化粧品中の界面活性剤の機器分析

松 本 勲

資生堂研究所 (東京都北区神谷 3-13-7)

On the Instrumental Analysis of Surface-Active Agents in Cosmetics

Isao MATSUMOTO

Shiseido Laboratories (3-13-7, Kamiya, Kita-ku, Tokyo)

1 はじめに

化粧品は人類の歴史や文化とともに発達しながら歩み続けてきた。とくに科学技術と経済活動の発展した今日、人々は平和と社会福祉の増進を願うかたわら人間性の復活に目覚め、健康美に対する認識を新たにした上に個性美の演出がじょうずになったので化粧品は日常生活に欠かすことのできない必需品となった。

また化粧品は“皮膚、顔面を美化保護するもの”と定義されている¹⁾が、形態的にも機能的にも多様化し、多重併用によって初めて多くの機能(たとえば被覆、フ(賦)香、彩色、洗浄または清浄、皮膚の柔軟などの作用)をあわせて働かすことができ誰でもどこでも手軽に化粧を楽しめ、気分を落ちつかせ、心に余裕をもって望めるのでよりよい人間関係への働きにも大変役立っている。

一方、機器分析を化粧品工業に導入することにより、目的とする常量(0.1~100%)、微量、管理、迅速、連続、無機、有機、構造、示性などの分析が容易に行なえるようになり、消費者が求めている化粧品の研究の推進や製造の合理化に直結し、品質の優良化に貢献している²⁾。しかし、機器分析は手段であり、知恵である(知識ではない)ので、何を何処まで知りたいか³⁾によって常に変わってくるものであることを前提として、化粧品を対象とした場合その中に配合された界面活性剤の機器分析について、関係のある文献などを中心に著者なりにまとめることにした。

2 化粧品と界面活性剤 (以下単に活性剤と呼ぶ)

活性剤が化粧品という商品としての働きで占める役割については、

1) エマルジョンが消費者に商品として美的な感覚、

ならびに親近感を与える。

2) 皮膚上に適用した際に好ましい感触を与える。

3) 比較的容易な塗布、伸展作業によって目的が達成できる。

4) 水溶性成分と油性成分を同時に皮膚に与える。

などがいわれていて⁴⁾一般に陰イオン性および非イオン性の活性剤は主として化粧品の乳化、洗浄、分散剤の機能を満たし、商品価値を高めるために利用されている。そして合成品ばかりでなく、古くから多くの天然物質(たとえばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩などの半合成品、およびポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子のほか、アラビアゴム、デンプンなどの天然物)も活性剤としての作用がある。

また陽イオン性および両性の活性剤もこの目的に使われることもあるが、現在のおもな使用目的は殺菌剤としての効果や毛髪などのタンパク質組織に対する柔軟化作用などにおかれている。そこで本編では、油化学で興味のある合成されたいわゆる活性剤に焦点を合わせることにする。この場合、化粧品用として許可されているものは現在 71 品で⁵⁾さらに増加される傾向にある。

活性剤は化学構造、合成方法その他いろいろの見方から分類できるが、水溶液中でのイオン性によって前述の 71 品目を再分類すると、陰イオン性 20 品、陽イオン性 10 品、非イオン性 38 品および両性 3 品が純度的あるいは安全衛生の面からみて化粧品に使用してもよいということになっている。

3 活性剤の分析法

これらの活性剤を分析的な立場でふり分けして系統的に調べるには、一般的な化学分析法である元素分析や官能差分析のほか、機器分析法などがあり、従来数多く

の研究が行われてきた⁹⁾。化粧品中の活性剤の分析は、いうならこれらの基礎的な研究の応用編である。現段階では多くの研究者により単元あるいは多元の活性剤の基本的な分析法の体系はほぼでき上がっているとみてよい⁷⁾。

したがってこれらを単独あるいは種々組み合わせる目的に沿って展開した上で、さらに必要な手段を考えて行かねばならない。すなわち、化粧品という複雑な混合系からいかにしてうまく活性剤を取り出すか、取り出したものが分布をもったものであればどう攻めるか、さらには同族のものの相互分離をどうしてやるのか、また必ずしも化学的に純品でない市販の原料にこれらの結果をどう対応づけるかなどについては、経験と実績を一つ一つ積み重ねて行く以外に方法はないと考える。

