短 報

ガスクロマトグラフィーによる有機化合物検出の相対感度と限界

Relative Sensitivities and Lower Limits of the Detection of Organic Compounds by Gas Chromatography

作業環境測定において有機化合物蒸気を分析するとき、水素炎イオン化検出器 (FID) 付きガスクロマトグラフ (GC) を使用することが多い^{1,2)}。これは FID の感度が多くの有機化合物に対して高く、かつその定量範囲が広いためである。FID の感度は対象物質のイオン化の難易と関係し、物質の種類によって異なるが、また水素炎の状態によっても変動するので、各物質について絶対値を決定できるものではなく、そのためにほとんど報告値がない。本報告では、環境測定のための実用的な目的から、種々の有機化合物の FID 相対感度を求めた結果を示す。また相対感度と関連した値として、検出限界も検討した。

材料および実験方法

FID 相対検出感度の測定対象物質は Table 1 に示した 25 種類で、これらは市販の特級または分光分析用試薬を用いた。これらの物質の GC 分析試料は、二硫化炭素または *p*-キシレンを溶媒とし、液体容積比 $1/10^2$, $1/10^3$ および $1/10^4$ の 3 段階の濃度に調製した。溶液の調製にはマイクロシリンジと 10 ml のメスフラスコを用いた。

装置は横河ヒューレットパッカード社製全自動型 YHP 5840 A を用いた。カラムは内径 3 mm, 長さ 6 ft (1.8 m 強) のガラスカラムにシリコン OV-101 (5%-クロモソルブ W(AW) 担体), PEG20M (10%-クロモソルブ W(AW) 担体) または FFAP (10%-クロモソルブ W(AW) 担体) を充填したものを用いた。水素炎の条件は水素導入圧 1.4 気圧, 空気導入圧 1.4 気圧の標準的な状態とした。

試料溶液の GC への注入はオートサンプラーによった。すなわち各溶液をそれぞれ 2 個の 2 ml バイアルびんに約 1.5 ml ずつ充填し、シリコンコーティング付きアルミシールで密封し、YHP 5840 A の試料ホルダーに濃度の低い試料から順次セットした。この時、同一物質の一連の試料溶液の分析の前後に、*p*-キシレンの二硫化炭素溶液 (濃度は液体容積比 $1/10^3$) と、溶媒のみのブランク試料を同一条件で分析した。GC への注入量は約

Fig. 1. The peak areas of several kinds of organic compounds plotted against the sample concentrations. The sample size was constant at about 2.5 μ l. The peak areas are presented in the unit of YHP 5840 A peak integrator.

Table 1. Relative sensitivities to GC-FID and ionization potentials of organic compounds.

Organic compound	FID relative sensitivity*			Ionization potential (eV)
	(Liquid volume)	(Weight)	(Mole)	
p-Xylene	1.00	1.00	1.00	8.44
n-Hexane	0.81	1.05	0.99	10.18
Toluene	0.97	0.97	0.84	8.82
o-Dichlorobenzene	0.86	0.57	0.79	9.05
Chloroform	0.20	0.11	0.13	11.42
Carbon tetrachloride	0.12	0.065	0.085	11.47
1,2-Dichloroethane	0.44	0.31	0.29	11.12
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.31	0.17	0.26	11.10
Tetrachloroethylene	0.35	0.19	0.23	9.52
Acetone	0.39	0.42	0.23	9.69
Methyl ethyl ketone	0.47	0.50	0.34	9.5
Methyl isobutyl ketone	0.57	0.62	0.58	9.30
2-Hexanone	0.56	0.60	0.56	9.35
Methyl acetate	0.28	0.24	0.17	10.27
Ethyl acetate	0.36	0.35	0.29	10.11
n-Propyl acetate	0.47	0.46	0.44	10.04
sec-Butyl acetate	0.52	0.51	0.55	10.01
n-Amyl acetate	0.56	0.55	0.63	
Methanol	0.52	0.24	0.071	10.84
Isoamyl alcohol	0.63	0.67	0.55	
Cyclohexanol	0.75	0.67	0.63	
Ethyl ether	0.39	0.48	0.33	9.6
Dioxane	0.37	0.31	0.25	9.13
Acrylonitrile	0.47	0.43	0.21	10.91
Carbon disulfide	0.0010	0.00070	0.00050	10.08

* FID relative sensitivities of the organic compounds are presented as their relative peak areas against that of p-xylene of the sample size equal in liquid volume, equal in weight and equal in molarity.

