

# パーソナルコンピュータを用いた GC 分析の全自動化分析システムの開発

花王株式会社・研究所 齋藤栄二，松本清

## 1. はじめに

現在市販されているヘアケア製品，スキンケア製品，ハウスホールド製品には，多種多様な成分がその目的機能に応じて配合されており，製品性能を決定する上で重要な役割を果たしている．従って，製品解析，品質管理を行う上でこれら配合成分の組成分析は極めて重要である．これら配合成分としては，揮発性成分から難揮発成分まで多岐にわたり，しかも製品中に複数配合されるのが普通である．従って，配合成分の組成分析を行うには，ガスクロマトグラフ（GC）法や液体クロマトグラフ（LC）法を中心として，複数の分析機器及び複数の分析条件を駆使する必要がある，多大な時間と労力を必要とする．そこで，我々は分析者の労力を低減化するため，製品解析の効率化，省力化，自動化を進めている．ここでは，ガスクロマトグラフ（GC）法を用いた全自動化分析システムとして油脂誘導体（高沸点化合物）を分析する全自動油脂誘導体分析システム<sup>1)</sup>と溶剤類（低沸点化合物）を分析する全自動溶剤分析システム<sup>2)</sup>，熱分解ガスクロマトグラフ（Py-GC）法を用いた全自動化分析システムとして，ポリマー同定支援システム<sup>8)</sup>の概要を紹介する．これらシステムは，GCとパーソナルコンピュータをオンライン接合し，特られた保持時間を保持指標<sup>4)</sup>（RI）に変換し，あらかじめ作成したデータベースより成分を自動検索することにより，無人化運転を可能にすると共に，分析者の負担を大幅に軽減化することができた．

## 2. 全自動油脂誘導体分析システム

化粧品及び香粧品には，高級アルコール，エステル等の種々の油脂誘導体

が配合されており、各成分の確実かつ迅速な分析法が必要とされている。そこで、分離能及び再現性などが最も優れている溶融シリカキャピラリーカラムを用いて種々検討を行った。その結果、12.5mのウルトラ1を選定し、これを用いて昇温分析を行うことにより、高級アルコール類からホホバ油までの広範囲な分子量域の化合物を一斉に分析することが可能となった。GC条件を図-1に示す。一方、RIの再現性に関しては試料濃度依存性が認められた。これは、キャピラリーカラムの液相の膜厚が0.11 $\mu$ mと薄いため、試料濃度が薄いと保持時間は早くなり、試料濃度が濃いと保持時間が遅くなり、RI値の変動が大きくなるためである。そこで、0.025%濃度の試料を分析したときのRIを基準とし、各濃度間での全ての成分の面積値とRIの変化率を調べた結果、両者の間には、成分の種類によらず、一定の相関関係が存在することが明らかとなった。我々は、この知見に基づき適当な補正式を導入し、測定されたピーク面積値を用いてRIを補正することにより、RIの試料濃度依存性を減少させることを試みた。その結果、式(1)に示した3次曲線の補正を用いることにより、RIの試料濃度依存性をほとんど消去することが可能となった。

$$\text{補正 RI} = \frac{X}{1 + (ax^3 + bx^2 + cx + d)} \quad \text{式 1}$$

ここで、Xは補正前のRI、aは $9.13 \times 10^{-21}$ 、bは $-1.68 \times 10^{-14}$ 、Cは $1.36 \times 10^{-8}$ 、dは $-4.44 \times 10^{-4}$ である。

また、6カ月何のRIの長期安定性も確認したところ問題は認められなかった。

自動化については、システム構成を図-2に示し、図-3に定性のフローチャートを示す。分析者は、サンプル調整後オートサンプラーへセットし、パーソナルコンピュータをオンラインにしたのち、GCをスタートさせるだけで、これ以後は全てGCとコンピュータが行う。基準物質とサンプルの認識は、パターン認識で自動的に判断し、標準物質ならば基準物質の保持時間を書き換え、サンプルならばRIの計算を行う。基準物質は、C<sub>12</sub>~C<sub>44</sub>ま

での飽和直鎖の偶数の炭化水素を用いた。ただし、 $C_{42}$ の炭化水素は市販されていないため、常法のコルベ反応を用いて合成した。次に、RIを基にデータベースより化合物の検索を検索範囲 $\pm 5$ で行った。次に、あらかじめ用意してある内部標準物質の溶出位置に妨害ピークが存在していないことを確認し、または、妨害ピークが存在している場合は、別の内部標準物質を選定する。内部標準物質の選定法は、クロマトグラムを3分割にし、それぞれのブロックの3種類の内部標準物質を選定する事で、スプリットによるディスクリミネーションを解消し、定量精度を向上することができた。更に、検索された化合物と選定された内部標準物質の検量線を検量線データベースより検索し、使用可否を判断し、最後に上記の結果を出力する。定量の場合のフローチャートを図-4に示した。