4 機器分析の適用

昨今の分析機器は、精度、再現性、忠実度が増し、分析実験者の意志がほとんど満足される指定条件で測定結果を記録し、保存できるように発達している。このような分析機器を駆使して、目的とする情報を生産する作業を機器分析と定義しよう。

機器分析は見方を変えると、単なるシグナル、データ、記録、数値であって、解析と分析はそれから行なわれるといわれている⁸⁾し、著者もまったく同感である。したがって解析するには高度の化学知識と、相当な経験が要求される。

また機器分析の発達は従来の分析のパターンを変えさせた。すなわち C, H, O, N だけからなる混合試料を取り扱う有機化合物の分析に Silverstein⁹⁾ は、まずガスクロマト分析にかけグループ分けする。中には単品分離もされる。できるだけクロマトグラフ手段で単品分離し、ついで各部分について紫外、赤外、NMR などのスペクトルを非破壊的にとっておく。それがすむと各成分を MS にかけ、親ピーク、同位体存在比などをうまく利用して分子量-分子式を求める。あとは常法で、これらのスペクトル解析から構造を求め、最終的に分析結果としてまとめると述べている。活性剤についてはこの通りに行かないが、基本的な考え方は共通している。そこで化粧品に用いられる活性剤を対象とした分析例を機器別に整理し、だそくと思いつながら各種機器の特徴、メリットなど簡単にふれておいた。

4.1 紫外、可視吸光度法

測定に際して多くの溶媒（とくに水、アルコール）が使用でき、感度が高く、微量の試料で充分間に合うので迅速性および定量分析法としてすぐれた方法である。しかし、妨害物質に対して補正がなされない限り定量は無意味で、本法は他の同定手段と併用しさらに確認を行なっていく場合には有力な手段である。

4.1.1 陰イオン活性剤の分析例

$10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l の濃度範囲のアルキルベンゼンスルホン酸塩（以下 ABS と略す）を 225 mμ の吸光度から定量する方法¹⁰⁾、下水中の ABS を微量のアルカリ性溶液中でメチレンブルーと錯塩を作らせクロロホルムで抽出し、抽出液はメチレンブルーの酸性溶液で洗浄したのち 650 mμ で比色定量する Logwell-Maniece 法 (L-M 法)¹¹⁾ およびこの方法を改良した Abbott 法¹²⁾がある。L-M 法がすぐれていることは Fisher ら^{13), 14)}により他の方法との比較できらかにされている。またこの方法の改良研究として、陰イオン活性剤-メチレンブルー錯塩の抽出方法を検討したもの^{15), 16)}、抽出溶液を 1,1,2-トリクロロエタンにかえ 0.1~4 ppm の濃度範囲で感度よく、かつ迅速簡易に定量する方法^{17), 18)}がある。メチレンブルー以外の色素を用いた例としては、マゼンタを用いた研究¹⁹⁾、トリフェニルメタン系色素を用いた研究²⁰⁾、および大量のタンパク質と共存している陰イオン活性剤の抽出定量にメチルグリーンを用いて検討した方法²¹⁾などもある。

4.1.2 陽イオン活性剤の分析例

紫外部に特性吸収を示さない脂肪族陽イオン活性剤に一定過剰の *p*-クロロブROMベンゼンスルホン酸カリウム (CBBS) を沈殿剤として加え、生成した錯塩をろ別して過剰の CBBS を 288.7 mμ で測定する方法²²⁾ではセチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリドなど比較的分子量の大きいものでも簡便、正確に定量できる。また活性剤-CBBS 塩をろ取乾燥し、0.02% エタノール溶液を調製して吸光度 (*E*) を測定すれば、次式から一般の陽イオン活性剤の分子量の算出決定ができる。