2.5 μ l とし、各バイアルびんについて 2 回分析して対象物質のピーク面積の平均値を求め、*p*-キシレンのピーク面積との比を計算した。

同上の分析条件における *p*-キシレン、四塩化炭素および 1,1,2,2-テトラクロロエタンの検出限界も検討した。

結果および考察

数種類の有機化合物の GC-FID 検出ピーク面積と試料濃度との関係を Fig. 1 に示した。上記両者間にこの様な比例関係が成立することを確認したうえで、濃度 $1/10^3$ (v/v) の試料のピーク面積値から相対検出感度を求めた。その結果を Table 1 に示す。同表には各物質のイオン化ポテンシャル³⁾も示した。FID 相対検出感度とイオン化ポテンシャルの間には Fig. 2 に示すような負の相関関係が見られるが、バラツキが大きい。これは水素炎中で対象物質分子が単に +1 価のイオンとなるだけの単純な反応をするものではないことを示している。とくに *n*-ヘキサンは、イオン化電圧が高いにもかかわらず相対

Fig. 2. The relation between FID relative sensitivities and ionization potentials of organic compounds.

感度が高いのは、燃焼過程での *n*-ヘキサンのイオン化効率が高いためであろう。

p-キシレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンおよび四塩化炭素の二硫化炭素溶液（濃度範囲 $1/10^2$ (v/v) から $1/10^8$ (v/v)）をそれぞれ調製して、ピーク面積と試料濃度との関係を検出下限界付近まで求めた結果を Fig. 3 に示す。この図から明らかなように、FID によるこれらの物質の検出の定量性は、それぞれの検出下限界付近まで良好である。Fig. 3 では、検出ピークが小さく、ガスクロマトグラフのデータ処理装置のピーク読取り機能の限界以下となった試料に対して、予測位置に × 印を示した。この結果から、ピーク面積が定量的に検出された最小試料量は、*p*-キシレン約 1 ng、1,1,2,2-テトラクロロエタン約 5 ng および四塩化炭素約 20 ng であった。これらの量は、それぞれの物質の相対検出感度とほぼ反比例の関係にある。

以上の測定結果から、種々の有機化合物を FID 付きガスクロマトグラフ法で分析するときには、それぞれの物質の相対検出感度に応じた濃度の試料調製が必要であり、また二硫化炭素のように低検出感度の物質の分析には、FID 以外の高感度検出器の使用が必要であることがわかる。

Fig. 3. Dynamic range and the lower detection limits of FID for three organic compounds. A column of FFAP 10% on Chromosorb W(AW) was used at 90°C for 1,1,2,2-tetrachloroethane and a column of PEG 20 M 10% on Chromosorb W(AW) was used at 70°C for *p*-xylene and at 45°C for carbon tetrachloride. ● shows the peak area counted by the digital processor of 5840 A and × the estimated peak area which was not detected at the highest slope sensitivity of the processor.

文 献

- 1) 労働省安全衛生部労働衛生課：作業環境測定ガイドブック 2, 3, 日本作業環境測定協会, 東京, 1980.
- 2) NIOSH: NIOSH Manual of Analytical Method, 2nd Ed., Vol. 1, 2 & 3, U.S. Department of Health, Education and Welfare, NIOSH, Ohio, 1977; *ibid.*, Vol. 4, 1978; *ibid.*, Vol. 5, 1979; *ibid.*, Vol. 6, 1980.
- 3) Weast, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, 1974.

松村芳美

労働省産業医学総合研究所労働環境研究部
Yoshimi MATSUMURA

National Institute of Industrial Health, 6-21-1, Nagao, Tama-ku, Kawasaki, 213 Japan

昭和56年6月13日受付

通信先：松村あて, Reprint requests to Y. Matsumura