報 文

内部標準物質を用いる ^1H 核磁気共鳴法による両性及び 非イオン界面活性剤の高精度・迅速定量

小 池 亮^{®1}, 城 昭 一¹, 東 美喜子¹, 脇阪 達司¹

Precise and rapid determination of amphoteric and nonionic surfactants by
 ^1H nuclear magnetic resonance using an internal standard

Ryo KOIKE¹, Shoichi JO¹, Mikiko AZUMA¹ and Tatsushi WAKISAKA¹

¹ Kao Corporation, Analytical Research Center, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama 640-8580

(Received 8 April 2004, Accepted 31 May 2004)

A method based on proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) using an internal standard (IS) was developed for the determination of amphoteric and nonionic surfactants. This method does not require a tedious pretreatment, and surfactants are determined by using integrations of IS and diagnostic surfactant resonances in the ^1H -NMR spectrum. By optimizing the combination of solvent and IS, various surfactants were determined under the same condition. Each sample was measured within 5 min, and the detection limit given for lauryl dimethylamine oxide, a typical amphoteric surfactant, was 8.0 ppm. The results obtained for commercial surfactants were in good agreement with those of the conventional methods (gravimetric method etc.) and the relative standard deviations were 0.13~0.36%. Furthermore, we confirmed that the proposed method was applicable to the determination of nonionic surfactants not containing an ethylene oxide chain, such as glycerol fatty acid ester and fatty acid alkanolamide.

Keywords : nuclear magnetic resonance (NMR); internal standard; determination; amphoteric surfactants; nonionic surfactants.

1 緒 言

両性界面活性剤は、他の界面活性剤の洗浄力や起泡力を増強する効果に優れた界面活性剤である。近年では、低刺激性や環境に対する関心の高まりから、両性界面活性剤を主剤とした製品も販売されるようになり、その需要は徐々に増加している。しかし、両性界面活性剤の定量法に関する報告は少なく、よく用いられているリントングステン酸法¹⁾やオレンジ II 法²⁾などの手法も、操作が煩雑で測定には熟練が必要である。非イオン界面活性剤は、家庭用洗浄剤や食品から工業用製品に至るまで広く利用され、陰イオン界面活性剤の次に使用量が多い界面活性剤である。非イオン界面活性剤の定量法としては、重量法のアルミナカラ

ムクロマトグラフ法²⁾³⁾やリントングステン酸バリウム法⁴⁾、容量法（滴定法）のフェロシアン化カリウム法⁵⁾、及び吸光光度法（比色法）のチオシアン酸コバルト法⁶⁾などが知られている。重量法は比較的正確な定量が可能である反面、操作が煩雑で測定にはかなりの時間を要する⁷⁾。容量法や吸光光度法は、重量法に比べると操作は簡便であるが、界面活性剤の構造によって試薬との反応性や抽出効率が異なるため、定量対象と組成の等しい界面活性剤を用いて検量線の作成などを行う必要がある。しかし、工業的に生産される界面活性剤は天然油脂などを原料とするため、多くはアルキル鎖長に分布をもった混合組成物である。更に、エチレンオキシド（EO）付加型の非イオン界面活性剤については、種々の EO 付加モル数成分が存在し、その組成はより複雑なものとなっている。したがって、定量対象と組成の等しい界面活性剤を入手することは

¹ 花王株式会社構造解析センター：640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334

非常に難しく、容量法や吸光光度法では正確な定量が行えないことも多い。また、これらはいずれも EO 鎖の性質を利用した定量法で、EO 鎖を含まない非イオン界面活性剤の定量法に関しては、ほとんど報告されていないのが現状である。

一方、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、既に界面活性剤の分析法として広くはん用的に利用されている。HPLC では、アルキル組成などの詳細な解析^{8)~10)}や微量分析¹¹⁾¹²⁾が可能であるが、定量に際しては標準物質を用いることが望ましく、界面活性剤の種類ごとに異なる条件で測定を行う必要もある。このような状況から、両性界面活性剤と非イオン界面活性剤については、従来より簡便かつ迅速な定量法の開発が望まれていた。

