技術論文

内標準物質を用いる ^1H 核磁気共鳴法による 界面活性剤の高精度・一斉定量

小池 亮^{®1}, 城 昭一¹, 東 美喜子¹, 脇阪 達司¹

Precise and Simultaneous Determination of Surfactants by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Using an Internal Standard

Ryo KOIKE¹, Shoichi JO¹, Mikiko AZUMA¹ and Tatsushi WAKISAKA¹

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

(Received 4 February 2005, Accepted 21 June 2005)

A method based on proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) using an internal standard (IS) method was developed for the precise and simultaneous determination of surfactants. Quantitative analysis was performed by calculating the relative ratio of the integration between the characteristic signals of the target surfactants and a known amount of the IS in a ^1H -NMR spectrum. By optimizing the combination of the solvent and IS, a simultaneous determination of various surfactants was achieved without any complicated separation procedures. In addition, a method for separating the overlapping signals in a spectrum was also investigated. The proposed method was applied to the determination of surfactants in consumer products, such as a heavy-duty liquid detergent and a fabric softener. As a result, several surfactants were simultaneously determined and the relative standard deviations were 0.13~0.46% ($n=5$). Furthermore, it was confirmed that the proposed method was also applicable to the simultaneous determination of various additives, such as a chelating agent and an alkaline agent, as well as surfactants.

Keywords : nuclear magnetic resonance (NMR); internal standard; determination; surfactants; consumer products.

1 緒 言

界面活性剤は、洗剤、化粧品、食品、医薬品をはじめとする分野で様々な製品に配合され、それらの性能を左右する大切な役割を果たしている。そのため、製品中の界面活性剤の分析は、商品開発や品質管理を行う上で欠かすことのできない重要な技術である。最近では、その使い方が多様化していることに加え、環境問題や製品の品質に対する意識の高まりからも、界面活性剤の分析が非常に重要視されてきている。

界面活性剤は親水基のイオン性によって、陰イオン、陽イオン、両性、非イオン界面活性剤の4つに分類される。

しかし、その種類は極めて多く、更に単一種であっても疎水基（アルキル鎖）や親水基（エチレンオキシド鎖）などに分布をもった複雑な混合組成物である。また、実際の製品では、複数の界面活性剤を組み合わせる使用の場合がほとんどで、そのほかにも数種類の添加剤が配合される。したがって、製品中の界面活性剤を分析するためには、溶媒抽出、イオン交換クロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィーなどの煩雑な分離操作を行った後、滴定法、重量法、高速液体クロマトグラフィーなどの中から、各界面活性剤に適した個別の手法を用いて定量するのが一般的である^{1)~6)}。しかし、このように系統的な分析を行うためには、多大な労力と時間に加え、分析者の熟練も要求される。更に、他の界面活性剤や添加剤との組み合わせによっては、煩雑な操作を行っても完全に分離することができず、正確

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

な定量値を得ることが困難な場合も多い。そのため、選択性に優れる液体クロマトグラフィー/質量分析法などによる、界面活性剤の分離・定量法も開発されているが^{7)~9)}、簡便性や測定再現性などの点において、満足できる手法には至っていないのが現状である。

著者らは、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、界面活性剤の高精度かつ迅速な定量法を開発し、各種製品の原料となる界面活性剤の純度を正確に測定できることを報告した¹⁰⁾¹¹⁾。本法は、構造やイオン性が異なる多くの界面活性剤を、同一の測定条件で定量できるといった特徴を有している。したがって、製品に含まれる複数の界面活性剤を、一斉に定量するための手法としても有効と考えた。そこで、代表的な界面活性剤を数種類配合した混合溶液を用い、界面活性剤混合試料に対する本法の適用性、及び定量値の正確さや精度に関する検討を行った。更に、本法を衣料用液体洗剤などの実試料分析に応用した結果、煩雑な分離操作を行うことなく、配合したすべての界面活性剤について良好な定量値を得ることができたので報告する。

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¹⁰⁾に同一とした。

2.2 試 薬

測定溶媒：メタノール-*d*₄と重水の混合溶媒（CD₃OD/D₂O）、及びメタノール-*d*₄とクロロホルム-*d*（以上、Merck製）の混合溶媒（CD₃OD/CDCl₃）を用いた。