以上、本システムを構築したことで、全く無人で分析することが可能となり、更に定量するための情報も付加することが可能となつたため、分析者の労力は大幅に低減化することができた。

### 3. 全自動溶剤分析システム

化粧品・香粧品及び家庭用製品には、低級アルコール・セルロリルブ、カルピトール・グリコール等のアルコール系溶剤、あるいは、これら以外の非アルコール系溶剤の多種類の溶剤が使用されている。これら溶剤は、溶解剤、保湿剤、防腐剤、粘度調整剤として配合されており、一般にGCで分析されている。しかし、これら多種多様の溶剤を分析するには、複数の分析法を用いており、分析者は、多大な労力を必要とする。そこで、多種多様の溶剤を一斉に分析するべく種々の検討を行った。その結果、図-5に示したような条件下で、約60種の溶剤を分析することが可能となつた。また、RIの再現性、長期安定性及び定量性についても種々検討した結果、問題は認められなかった。

自動化については、全自動油脂誘導体分析システムと同様であるが、分析対象物は、ほとんど水溶液で分析することが多いため、基準物質は水溶性の

ものを用いた。図-6 に基準物質及びクロマトグラムを示す。同族体であるアルコール系溶剤を基準物質とする事で、アルコール系溶剤の RI の変動はかなり抑えることが可能となった。

#### 4. 全自動ポリマー同定支援システム

ヘアケア、スキンケア製品中には、毛髪セット剤、乳化剤、湿潤剤、洗浄助剤等として多種多様なポリマー成分が配合されている。ポリマーの分析には、NMR、FT-IR、HPLC、Py-GC 等が多用されているが、その中でも Py-GC は比較的簡単な装置でポリマーを分析することができると共に<sup>5)6)</sup>、試料量が少なくても良く、固体試料の分析が可能であるなどの特徴を有している。しかし、得られるパイログラムは非常に複雑であり、分析者の目視による同定には多大な労力を必要とする。そこで、分析者の目視による同定を支援するため、ポリマー同定支援システムの開発を試みた。

Py-GC の自動化システムは、Thompson<sup>7)</sup>らが報告しているが、3種類のタイヤゴム用ポリマーの組成分析を自動化しただけで、多種多様なポリマー成分を自動検索するまでには至っていない。近年では、多種多様なポリマーを自動検索するシステムが報告されているが、パイログラムのデータを手入力するなど、完全自動化システムまでには至っていない。一方、熱分解装置は、年々高性能になり、また連続分析が可能な装置も市販されている。我々は、連続分析が可能な日本分析工業製の装置を用いてポリマーを連続分析し、要に自動検索するシステムを構築することができた。システム構成を図-7 に示し、分析条件を図-8 に示した。

このシステムの特徴は、

- 1) 全てオンライン処理され、分析者はサンプル名を入力するだけ
- 2) パイロヒールサンプラーにより 20 件連続分析が可能
- 3) FID、NPD 検出器による同時検出法の採用
- 4) ものさしである基準物質（ポリエチレンの基準ピーク）の自動認識
- 5) 保持指標及び相関関数によるマッチ度での検索

等が上げられる。3) の FID, NPD 同時検出法は、アミノ変性シリコーン、カチオン化ポリマー及び両性ポリマー等の分析に非常に有用である。4) の基準物質の自動認識法は、ポリエチレンの熱分解生成物である、w - ジオレフィン及び n - アルカンのピーク面積値より、モノオレフィンのピーク面積値が大きく、かつ設定値に達していた場合、C<sub>8</sub> ~ C<sub>20</sub> までを基準ピ

クと判断する。5) の検索法は、データベースに登録してあるポリマーがパイログラム上に存在しているかを保持時間を用いて検索する。しかし、保持指標の再現性は、通常の GC 分析に比べて劣るため、検索範囲を広げる必要がある。そのため、検索するその範囲に複数のピークが存在すると、検索するピークを誤認し、マッチ度の低下あるいは検索漏れが生じる。そこで、検索精度を上げるため、それぞれの検索範囲内の全てのピークを抽出し、ピークパターンの全ての組み合わせをつくり、マッチ度によりマッチ度の高いものを検索することとした。これにより、本来検索すべきピークの前後に妨害ピークが存在しても精度良く検索することが可能となった。マッチ度の算出方法は、多数のデータベースに対して計算を行うため、1 件当たりの計算時間が短いものが理想的であり、計算に使用するパラメータは、検索されたピークの面積値をノーマライズしたものをを用いる。以上のことから種々検討した結果、式 (2) の相関関数によるマッチ度が最適であった。

$$\text{マッチ度} = \frac{[ \sum (D_n \times S_n) ]^2}{(\sum D_n)^2 \times (\sum S_n)^2} \quad \text{式 (2)}$$