著者らは、内部標準物質 (内標準) を用いた ^1H 核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) 法による、陰イオン及び陽イオン界面活性剤の正確かつ高精度な定量法を開発し、実試料への応用例などについて既に報告した¹³⁾。本法は、測定試料に純度既知の内標準を添加しておくだけで、測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから界面活性剤の絶対量を迅速に定量することができる。更に、前処理操作は試料を内標準を含む溶媒に溶解するだけと簡便で、界面活性剤に特徴的なシグナルさえ検出されれば定量が可能である。本研究では、この内標準を用いた $^1\text{H-NMR}$ 法を、両性及び非イオン界面活性剤の定量法として応用するための詳細な検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験

2.1 装置及び測定条件

今回の検討で使用した装置と測定条件及び定量方法は、すべて既報¹³⁾に同一とした。

2.2 試薬

測定溶媒: メタノール- d_4 (CD_3OD) と重水の混合溶媒 ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$)、及び CD_3OD とクロロホルム- d (CDCl_3 , 以上, Merck 製) の混合溶媒 ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$) を用いた。ただし、特に断りのある場合を除いてはすべて $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ を使用した。

内標準: フタル酸水素カリウム (PHP, 容量分析用標準物質, 関東化学製), 3-トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3- d_4 (TSP, euriso-top 製), p -ジブロモベンゼン (DBB, 東京化成製) を用いた。PHP は 120°C で約 60 分間加熱した後、シリカゲルを入れたデシケーター中で放冷してから使用し¹⁴⁾、TSP と DBB は購入品をそのまま用いた。なお、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトは、TSP もしくはテトラメチルシラン (TMS) のシグナルを 0 ppm とした。

両性界面活性剤: ラウリルジメチルアミノキシド

(LAO, Aldrich 製), ラウリルジメチル (3-スルホプロピル) アンモニウム (LSA), 及びステアリルジメチル (3-スルホプロピル) アンモニウム (SSA, 以上, 東京化成製) を使用した。

非イオン界面活性剤: トリエチレングリコールモノラウリルエーテル (3-LE), オクタエチレングリコールモノラウリルエーテル (8-LE), トリエチレングリコールモノステアリルエーテル (3-SE), オクタエチレングリコールモノステアリルエーテル (8-SE, 以上, Sigma 製), グリセリン-1-モノラウリン酸エステル (ML), ラウリルジエタノールアミン (LDA, 以上, 東京化成製) を使用した。また、ケミカルシフトの確認用として、ラウリルアルコール (LA, 東京化成製), エチレングリコールモノラウリルエーテル (1-LE), ジエチレングリコールモノラウリルエーテル (2-LE, 以上, 合成品) を用いた。

実試料: 市販されている両性界面活性剤と非イオン界面活性剤の各種工業用製品 (一部は水溶液) を使用した。

2.3 標準操作法

既報¹³⁾で確立した操作法をそのまま用い、試料が水溶液の場合は、ひょう量した試料の水分を減圧下で留去してから内標準溶液を添加した。

3 結果及び考察

3.1 両性界面活性剤の定量

3.1.1 測定条件の検討 本法により定量を行うためには、試料が測定溶媒に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ において個々の界面活性剤に特徴的なシグナルが検出される必要がある。そこで、アミノキシド型の LAO, 及びスルホベタイン型の LSA と SSA を用い、両性界面活性剤の測定条件に関する検討を行った。その結果、測定溶媒については、いずれの界面活性剤も既報¹³⁾で用いた $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ に溶解することができ、アニオン及びカチオン界面活性剤と同一の条件で測定できることが分かった。一方、Fig. 1 は LAO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで、検出したシグナルは、3.28 ppm が窒素原子に結合したメチレン基、3.17 ppm が窒素原子に結合した 2 つのメチル基、0.85~1.87 ppm がそれ以外のアルキル鎖のプロトンに帰属される。一般的に、LAO はラウリルジメチルアミンを原料として合成され²⁾、0.85~1.87 ppm にはそのシグナルが重なる可能性がある。また、3.28 ppm のシグナルは、溶媒である CD_3OD の残存プロトンのシグナルと完全に分離していないことから、今回の検討では 3.17 ppm のシグナル (Fig. 1, d) を用いて定量を行うこととした。LSA と SSA についても、これらの界面活性剤に特徴的なスルホン酸基 (SO_3) に結合したメチレン基のシグナルを用いて定量を行った。