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）、及び

p-ジプロモベンゼン（DBB、東京化成製）を用いた。PHPは120℃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た¹²⁾。TSPとDBBは購入品をそのまま用い、その純度はPHPを基準として求めた¹⁰⁾。¹H-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。

検討用試料：イオン性が同じ界面活性剤を複数含む試料として、ラウリル硫酸ナトリウム（LS、ナカライテスク製）、1-ドデカンスルホン酸ナトリウム（DS）、ラウリン酸ナトリウム（SL、以上、東京化成製）を配合した陰イオン界面活性剤混合溶液、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム（LTAB、東京化成製）、塩化ヘキサデシルピリジニウム（CPC、ナカライテスク製）、ラウリルアミン塩酸塩（LAH、片山化学製）を配合した陽イオン界面活性剤

混合溶液、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、東京化成製）を配合した両性界面活性剤混合溶液、オクタエチレングリコールモノラウリルエーテル（8-LE、Sigma製）、ポリオキシエチレン（POE）オクチルフェニルエーテル（OPE、関東化学製）、ラウリルジエタノールアミン（LDA、東京化成製）を配合した非イオン界面活性剤混合溶液を用いた。また、イオン性が異なる界面活性剤を含む試料として、LS、LTAB、LAO、8-LEを配合した異種イオン性界面活性剤混合溶液1、及びSL、LAH、LSA、OPEを配合した同混合溶液2を使用した。各混合溶液調製時の溶媒にはメタノール（和光純薬製）、及びメタノールと超純水（Milli-Q水）の混合溶液を用いた。

実試料：配合原料の異なる衣料用粉末洗剤、衣料用柔軟剤及び住居用洗剤の試作製品を用いた。

2.3 標準操作法

0.1~0.3 gの内標準を正確に量り取り、測定溶媒で100 mlとした内標準溶液を作製する。界面活性剤相当分として0.05~0.5 gを精ひょうした試料の溶媒を減圧下で留去し、10 mlの内標準溶液を加えて溶解したものを測定試料溶液とした。なお、界面活性剤混合溶液の分析では、断りのない限り測定溶媒にCD₃OD/D₂O、内標準にPHPを使用し、実試料の分析では製品ごとに測定溶媒と内標準の組み合わせを最適化した。測定試料溶液の液性は、重水酸化ナトリウム/重水溶液（NaOD、ISOTEC製）で調整した。

3 結果及び考察

3.1 界面活性剤混合溶液を用いた検討

本法により定量を行うためには、¹H-NMRにおいて個々の界面活性剤に特徴的なシグナルが、他のシグナルと重なり合うことなく単独で検出される必要がある。そこで、代表的な界面活性剤を2~4種類配合した混合溶液を用い、界面活性剤混合試料に対する本法の適用性及び測定条件などに関する検討を行った。

3.1.1 陰イオン及び陽イオン界面活性剤混合溶液の分析 Fig. 1は、LS、DS、SLを配合した陰イオン界面活性剤混合溶液の¹H-NMRスペクトルである。各界面活性剤に特徴的な、親水基に結合したメチレン基のシグナル¹⁰⁾ (Fig. 1 - a, b, c) は、いずれも互いに重なり合っていない。また、これら以外のアルキル基のシグナルはすべて1.8 ppmよりも高磁場に検出されており、測定溶媒の残存プロトンも異なる位置（3.3, 4.7, 4.9 ppm）に検出されている。したがって、各界面活性剤に特徴的なシグナルと内標準のシグナルの強度比及び溶液調製時の配合比から、これら3種類の界面活性剤を一斉に定量することが可能

である。

本法による各陰イオン界面活性剤の定量結果を、定量に用いたシグナルの帰属とともに Table 1 に示す。得られた定量値は配合値とよく一致し、測定再現性も相対標準偏差（測定回数: $n = 5$ ）が 0.16~0.26% と良好な結果が得られた。イオン性界面活性剤の代表的な定量法である分層滴定法¹³⁾でも、今回検討した硫酸エステル塩、スルホン酸塩、脂肪酸塩の混合溶液から、各界面活性剤ごとの定量値を得ることができる。しかし、そのためには酸分解などの前処理や、異なる条件で複数回の滴定を行う必要がある⁴⁾¹³⁾。これに対し、本法では煩雑な前処理操作を行うことなく、一度の測定のみで各界面活性剤を個別に定量することが明らかとなった。