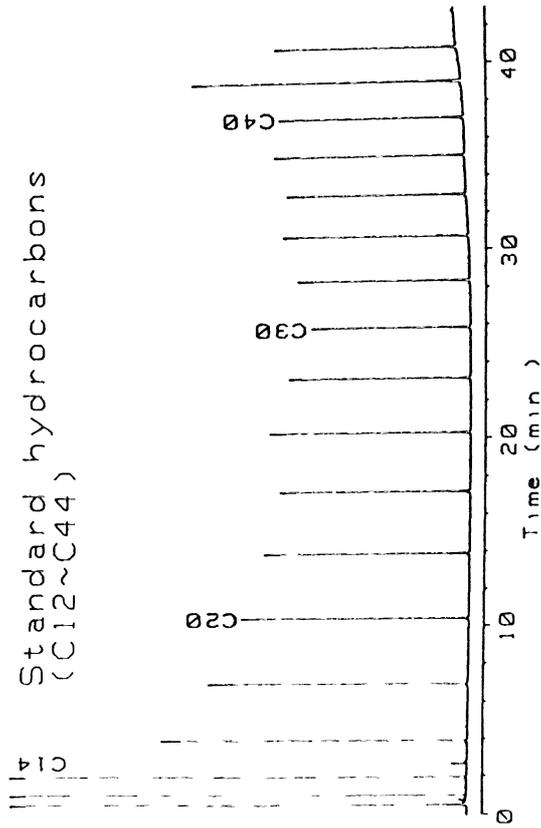
ここで、 $[ \sum (D_n \times S_n) ]^2$  は、データベースのピークナンバーの面積値と試料のパイログラム中から検索されたピークナンバー n の面積値との積の総和を二乗し、 $(\sum D_n)^2$  は、データベースのピークナンバー n の面積値の二乗の総和で、 $(\sum S_n)^2$  は、試料のパイログラム中から検索されたピークナンバー n の面積値の二乗の総和である。

本システムで製品から単離したポリマーのパイログラムを図 9 に示した。これにより分析者は、ポリマーを同定する際、図 10 の検索結果を基に最終判断を行う。このポリマーの自動同定支援システムの確立により、ポリ

マー分析の連続無人化運転を可能にすると共に、分析者の目視の負担を大幅に低減化することができた。

-参考文献-

- 1) H Tokuda, E Saitoh, Y Kimura, S Takano J Chromatogr ,454,109(1988)
- 2) 斎藤栄二, 徳田一, 松本清 分析化学,40,277(1991)
- 3) 斎藤栄二, 近藤征弘, 徳田一, 松本清 日本分析化学会第40年会講演要旨集, p 52(1991)
- 4) E sz Kovats Helv Chim Acta ,41,1915(1958)
- 5) 武内次夫, 柘植新 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー, p 1(1977), (化学同人)
- 6) 柘植新, 大谷肇 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集, p 1(1989), (テクノシステム)
- 7) G L Coulter, W C Thompson Proc Analyt Div Chem Soc 212(1977)



— GC conditions —

column, ULTRA 1 (bonded, dimethyl polysiloxane)  
12.5m x 0.2mm i.d., df = 0.11 μm (phase ratio = 450)

oven temp, 120°C (0min)  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  325°C (2min)

inj temp, 340°C

det temp, 340°C

carrier gas, He

liner velocity, 43cm/s (at 120°C)