3.1.2 測定再現性及び検出限界 代表的な両性界面

活性剤である LAO を用い, 本法の測定再現性及び検出限界について検討した. その結果, 10 回の繰り返し測定における相対標準偏差は 0.29% となり, かなり精度よく測定できることが分かった. 一方, $S/N=3$ を検出限界とした場合, 今回の基本的な測定条件である 8 回の積算 (測定時間: 約 5 分) では 8.0 ppm, 128 回の積算 (測定時間: 約 60 分) では 2.1 ppm まで検出可能で, 比較的低濃度な試料の分析にも対応できることが分かった.

3・1・3 実試料分析への応用 Table 1 に, 本検討で

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of lauryl dimethylamine oxide in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

用いた 3 種の両性界面活性剤について, 本法により定量した結果を示す. なお, リンタングステン酸法では滴定の終点が不明瞭になるなどの理由から, これらの界面活性剤を再現性よく定量することができなかった. そのため, Kjeldahl 法¹⁵⁾による窒素定量値と各界面活性剤の分子量から算出した値を比較対照として示した. 本法による定量値は窒素定量から得た値とよく一致し, 測定再現性も相対標準偏差が 0.16~0.22% で, いずれの界面活性剤も正確かつ高精度に定量できることが分かった.

Table 2 には, アミノキシド型とカルボキシベタイン型両性界面活性剤の実試料についての結果を示す. 本法と窒素含量からの定量値はよく一致しており, アルキル鎖長の分布の有無などによらず正確に定量できることが示された. また, 相対標準偏差は 0.19~0.25% となり, 再現性も非常に良好であった. 本法は界面活性剤のイオン性や構造ごとに個別の測定条件を設定する必要がなく, 極めてはん用性の高い手法である.

3・2 非イオン界面活性剤の定量

3・2・1 測定条件の検討 一般的な非イオン界面活性剤は, アルキル鎖長や EO 付加モル数に分布をもった複雑な混合組成物である. そこで, それらの分布をもたない単一組成の非イオン界面活性剤を用い, 測定溶媒に関する検討を行った. その結果, LA に EO が付加した 3-LE と 8-LE, 及びアミン型非イオン界面活性剤の LDA は,

Table 1 Comparison of the proposed method with Kjeldahl method by using amphoteric surfactant reagents as samples

Amphoteric surfactant	Functional group	Chemical shift/ppm ^{a)}	Content, %	
			Kjeldahl method ^{b)}	Proposed method ^{c)}
Lauryl dimethylamine oxide	-N(CH ₃) ₂	singlet, 3.17	98.7	98.5 (0.16)
Lauryl dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium	-CH ₂ -SO ₃	triplet, 2.92	100.6	100.0 (0.18)
Stearyl dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium	-CH ₂ -SO ₃	triplet, 2.92	100.0	99.1 (0.22)

a) Reference to TSP at 0 ppm; b) Reference 15; c) Mean values of five measurements (RSD, %)

Table 2 Comparison of the proposed method with Kjeldahl method in the application to the analysis of commercial amphoteric surfactants

Amphoteric surfactant	Functional group	Chemical shift/ppm ^{a)}	MW ^{b)}	Content, %	
				Kjeldahl method ^{c)}	Proposed method ^{d)}
Alkyl dimethylamine oxide	-N(CH ₃) ₂	singlet, 3.17	231	34.1	35.0 (0.25)
N-Acyl amidopropyl-N',N'-dimethylamine oxide	-N(CH ₃) ₂	singlet, 3.19	301	27.8	28.6 (0.19)
Alkyl dimethyl aminoacetic acid betaine	-N-CH ₂ -COO	singlet, 3.81	274	31.3	31.2 (0.20)
N-Acyl amidopropyl-N',N'-dimethyl aminoacetic acid betaine	-N-CH ₂ -COO	singlet, 3.82	345	25.9	26.9 (0.20)

a) Reference to TSP at 0 ppm; b) Mean molecular weights; c) Reference 15; d) Mean values of five measurements (RSD, %)

Fig. 2 ^1H -NMR spectra of glycerol-1-monolaurate
(A): in CDCl_3 solution; (B): in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ solution