Fig. 2 には、陽イオン界面活性剤混合溶液の ^1H -NMR スペクトルを示した。LTAB に特徴的な窒素に結合したメチル基、CPC に特徴的なピリジン環、及び LAH に特徴的

なアミノ基に結合したメチレン基のシグナル¹⁰⁾ (Fig. 2 - a, b, c) は、他のシグナルと重複することなく単独で検出されている。したがって、陰イオン界面活性剤の場合と同じく、配合した 3 種類の界面活性剤を一斉に定量することができる。Table 1 に、本法による各陽イオン界面活性剤の定量結果を示す。得られた定量値は配合値と良い一致を示し、相対標準偏差も 0.16~0.24% で、いずれの界面活性剤も正確かつ高精度に定量することができた。分層滴定法では、試料中に 2 種類以上の陽イオン界面活性剤が共存すると、個々の定量値を得ることが困難といった問題点がある。しかし、本法では特徴的なシグナルが他のシグナルと分離されていれば、複数の陽イオン界面活性剤を分別定量できることが確認された。

3・1・2 両性及び非イオン界面活性剤混合溶液の分析

Fig. 3 は、アミノキシド型の LAO とスルホベタイン型の LSA を配合した、両性界面活性剤混合溶液の ^1H -NMR

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of the mixture containing three anionic surfactants in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

Abbreviation of surfactants—LS: sodium lauryl sulfate; DS: sodium dodecane-1-sulfonate; SL: sodium laurate

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of the mixture containing three cationic surfactants in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

Abbreviation of surfactants—LTAB: lauryltrimethyl ammonium bromide; CPC: hexadecylpyridinium chloride; LAH: laurylamine hydrochloride

Table 1 Analytical results of the mixtures containing three anionic or three cationic surfactants

Sample ^{a)}	Surfactant	Functional group	Chemical shift/ppm ^{b)}	Composition, %	Determined, % ^{c)}
1	Sodium lauryl sulfate	$-\text{CH}_2\text{SO}_4$	triplet, 4.00	3.00	3.00 (0.16)
	Sodium dodecane-1-sulfonate	$-\text{CH}_2\text{SO}_3$	triplet, 2.81	3.00	2.97 (0.25)
	Sodium laurate	$-\text{CH}_2\text{COO}$	triplet, 2.18	3.01	2.99 (0.26)
2	Lauryltrimethyl ammonium bromide	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	singlet, 3.13	2.00	2.01 (0.24)
	Hexadecylpyridinium chloride	pyridine hydrogens	triplet, 8.13 triplet, 8.61 doublet, 8.96	6.02	6.00 (0.18)
	Laurylamine hydrochloride	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	triplet, 2.93	4.00	3.99 (0.16)

a) 1: mixture of anionic surfactants; 2: mixture of cationic surfactants; b) Reference to TSP at 0 ppm; c) Mean values of five measurements (RSD, %)

スペクトルである。それぞれに特徴的な、窒素に結合したメチル基とスルホン酸基に結合したメチレン基のシグナル¹¹⁾ (Fig. 3 - a, b) は、いずれも他のシグナルと分離しており、このスペクトルから両者を同時に定量することができる。

本法による定量結果を Table 2 に示す。配合値と定量値は良い一致を示し、相対標準偏差が 0.18~0.21% と測定再現性も良好であった。アミノオキシドは溶液の pH によってイオン性が変化し、酸性領域では陽イオン界面活性剤、それ以外では非イオン界面活性剤的な挙動を示す¹⁴⁾¹⁵⁾。一方、LSA は親水基が強塩基（四級アンモニウム基）と強酸（スルホン酸基）であるため、幅広い pH 領域で双イオン型として存在し、イオン性の変化は生じない¹⁴⁾¹⁵⁾。したがって、LAO と LSA はいずれも両性界面活性剤に分類されるが、その性質は大きく異なっている。しかし、本法は界面活性剤の化学的な性質や反応性を利用した定量法ではないため、このような組み合わせでも両者を同時に定量することが可能である。

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of the mixture containing two amphoteric surfactants in CD₃OD/D₂O solution
Abbreviation of surfactants—LAO: lauryl dimethylamine oxide; LSA: lauryl dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium

Fig. 4 には、非イオン界面活性剤混合溶液の ¹H-NMR スペクトルを示した。他の界面活性剤混合溶液に比べるとスペクトルは多少複雑であるが、8-LE、OPE 及び LDA の特徴的なシグナル¹¹⁾ (Fig. 4 - a, b, c) には他のシグナルが重なっていないため、これらを一齐に定量することができる。本法による定量結果を Table 2 に示す。いずれの界面活性剤も正確に定量され、測定再現性も相対標準偏差が 0.18~0.46% となり、かなり精度よく測定できることが分かった。本法は、POE アルキルエーテルと POE アルキルフェニルエーテルのように、性質が類似して相互分離が難しい界面活性剤の組み合わせにも非常に有効な手法である。また、POE 系非イオン界面活性剤と POE 鎖を含まない非イオン界面活性剤の混合系にも適用することができる。

3・1・3 異種イオン性界面活性剤混合溶液の分析 次に、陰イオン、陽イオン、両性及び非イオン界面活性剤を 1 種類ずつ配合した混合溶液を用い、イオン性の異なる界面活性剤が共存する試料への適用性を検討した。

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of the mixture containing three nonionic surfactants in CD₃OD/D₂O solution
Abbreviation of surfactants—8-LE: octaethylene glycol monolauryl ether; OPE: polyoxyethylene octyl phenyl ether; LDA: lauryl diethanol amine

Table 2 Analytical results of the mixtures containing two amphoteric or three nonionic surfactants

Sample ^{a)}	Surfactant	Functional group	Chemical shift/ ppm ^{c)}	Composition, %	Determined, % ^{d)}
1	Lauryl dimethylamine oxide	-N-(CH ₃) ₂	singlet, 3.18	3.00	3.00 (0.18)
	Lauryl dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium	-CH ₂ -SO ₃	triplet, 2.92	6.00	5.95 (0.21)
2	Octaethylene glycol monolauryl ether	R-CH ₂ -O-	triplet, 3.50	3.99	4.07 (0.30)
	Polyoxyethylene octyl phenyl ether ^{b)}	ph-O-CH ₂ -	triplet, 4.18	4.09	4.12 (0.18)
	Lauryl diethanol amine	R-N-CH ₂ -	triplet, 2.90	4.02	3.96 (0.46)

a) 1: mixture of amphoteric surfactants; 2: mixture of nonionic surfactants; b) Mean molecular weight = 646; c) Reference to TSP at 0 ppm; d) Mean values of five measurements (RSD, %)

Fig. 5 ^1H -NMR spectrum of the mixture containing four surfactants of heterogeneous ionic characters (Sample 1 in Table 3) in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

Abbreviation of surfactants: see Fig. 1 ~ 4.

Fig. 5 は, LS, LTAB, LAO, 8-LE を含む混合溶液 1 の ^1H -NMR スペクトルである。各々に特徴的なシグナル (Fig. 5 - a, b, c, d) は, 3 ~ 4 ppm の範囲に集中しているが, いずれも他のシグナルとは重なっていないため, このスペクトルから配合した 4 種類の界面活性剤を一斉に定量することができる。

一方, Fig. 6(A) には SL, LAH, LSA, OPE を配合した混合溶液 2 の ^1H -NMR スペクトルを示した。4 種類の界面活性剤のうち, OPE は特徴的なシグナル [Fig. 6(A)-d] が単独で検出されているが, SL は LSA 由来のシグナルと一部が重複している [Fig. 6(A)-a, e]。更に, LAH と LSA に至っては, 特徴的なシグナルどうし [Fig. 6(A)-b, c] が完全に重複しており, このスペクトルからは OPE 以外の界面活性剤を定量することが困難であった。また, 測定溶媒を $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ から $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ などに変更してもこの現象を改善することはできなかった。そこで, 測定試料溶液の液性を調整することにより, 各シグナルの分離を試みた。カルボキシル基やアミノ基のように, プロトンの付加・脱離が生じる官能基を持つ化合物は, 酸や塩基の添加によって官能基近傍に存在するプロトンのケミカルシフトが変化する^{16)~18)}。そこで, ほぼ中性であった測定試料溶液に NaOD を加えた後, 再び ^1H -NMR を測定した。その結果, 添加前に比べて SL のシグナルが約 0.03 ppm, LAH のシグナルが約 0.3 ppm 高磁場側へシフトし, いずれも LSA 由来のシグナルと完全に分離することができた [Fig. 6(B)]。ただし, NaOD の添加により PHP と OPE 由来のシグナルが重複したため [Fig. 6(B)-f, x], 混合溶液 2 の分析においては内標準に TSP を使用することとした。このように, 溶液条件や内標準の最適化を行うことで, 配合した 4 種類の界面活性剤を一斉に定量する