split ratio, 1/100

injection, 2 μl

図-1 全自動油脂誘導体分析システムの分析条件

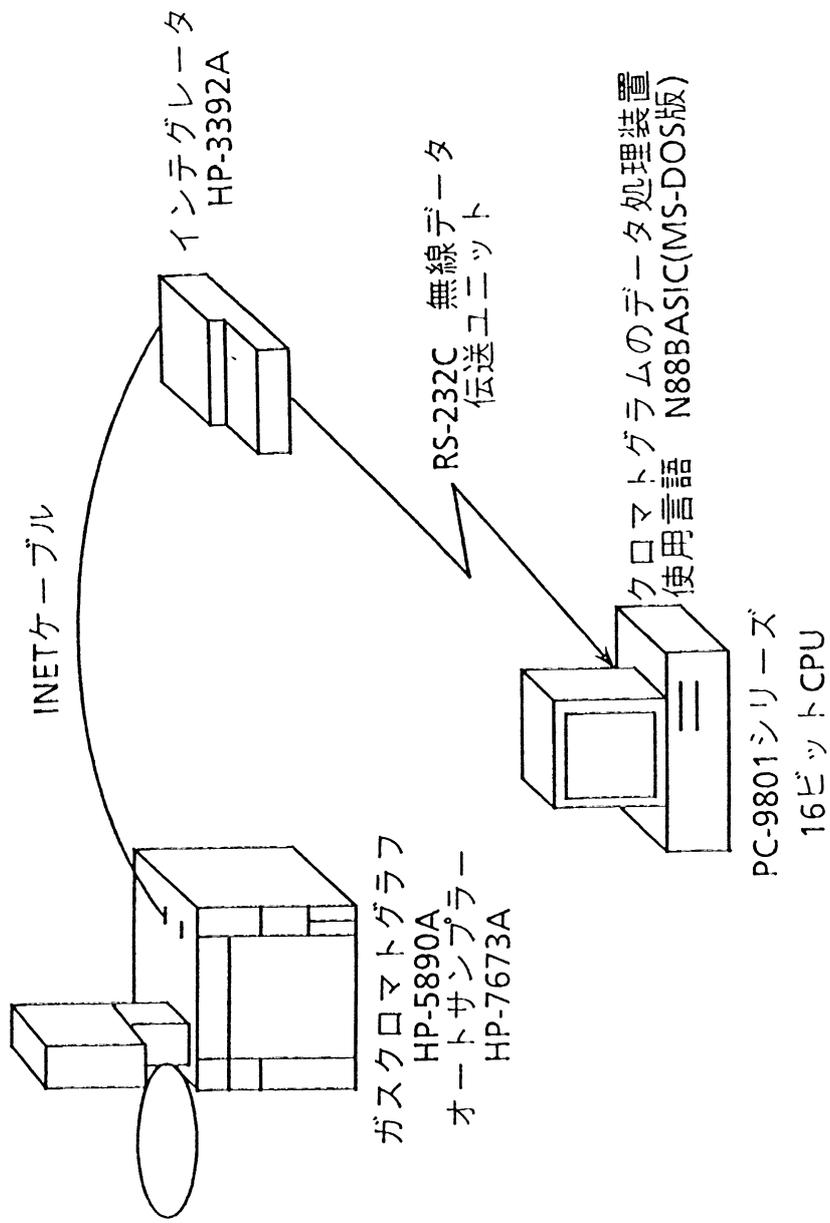


図-2 システム構成