$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ に溶解することができた。しかし、ステアリルアルコールのEO付加物である3-SEと8-SE及びグリセリン脂肪酸エステルは、 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ への溶解が困難であることから、これらの定量に際しては測定溶媒に $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ を使用した。 CDCl_3 ではなく $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ を用いたのは、 CDCl_3 中では試料濃度などの影響で不特定の位置に検出される水酸基(OH)や水などのシグナルを消失(シフト)させ、界面活性剤のシグナルと重複することを防ぐためである。Fig. 2には、MLを CDCl_3 と $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 中で測定した ^1H -NMRスペクトルを示す。 CDCl_3 中で観測されているOH [Fig. 2(A), d, f] と水のシグナルが、 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 中では ^1H と重水素の交換によって消失している。更に、 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ を用いることで、MLの親水基に由来するシグナル (Fig. 2, g, h) の分解能も大幅に向上させることができた。なお、PHPとTSPは $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ にほとんど不溶なので、内標準には7.40 ppmに1本のシグナル(シングレット)のみを与え、溶解性も良好なDBBを使用した。

次に、定量に用いるシグナルについて検討した。Fig. 3は8-LEの ^1H -NMRスペクトルで、それぞれのシグナルは3.58~3.76 ppmがEO鎖、3.49 ppmが酸素原子に結合したアルキル鎖のメチレン基、0.85~1.65 ppmがそれ以外のアルキル鎖のメチレン基とメチル基に帰属される。通常この化合物は、LAとオクタエチレングリコールを原料に

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of octaethylene glycol monolauryl ether in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

合成され¹⁶⁾¹⁷⁾、アルキル鎖とEO鎖のシグナルにはそれらのシグナルが重複している可能性がある。したがって、今回の検討では、他成分のシグナルが重複する可能性の最も低い3.49 ppmのトリプレット (Fig. 3, d) を用いて定量を行った。他の界面活性剤についても8-LEと同様の考えに基づき、定量に用いるシグナルを決定した。

3・2・2 測定再現性及び検出限界 ポリオキシエチレン(POE)アルキルエーテルの一種である8-LEを用い、本法による測定再現性と検出限界を調べた。測定の再現性は相対標準偏差(測定回数: $n = 10$)で0.28%となり、かなり精度よく測定できることが分かった。一方、検出限界は8回の積算で99 ppm, 128回の積算で27 ppmとなり、他のイオン性界面活性剤と同じく比較的低濃度まで検出が可能であった。

3・2・3 実試料分析への応用 単一組成の非イオン界面活性剤について、本法により定量した結果をTable 3に示す。比較対照には、標準物質を用いずに非イオン界面活性剤を定量でき、JISにも採用されているアルミナカラムクロマトグラフ法²⁾³⁾による結果を用いた。両者で得た定量値はほぼ一致しており、相対標準偏差も0.15~0.27%で、親水基の構造及びアルキル鎖長やEOの付加モル数にかかわらず、精度よく定量できることが示された。ただし、MLとLDAは、アルミナカラムクロマトグラム法による結果が明らかな低値を示した。この原因は、これらの界面活性剤がアルミナの活性度などに影響されてほとんど溶出せず、回収率が極端に低くなったためと考えられる²⁾。このような界面活性剤でも、溶離液の量や組成を変更すれば定量は可能と思われるが、そのためには界面活性剤の種類ごとに個別の測定条件を確立しなければならない。また、溶離液の量を増やした場合は、界面活性剤の溶出や溶媒留去に膨大な時間が必要となる。しかし、本法では溶媒

Table 3 Comparison of the proposed method with JIS method by using nonionic surfactant reagents as samples