Fig. 6 ^1H -NMR spectra of the mixture containing four surfactants of heterogeneous ionic characters (Sample 2 in Table 3) in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ solution

(A): in the absence of NaOD; (B): in the presence of NaOD; Each inset shows an expansion of the 2.0 ~ 3.1 ppm region, including the characteristic signals of SL, LAH and LSA. Abbreviation of surfactants: see Fig. 1 ~ 4.

ことが可能となった。なお, 酸や塩基の添加でケミカルシフトが変化する現象は, 脂肪酸塩やアミン塩のほか, アミノオキシドなどの分析にも応用することができる。

Table 3 に, 各混合溶液の分析結果を示す。配合したすべての界面活性剤について正確な定量値が得られ, 測定再現性も相対標準偏差が 0.19 ~ 0.41% と良好であった。分層滴定法は, 定量対象と相反するイオン性の界面活性剤を用いて定量を行うため, 陰イオンと陽イオン界面活性剤, あるいは陰イオンと両性界面活性剤が共存すると, これらを分離せずに両者の定量値を得ることが困難である。しかし, 本法ではいかなるイオン性の組み合わせにおいても, 個々の界面活性剤を一斉かつ高精度に定量できることが確認された。

本法は試料が測定溶媒に溶解し, 特徴的なシグナルが単独で検出されれば定量の対象となり得る。したがって, 今回検討した界面活性剤以外の組み合わせにも適用可能で, 極めてはん用性の高い手法である。

Table 3 Analytical results of the mixtures containing four surfactants of heterogeneous ionic characters

Sample	Surfactant	Functional group	Chemical shift/ ppm ^{b)}	Composition, %	Determined, % ^{c)}
1	Sodium lauryl sulfate	-CH ₂ -SO ₄	triplet, 3.99	2.50	2.47 (0.20)
	Lauryltrimethyl ammonium bromide	-N-(CH ₃) ₃	singlet, 3.12	1.00	1.00 (0.38)
	Lauryl dimethylamine oxide	-N-(CH ₃) ₂	singlet, 3.19	1.00	0.99 (0.41)
	Octaethylene glycol monolauryl ether	R-CH ₂ -O-	triplet, 3.49	5.01	5.11 (0.37)
2	Sodium laurate	-CH ₂ -COO	triplet, 2.15	2.01	1.95 (0.24)
	Laurylamine hydrochloride	-CH ₂ -NH ₂	triplet, 2.61	1.98	1.94 (0.22)
	Lauryl dimethyl(3-sulfopropyl)ammonium	-CH ₂ -SO ₃	triplet, 2.93	2.99	2.96 (0.30)
	Polyoxyethylene octyl phenyl ether ^{a)}	ph-O-CH ₂ -	triplet, 4.15	5.98	6.13 (0.19)

a) Mean molecular weight = 646; b) Reference to TSP at 0 ppm; c) Mean values of five measurements (RSD, %)

Table 4 Composition of the consumer products

Sample ^{a)}	Raw material	Composition, %
A	Polyoxyethylene alkyl ether	30.0
	Fatty acid dimethylaminopropyl amide	2.50
	Sodium toluenesulfonate ^{b)}	4.51
	Citric acid	0.10
	Ethanol	8.44
	Water	54.45
B	Dialkyl dimethyl ammonium chloride	9.00
	Alkyl trimethyl ammonium chloride	3.00
	Polyoxyethylene alkyl ether	2.99
	Fatty acid	2.50
	Ethanol	4.99
	Water	77.52
C	Polyoxyethylene alkyl ether	2.00
	Soap	0.80
	Triethanol amine	0.62
	Ethanol	3.12
	Water	93.46

a) A: heavy-duty liquid detergent; B: fabric softener; C: household; cleaner b) Mixture of isomers