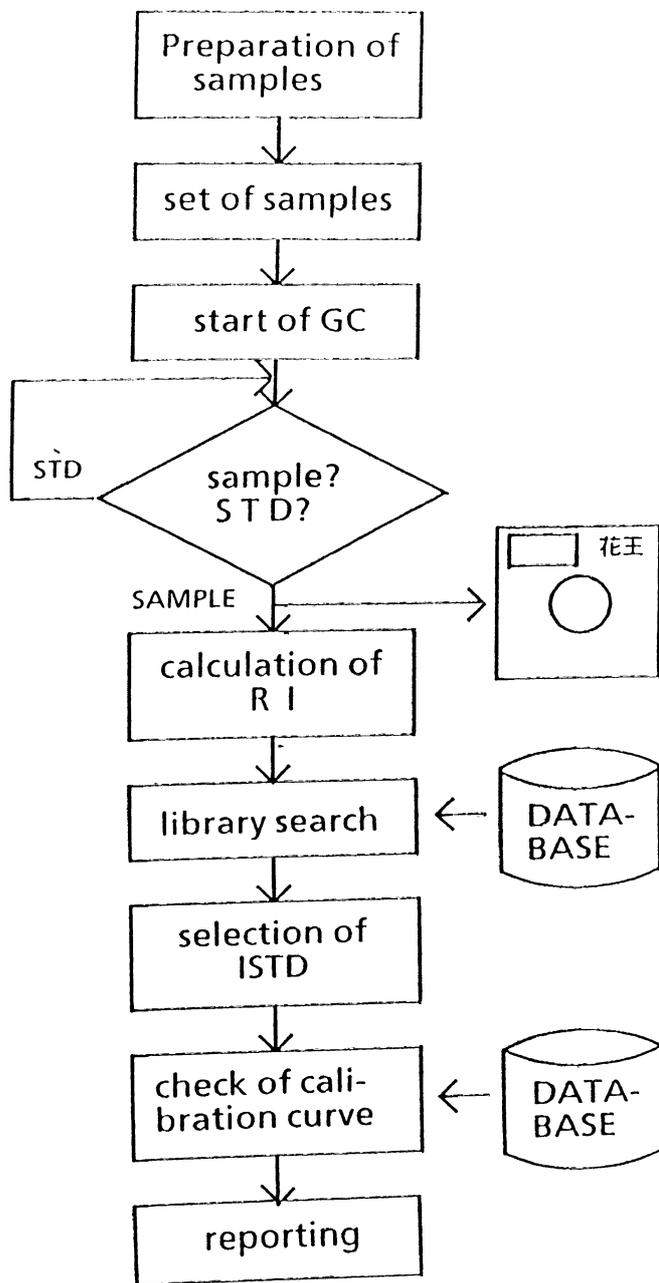


図-3 定性フローチャート

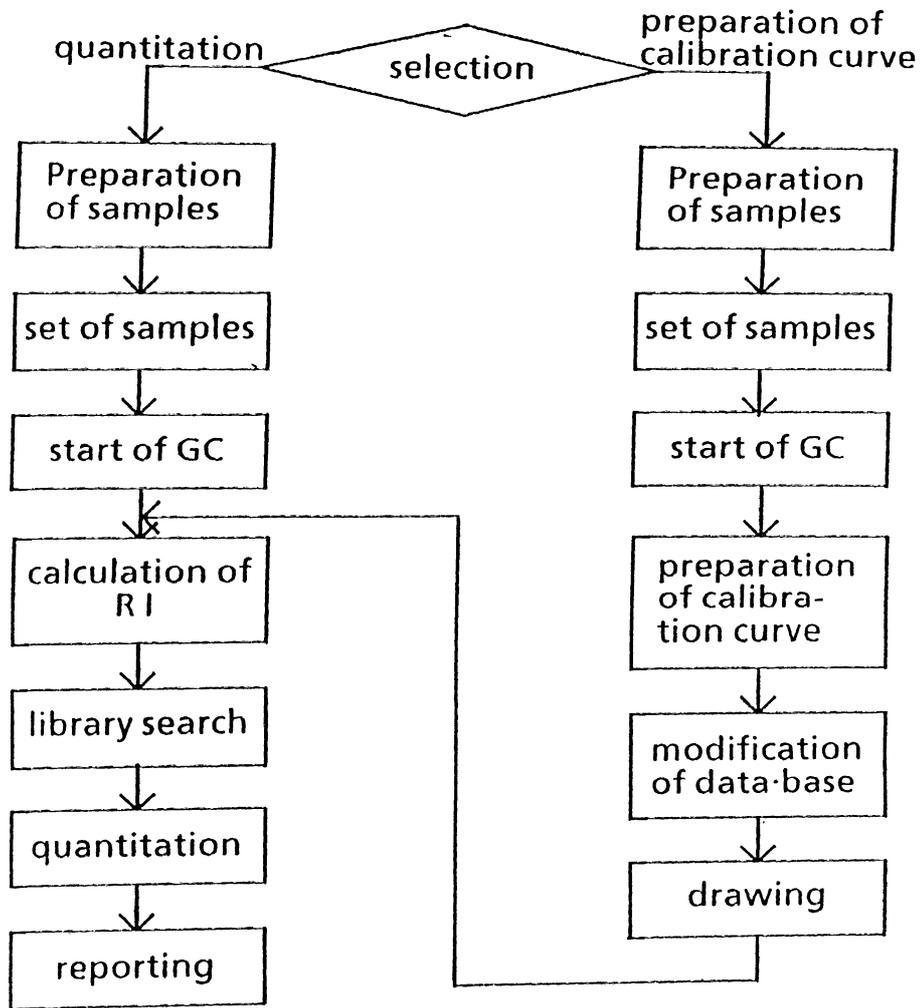
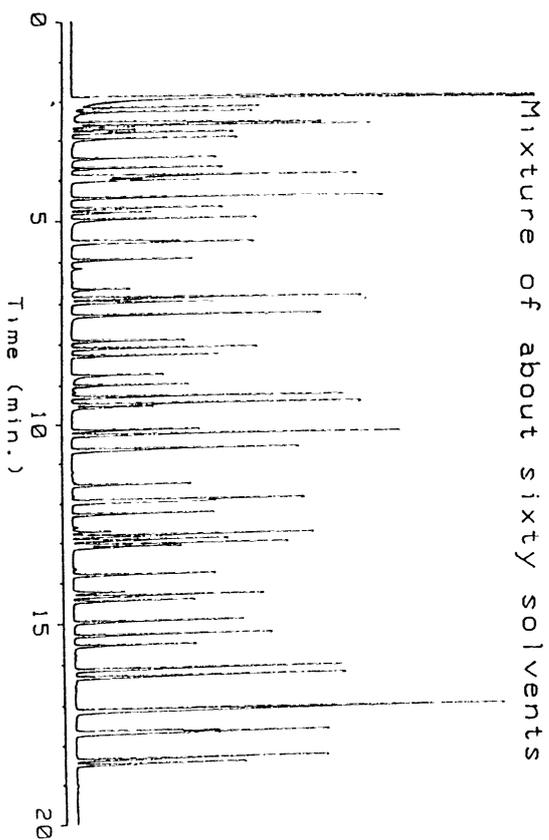