$$M (\text{分子量}) = 857 - 2560 E (10 \text{ mm セル})$$

このほか多糖類中に残留している第四級アンモニウム塩をピクリン酸塩とし、クロロホルムで抽出し 365 mμ の吸光度より定量する方法もある²³⁾。

4.1.3 非イオン活性剤の分析例

微量のポリオキシエチレン (POE) およびポリオキシプロピレン (POP) 系活性剤の定量に、リン酸熱分解法²⁴⁾を応用し、熱分解によって生じた POE 基と POP 基の発色液を 565 mμ, 405 mμ でおのおのを定量する方法がある²⁵⁾。このほか酸性溶液中の非イオン活性剤を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン-メタノール溶液で加熱処理し、生成物をアルコールカリ液で後処理したときの発色液を 560 mμ で測定する方法²⁶⁾、非イオン活性剤をコバルトチオシアン酸複合体として抽出し、比色法でコバルトを定量して非イオン活性剤を算出する方法²⁷⁾、POE 非イオン活性剤により希薄ジクロロフルオレセイン氷酢酸溶液の吸光度 ($\lambda=490 \text{ m}\mu$) が定量的に減少することを利用した定量法²⁸⁾などがある。

4.1.4 両性活性剤の分析例

両性活性剤の水溶液は酸性では陽イオン活性剤、アルカリ性では陰イオン活性剤としての挙動を示すので両性の名前がつけられていて、両性-陽イオン二元活性剤にはオレンジⅡ法³⁹⁾が有名である。さらに陽イオン-両性-非イオン三元活性剤中の両性活性剤の分析には、試料を 10% イソプロパノール水溶液にとかし、アンバーライト IR 120 (H 型) の樹脂の吸着部からオレンジⅡ法で直接定量する³⁰⁾。ごく最近、両性活性剤はその合成経路からみて、陽イオンあるいは陰イオン活性が生成、混在することが考えられるために、両性活性剤の分析に陽イオン成分を酸性下で、リンタングステン酸標準液でベンゾブルプリン 4B の酸性色を呈するところを終点として滴定する方法³¹⁾、陰イオン活性のみでなく非イオン活性剤の分析法としてメチレンブルーを指示薬とし、アルカリ下で分相滴定する Turney 法³²⁾ の適用により両性活性剤中の陰イオン活性成分含量を簡便、迅速に定量する方法³³⁾ が示された。

4.1.5 その他の例

芳香族活性剤の定性に紫外吸収スペクトルは有効で、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルピリジニウムハライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、POE アルキルフェノール、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合体は、アルキル基、ハライドの種類、エチレンオキシド付加モル数に関係なくそれぞれ特有の吸収帯 ($\lambda_{\max}$) を有することを明らかにした研究もある^{34), 35)}。

4.2 赤外線吸収スペクトル分析

パターンとして化合物の全体を把握するのに便利で、スペクトル集には Sadtler の収集があり、また Hummel の著書³⁶⁾ も有名である。実際面では、エチレンオキシド付加物、スルホン酸塩、芳香族環など官能基の種類や結合の仕方によって種々の特徴のあるスペクトルを示すので構造解析や定性、定量分析に頻繁に用いられている。

4.2.1 陰イオン活性剤の分析例

ステアリン酸およびパルミチン酸のナトリウム塩、カルシウム塩の α , β , γ 型無水塩についての研究³⁷⁾、陰イオン活性剤のバリウム塩を調製し、その赤外線吸収スペクトルの特性吸収帯を調べた報告³⁸⁾、河川の公害問題に関連して ABS のいわゆる生物学的にソフトな直鎖のものと、ハードな側鎖のものを判別したり定量化した 2~3 の研究がある。すなわち、1370 cm^{-1} の吸収で両者を区別したり³⁹⁾、1367/1410 cm^{-1} を用い廃水中の ABS のアルキル分岐度を定量した報告⁴⁰⁾、さらに感度および精度をあげるため、*n*-プロピルアミン塩または *n*-ヘプチルアミン塩とし 1400 cm^{-1} 付近の吸収よりも吸収強度の大きい 690 cm^{-1} 、714 cm^{-1} の吸収を用いて洗剤中の ABS のソフトとハードを定量したが⁴¹⁾迅速定量法として

興味深い。その他、高分子アミンを用いラウリル硫酸ナトリウムを定量した報告⁴²⁾もある。

4.2.2 陽イオン活性剤の分析例

第四級アンモニウム塩の赤外線吸収スペクトルは比較的単純で、900~1000 cm^{-1} の吸収が特徴的で、ベンザルコニウム塩、ピリジニウム塩などは容易に区別がつく。しかし陽イオン活性剤の定量に関して赤外線吸収スペクトルを利用した例はあまり見られない。