Nonionic surfactant	Solvent	Functional group	Chemical shift/ ppm ^{a)}	Content, %	
				JIS method ^{b)}	Proposed method ^{c)}
Triethylene glycol monolauryl ether	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplet, 3.49	98.0	99.2 (0.15)
Octaethylene glycol monolauryl ether	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplet, 3.49	98.9	100.1 (0.27)
Triethylene glycol monolauryl ether	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplet, 3.50	97.8	99.1 (0.22)
Octaethylene glycol monostearyl ether	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplet, 3.50	97.0	98.9 (0.26)
Glycerol-1-monolaurate	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$	$-\text{CH-OH}$	multiplet, 3.85	0.5	97.8 (0.16)
Lauryl diethanol amine	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$	$\text{R-N-CH}_2\text{-}$	triplet, 2.68	1.9	100.0 (0.15)

a) Reference to TSP or TMS at 0 ppm; b) Gravimetric method by alumina column chromatography (reference 2 and 3); c) Mean values of five measurements (RSD, %)

Table 4 Comparison of the proposed method with JIS method in the application to the analysis of commercial non-ionic surfactants

Nonionic surfactant	Functional group	Chemical shift/ppm ^{a)}	MW ^{b)}	Content, %	
				JIS method ^{c)}	Proposed method ^{d)}
Polyoxyethylene lauryl ether	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplets, 3.47 ~ 3.52	318	95.1	79.3 (0.13)
Polyoxyethylene stearyl ether	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	triplet, 3.49	1152	97.8	99.0 (0.36)
Polyoxyethylene octyl phenyl ether	$\text{ph-O-CH}_2\text{-}$	triplet, 4.14	598	98.8	96.3 (0.20)
Polyoxyethylene nonyl phenyl ether	$\text{ph-O-CH}_2\text{-}$	multiplet, 4.15	616	98.5	99.7 (0.30)
Polyoxyethylene alkylamine	$\text{R-N-CH}_2\text{-}$	two triplets, 2.68 and 2.76	665	93.7	97.0 (0.19)
Fatty acid monoethanolamide	$-\text{CH}_2\text{-OH}$	triplet, 3.61	247	95.1	96.4 (0.36)
Fatty acid diethanolamide	$-\text{CH}_2\text{-OH}$	two triplets, 3.70 and 3.72	288	90.5	93.8 (0.28)

a) Reference to TSP at 0 ppm; b) Mean molecular weights; c) Gravimetric method by alumina column chromatography (reference 2 and 3); d) Mean values of five measurements (RSD, %)

と内標準の組み合わせさえ最適化しておけば, 試料を適当な溶媒に溶解するだけの簡便な前処理操作で, 多くの非イオン界面活性剤を同一の測定条件で迅速に定量することができる。

次に, 本法をアルキル鎖長や EO 付加モル数に分布をもつ実試料の分析に応用した。定量に際しては, 共存する可能性がある化合物のシグナル位置などを考慮し, 各界面活性剤に特徴的なシグナルの中から, 最も適切と考えられるシグナルを利用した。本法とアルミナカラムクロマトグラム法による, 各種非イオン界面活性剤の定量結果を Table 4 に示す。両者の定量値はおおむね良い一致を示し, 相対標準偏差は 0.13 ~ 0.36% で, 単一組成の非イオン界面活性剤と同じく再現性の良好な結果が得られた。

ところが, 本法による POE ラウリルエーテル (POELE) の定量値は 79.3% で, 重量法の 95.1% に比べて著しく低い値となった。通常, POELE は LA に EO を付加して合成されるが, 生成物は種々の EO 付加モル数成分の混合物となる²⁾。更に, 今回用いた POELE のように, 平均 EO 付加モル数の小さい POE アルキルエーテル中には, 未反応原料の高級アルコールも多く存在する。アルミナカラムクロマトグラム法では高級アルコールも溶出するため, その定量値には LA も含まれる。一方, Fig. 4(A), (B) は

POELE と LA の ^1H -NMR スペクトルであるが, LA に由来するシグナルは POELE の定量に用いた 3.47 ~ 3.52 ppm の範囲には存在しない。したがって, 本法での定量値に LA は含まれず, そのためにアルミナカラムクロマトグラム法よりも低い値が得られたと考えられる。確認のため, POELE 中の LA をガスクロマトグラフィーで定量した結果, その含量は 14.3% であった。すなわち, 本法による定量値との合計は 93.6% となり, アルミナカラムクロマトグラム法の値 (95.1%) とほぼ一致した。なお, POELE 中の低 EO 付加モル数成分に相当する 1-LE, 2-LE, 3-LE {Fig. 4(C), (D), (E)} については, 対応するシグナルが定量に用いたシグナルと同位置 (Fig. 4 の破線の範囲) に検出されており, 本法では, POE アルキルエーテル中の EO 付加成分をすべて定量できることが分かった。