図-4 定量フローチャート



— GC conditions —

column ; DB-1701 (bonded, 14% cyanopropylphenyl 86% dimethyl polysiloxane)

30m x 0.25mm i.d.,  $d_f = 1.0 \mu\text{m}$  (phase ratio = 63)

oven temp. ; 60°C(3min)  $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$  190°C  $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$  240°C(8.25min)

inj. temp. ; 200°C

liner velocity ; 35cm/s (at 60°C)

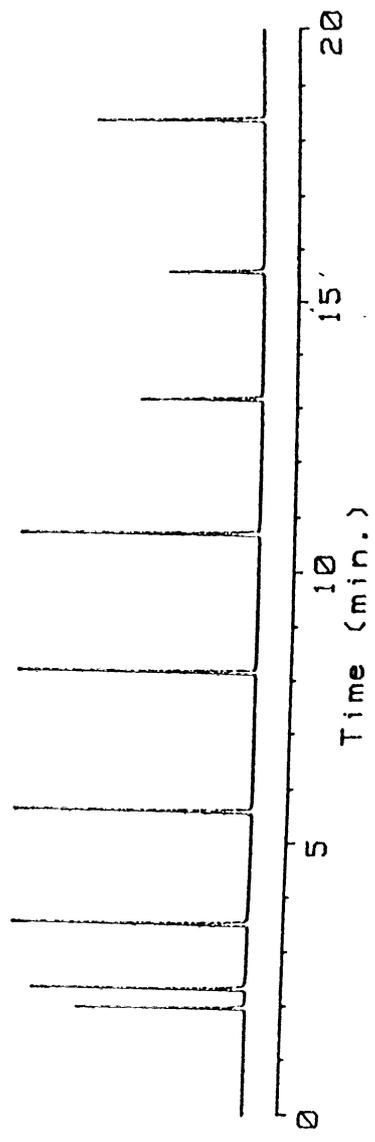
det. temp. ; 260°C

split ratio ; 1/150

carrier gas ; He

injection ; 0.5  $\mu\text{l}$

図-5 全自動溶剤分析システムの分析条件



n	STD solvents	RI
1	Methanol	100
2	Ethanol	200
3	Propanol	300
4	Butanol	400
5	Pentanol	500
6	Hexanol	600
7	Methyl carbitol	700
8	Diethylene glycol	800
9	Butyl carbitol	900

Calculation of retention index (RI)

$$RI = 100 \cdot n + 100 \cdot \frac{T_x - T_{C_n}}{T_{C_{n+1}} - T_{C_n}}$$

(n ; solvent number)