3・2 実試料分析への応用

本法を、試作製品に配合した界面活性剤の定量に応用した。製品には、2～4種類の界面活性剤とキレート剤やアルカリ剤などの添加剤を含む衣料用液体洗剤、衣料用柔軟剤及び住居用洗剤を用いた。各製品の組成をTable 4に示す。

定量を行う前に、配合成分の溶解性やシグナルの検出位置などを考慮して、製品ごとに測定溶媒と内標準の組み合わせを最適化した。Aの衣料用液体洗剤はCD₃OD/D₂Oに溶解したが、トルエンスルホン酸ナトリウム(STS)とPHPのシグナルが重複したため、内標準にTSPを使用した。Bの衣料用柔軟剤は、主基剤である塩化ジアルキルジメチルアンモニウム(DADMAC)がCD₃OD/D₂Oに溶解しなかった。これは、製品に配合されているDADMACのアルキル鎖長が、既報¹⁰⁾で検討したジアルキルアンモニウム塩に比べて長いと考えられる。そこで、測定溶媒に

CD₃OD/CDCl₃を使用し、内標準にはCD₃OD/CDCl₃への溶解性が良好なDBBを用いた。Cの住居用洗剤はCD₃OD/D₂Oに溶解し、PHPとシグナルが重複する成分も配合されていないため、CD₃OD/D₂OとPHPの組み合わせを選択した。なお、測定試料溶液の調製は、ひょう量した製品の溶媒を減圧下で留去し、内標準を含む溶媒に溶解するだけの簡便な操作である。

各製品の¹H-NMRスペクトルをFig. 7, 本法による分析結果をTable 5に示す。配合したすべての界面活性剤において、配合値と定量値はよく一致し、測定再現性も相対標準偏差が0.14～0.35%と良好な結果が得られた。一方、STS、クエン酸、トリエタノールアミンなどの添加剤についても特徴的なシグナルから定量を行った結果、界面活性剤と同様に正確かつ高精度な定量値が得られた。製品中の配合成分を系統的に分析すると、すべての定量値を得るまでに数日程度の期間を要することもある。しかし、本法では煩雑な分離操作を行うことなく、5分程度の測定時間で複数の界面活性剤と添加剤を一齐に定量できることが確認された。更に、標準品を用いた検量線の作成を行う必要がなく、系統的な分析を行う場合に比べて溶媒の使用量が少ないといった利点もある。

市販の各種製品には、高機能化や新たな性能を付与するため、様々な界面活性剤と添加剤が配合されており、その組成は複雑かつ多種多様なものとなっている。その一方で、品質に関する意識の高まりなどから、分析時間の短縮や操作の簡素化が強く望まれているが、本法は適用範囲が広く、簡便・迅速かつ高精度な定量法であることから、あらゆる分野での界面活性剤分析に非常に有用な手法と考えられる。

Fig. 7 ^1H -NMR spectra of the consumer products

(A): heavy-duty liquid detergent (in $\text{CD}_3\text{OD/D}_2\text{O}$ solution). The inset shows an expansion of the 2.3~2.8 ppm region, including the characteristic signals of FADA, STS and CA.; (B): fabric softener (in $\text{CD}_3\text{OD/CDCl}_3$ solution); (C): household cleaner (in $\text{CD}_3\text{OD/D}_2\text{O}$ solution). Abbreviation of raw materials—POEAE: polyoxyethylene alkyl ether; FADA: fatty acid dimethylaminopropyl amide; STS: sodium toluene sulfonate; CA: citric acid; DADMAC: dialkyl dimethyl ammonium chloride; ATAC: alkyl trimethyl ammonium chloride; FA: fatty acid; TEA: triethanol amine