本法は, 化合物間の感度補正が不要で, 標準物質の入手が困難でもその絶対量を測定できることから, 従来の手法では困難であった非イオン界面活性剤の純度決定に応用できる。また, EO 鎖の性質を利用した定量法ではないため, EO 鎖を含まない非イオン界面活性剤の定量にも有効な手法である。

以上のように, 内標準を用いた ^1H -NMR 法によれば, 定量対象と同じ標準物質を用いることなく, 両性界面活性

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of the components in polyoxyethylene lauryl ether in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution (Expansions of the spectral region for the methylene groups bonded to oxygen)

(A): polyoxyethylene lauryl ether (POELE); (B): lauryl alcohol (LA); (C): ethylene glycol monolauryl ether (1-LE); (D): diethylene glycol monolauryl ether (2-LE); (E): triethylene glycol monolauryl ether (3-LE)

剤と非イオン界面活性剤を簡便・迅速かつ高精度に定量することができる。また、定量値は元素分析や重量法で得た値と良い一致を示した。

本法は、界面活性剤ごとに測定条件を変更したり検量線を作成する必要がなく、前処理は内標準を含む溶媒に試料を溶解するだけの簡便な操作である。更に、測定時間も短く迅速な定量法であることから、品質規格試験法などとしての利用も大いに期待される。

文 献

- 1) 笠井幸郎, 矢野 弥, 木村和三郎: 日本化学会誌, **1972**, 2390.
- 2) 界面活性剤分析研究会編: “新版 界面活性剤分析法”, (1987), (幸書房).
- 3) JIS K 3362, 合成洗剤試験方法 (1998).
- 4) A. Barber, C. C. T. Chinnick, P. A. Lincoln: *Analyst*, **81**, 18 (1956).
- 5) N. Schonfeldt: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 77 (1955).
- 6) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 180 (1965).
- 7) “界面活性剤の分離・分析技術”, (1999), (技術情報協会).
- 8) W. Miszkiewicz, J. Szymanowski: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **25**, 203 (1996).
- 9) P. L. Desbene, B. Desmazieres: *J. Chromatogr. A*, **661**, 207 (1994).
- 10) 野口秀雄, 松谷成晃, 田中正一, 堀口恭伸, 保母敏行: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 473 (1998).
- 11) A. Otsuki, H. Shiraishi: *Anal. Chem.*, **51**, 2329 (1979).
- 12) M. Zanette, A. Marcomini, E. Marchiori, R. Samperi: *J. Chromatogr. A*, **756**, 159 (1996).
- 13) 小池 亮, 城 昭一, 東 美喜子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1125 (2004).
- 14) JIS K 8005, 容量分析用標準物質 (1999).
- 15) 日本公定書協会編: “化粧品原料基準第二版注解 II”, p. 1433 (1984), (薬事日報社).
- 16) Y. Tabata, M. Ueno, K. Meguro: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1123 (1984).
- 17) 田端勇仁, 村田友次: 油化学, **33**, 443 (1984).

要 旨

内部標準物質 (内標準) を用いた ^1H 核磁気共鳴 (^1H -NMR) 法による、両性及び非イオン界面活性剤の定量法を開発した。本法は、測定溶媒に添加した純度既知の内標準と、界面活性剤に特徴的なシグナルの強度比から定量を行うものである。測定溶媒と内標準の組み合わせを最適化することにより、試料を内標準を含む溶媒に溶解するだけの簡便な前処理操作で、種々の両性及び非イオン界面活性剤を同一条件で定量することが可能となった。測定時間は約 5 分で、代表的な両性界面活性剤であるラウリルジメチルアミノオキシドの検出限界 ($S/N=3$) は 8.0 ppm であった。各種実試料について応用した結果、得られた定量値は JIS 法 (アルミナカラムクロマトグラフ法) などによる値とよく一致した。更に、相対標準偏差は 0.13~0.36% と再現性もよく、容量法や吸光光度法での定量が困難なエチレンオキシド鎖を含まない非イオン界面活性剤にも適用可能であった。