図-6 アルコール系標準物質のクロマトグラム

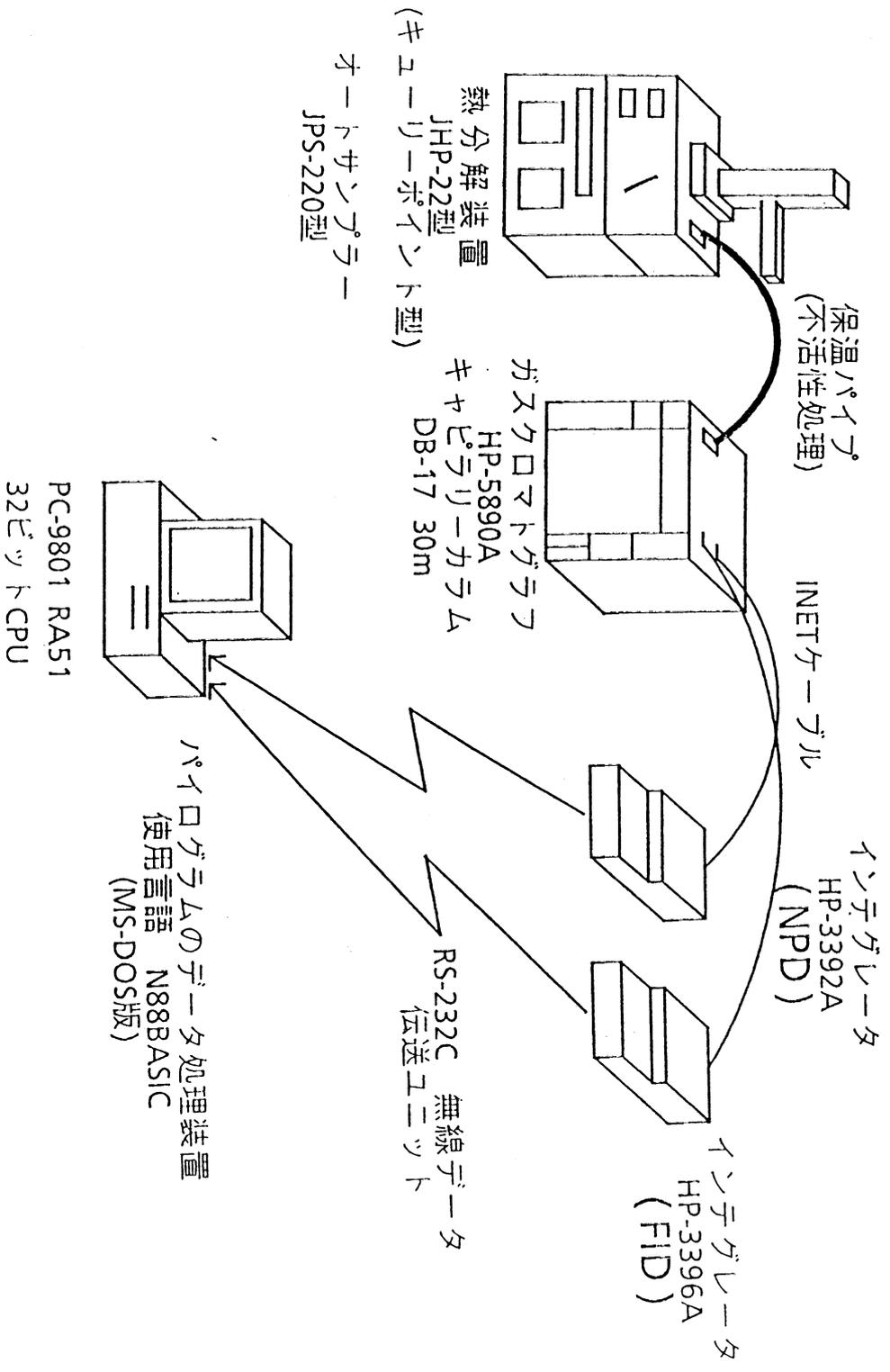


図-7 ポリマー 固定支援システム構成

GC : HP-5890A (HEWLETT PACKARD)

カラム : DB-17 30m × 0.25mmid,  $d_f = 0.25\mu\text{m}$  (J&W)

オーブン温度 : 50°C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  200°C  $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$  280°C

注入口温度 : 300°C

検出器温度 : 300°C

検出器 : FID, NPD

線速度(He) : 40cm / sec

スプリット比 : 1 / 50

熱分解装置 : JHP-22型 (日本分析工業)

オートサンプラー : JPS-220型 (日本分析工業)

