～根源岩の対比法, 石油公団石油開発技術センター技術資料, **23**, 1-21.
- , 1980: 原油と根源岩の対比, 石油技協誌, **45**, 405-409.
- SEIFERT, 1977: Source rock/oil correlations by C_{27} - C_{30} biological marker hydrocarbons. In *Advances in Organic Geochemistry 1975* (Eds. Campos, R and Soni, J.) ENADIMSA, Madrid, 21-44.
- , 1978: Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source in rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 473-484.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M., 1978: Applications of steranes, terpanes and mono aromatics to the maturation, migration and source of crude oils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 77-95.
- 田口一雄, 1973: 炭化水素の有機地球化学, 地質雑, **79**, 569-584.
- , 1978: ケロジェンの地球化学——問題点と今後のアプローチ, *Res. Org. Geochem.*, **2**, 94-100.
- , 1980: 石油の地化学探査, 岩鉱誌特別号, **2**, 179-188.
- WELTE, D. H., HAGEMANN, H. W., HOLLERBACH, A., LEYTHAEUSER, D. and STAHL, W., 1975: Correlation between petroleum and source rock. *World Petroleum Congress, 9th, Tokyo, PD3-5*.