Table 5 Analytical results of the consumer products

Sample ^{a)}	Raw material	Functional group	Chemical shift/ppm ^{c)}	MW	Composition, %	Determined, % ^{e)}
A	Polyoxyethylene alkyl ether	R-CH ₂ -O-	triplet, 3.50	715 ^{d)}	30.0	29.9 (0.35)
	Fatty acid dimethylaminopropyl amide	-N-(CH ₃) ₂	singlet, 2.43	368 ^{d)}	2.50	2.55 (0.14)
	Sodium toluenesulfonate ^{b)}	CH ₃ -	two singlets, 2.38 and 2.65	194	4.51	4.53 (0.15)
	Citric acid	-CH ₂ -COO	two doublets, 2.49 and 2.72	192	0.10	0.11 (1.40)
B	Dialkyl dimethyl ammonium chloride	-N-(CH ₃) ₂	singlet, 3.08	586 ^{d)}	9.00	8.34 (0.21)
	Alkyl trimethyl ammonium chloride	-N-(CH ₃) ₃	singlet, 3.14	264 ^{d)}	3.00	3.10 (0.20)
	Polyoxyethylene alkyl ether	R-CH ₂ -O-	triplet, 3.48	715 ^{d)}	2.99	2.89 (0.24)
	Fatty acid	-CH ₂ -COO	triplet, 2.28	256 ^{d)}	2.50	2.51 (0.19)
C	Polyoxyethylene alkyl ether	R-CH ₂ -O-	triplet, 3.50	583 ^{d)}	2.00	1.97 (0.30)
	Soap	-CH ₂ -COO	triplet, 2.16	304 ^{d)}	0.80	0.80 (0.23)
	Triethanol amine	N-CH ₂ -	triplet, 2.93	149	0.62	0.61 (0.18)

a) A: heavy-duty liquid detergent; B: fabric softener; C: household cleaner; b) Mixture of isomers; c) Reference to TSP or TMS at 0 ppm; d) Mean molecular weights; e) Mean values of five measurements (RSD, %)

文 献

- 1) 北原文雄, 早野茂夫, 原 一郎編: “界面活性剤の分析と試験法”, (1982), (講談社).
- 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) 木嶋敬二編: “最新香粧品分析法”, (1995), (フレグランスジャーナル社).
- 4) “界面活性剤の分離・分析技術”, (1999), (技術情報協会).
- 5) 松谷成晃, 山田 郁, 五十嵐章紀: *ぶんせき (Bunseki)*, **1997**, 999.
- 6) 堀口恭伸, 田中孝祐: 日本油化学会誌, **47**, 1123 (1998).
- 7) I. Ogura, D. L. DuVal, S. Kawakami, K. Miyajima: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 137 (1996).
- 8) 宮前裕太, 吉沢賢一, 土屋順子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 61 (2001).
- 9) 宮前裕太, 松本 剛, 吉沢賢一, 土屋順子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 921 (2002).
- 10) 小池 亮, 城 昭一, 東 美喜子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1125 (2004).
- 11) 小池 亮, 城 昭一, 東 美喜子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1133 (2004).
- 12) JIS K 8005, 容量分析用標準物質 (1999).
- 13) JIS K 3362, 合成洗剤試験方法 (1998).
- 14) 坪根和幸, 坂本一民監訳: “界面活性剤と界面現象”, (1995), (フレグランスジャーナル社); M. J. Rosen: “*Surfactants and Interfacial Phenomena*”, (1989), (J. Wiley & Sons, New York).
- 15) 妹尾 学, 辻井 薫: “界面活性の化学と応用”, (1995), (大日本図書).
- 16) 荒田洋治, 甲斐荘正恒訳: “生体物質の NMR”, (1979), (東京化学同人); K. Wuthrich: “*NMR in Biological Research: Peptides and Proteins*”, (1976), (North-Holland Publishing Company, Amsterdam).
- 17) 通 和夫, 竹内敬人, 吉川研一: “実用 NMR”, (1984), (講談社).
- 18) 荒田洋治, 稲垣冬彦: “スペクトルでみるタンパク質の NMR”, (1987), (講談社).

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, 界面活性剤の一斉定量法を開発した. 本法は, 純度既知の内標準を含む溶媒に試料を溶解し, 測定した ^1H -NMR スペクトルにおける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という簡便な手法である. 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, 構造やイオン性の異なる界面活性剤を, 煩雑な分離操作を行うことなく一斉に定量することが可能となった. また, 界面活性剤に特徴的なシグナルが他のシグナルと重なった場合に, それらを分離するための手法についても検討した. 本法を, 衣料用液体洗剤や柔軟剤などの実試料分析に応用した結果, 配合したすべての界面活性剤を一斉かつ迅速に定量することができた. 得られた定量値は配合値とよく一致し, 測定再現性も相対標準偏差が 0.13~0.46% と良好であった. 更に, キレート剤やアルカリ剤など, 界面活性剤以外の成分を同時に定量できることも確認した.