熱分解温度 : 670°C

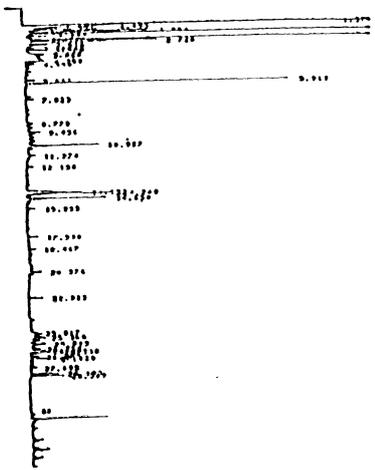
試料室温度 : 200°C

パイプ温度 : 300°C

インテグレーター : HP-3392A , HP-3396A

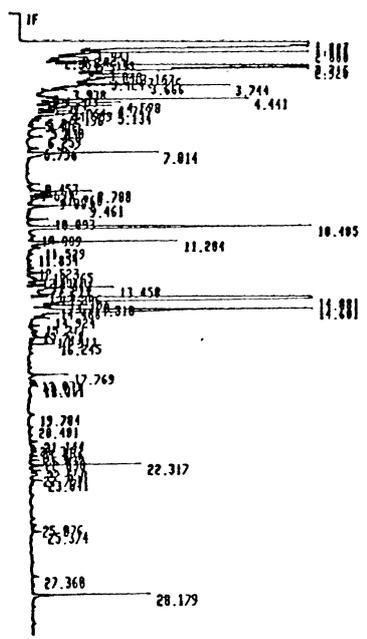
図-8 ポリマー分析条件

市販整髪料

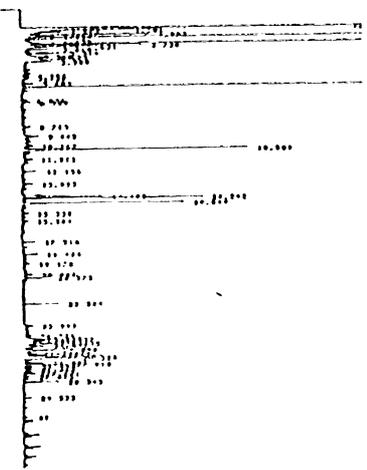


FID

NPD



メタクリル酸エステル系両性ポリマー



FID

NPD

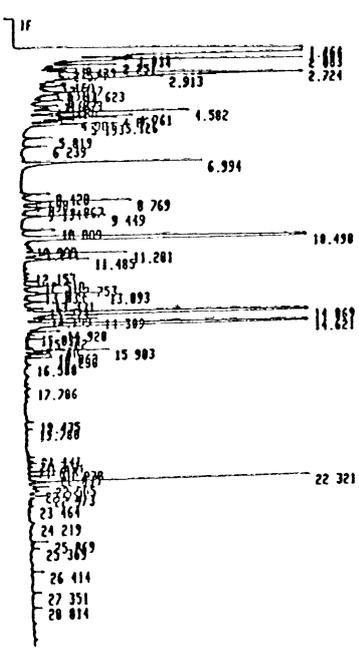
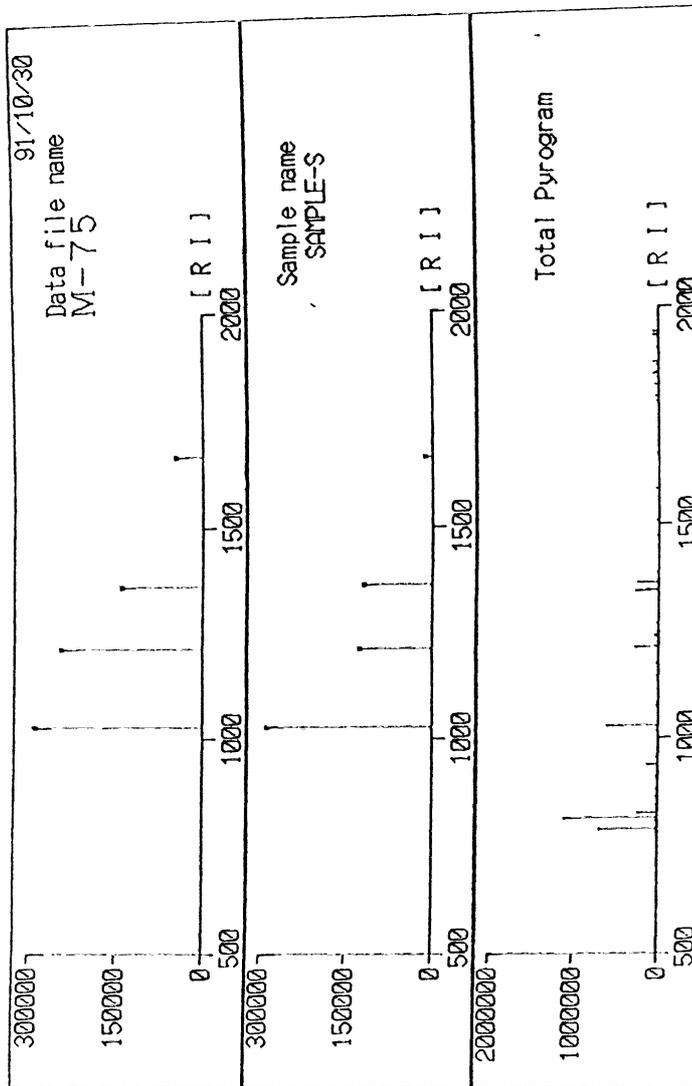


図-9 市販品の分析例



パターンのマッチ度 = 92

サンプル名 = SAMPLE-S 中には M-75 の可能性大

< N P D 情報 >

N P D の R I より M-75 の可能性大

図-10 検索結果の一例