4.2.3 非イオン活性剤の分析例

各種ポリオキシエチレン (POE) 系活性剤のエチレンオキシド (EO) 付加数を定量した例^{43)~45)}廃水中の活性剤の分解機構を赤外線吸収スペクトルで調べ、POE アルキルフェノールエーテルや POE アルキルの含有量と EO 鎖長の定量方法などについて検討した報告⁴⁶⁾、1-および 2-モノグリセリドの識別に近赤外を用いた報告⁴⁷⁾、プルロニック、ニューポールなどの POE-ポリオキシプロピレン (POP) 型非イオン活性剤について POE と POP の比を求めた実験⁴⁸⁾ などがある。ごく最近エチレン-プロピレンコポリマーの組成分析を新しく開発した自動赤外分析器-溶液処理のくふうと固定厚さの液体セルを用いて記録計をデジタル化しアウトプットされたデータのコンピューター操作ができるようになったという報告もある⁴⁹⁾。

4.3 ガスクロマトグラフィー

検出器の安定性が確立した現在、微量の試料で分析ができるので、EO 付加体分布、親油基、親水基の組成から合成法が違ふと生成物が異なることに対する考察などができ、難揮発性の多い活性剤は、熱分解、加水分解、水素還元あるいは化学反応などを行なって蒸気圧の高い誘導体にかえてガスクロマト分析が行なわれている。

4.3.1 陰イオン活性剤の分析例

アルキルベンゼンスルホネート類は、リン酸との加熱還流⁵⁰⁾、加圧熱分解⁵¹⁾、熱分解⁵²⁾などによって脱スルホン化したアルキルベンゼンを分析し、アルキル基の幾何異性体と生分解性との関連の研究⁵³⁾がある。一方高級アルコール硫酸エステル塩は、窒素封入試験管中でヨウ化水素酸と 185°C で加熱し、生成したヨウ化アルキルとしてガスクロマトグラフィーにかける⁵⁴⁾か、あるいは硫酸エステル塩を加水分解し、生成するアルコールを酢酸エステルとする常法で親油基の組成が容易に求められる。

4.3.2 陽イオン活性剤の分析例

アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩およびアルキルトリメチルアンモニウム塩は熱分解^{55), 56)}あるいは LiAlH_4 や NaBH_4 による還元⁵⁷⁾によって生成するアルキルジメチルアミン、アルキルハライド、N-アリルヒドロピリジンを分析し親油基の組成が求められる。著者の研究室でも常時熱分解方式

で $C_{10} \sim C_{22}$ までの親油基の組成分析を行ない定量化するときに必要な平均分子量を算出している。

4.3.3 非イオン活性剤の分析例

POE 高級アルコールについては、 $C_{12} \sim C_{16}$ のアルコール EO 付加体 10 mol までの分布の測定にアセチル化して 2% SE-30 カラムを用いた昇温ガスクロマト法⁵⁸⁾とか、ピリジン溶媒中で TMS 化したのち分析する方法⁵⁹⁾があるが、操作的には TMS 化法の方が簡便である。

POE アルキルアリアルエーテルについてたとえばノニルフェノール EO エーテルの付加体の分布測定を直接⁵⁹⁾あるいは TMS 化後行なっている⁶⁰⁾。

POE 脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖エステルは $LiAlH_4$ により還元分解し生成したポリエチレングリコール、多価アルコール、高級アルコールをそれぞれ TMS 化し、それぞれの親水基、親油基の組成を求めた例もある⁶⁰⁾。

ポリエチレングリコール $[HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH]$ は $n=15$ mol までは試料を直接注入することにより分布が求められ、ソルピタン異性体の分離も可能である⁶¹⁾。グリセリン脂肪酸エステルであるモノグリセリドは直接 TMS 化し、1- および 2-モノグリセリドの混合物の定性、定量を行なった報告もある⁶²⁾。また、モノ、ジグリセリドの混合物は TMS 化後、3% JXR カラムを用いて昇温ガスクロマトにより炭素数ごとに分離定量している⁶³⁾。

アルキロールアミドについては、メタノール-塩酸でメタノリシスを行ない、生成した脂肪酸メチルエステルとアルカノールアミンとして分析された⁶⁴⁾。

エチレン-プロピレンブロックポリマー型活性剤は、熱分解し生成した $C_4 \sim C_9$ の揮発性物質のうち C_2H_6 の量からエトキシ量を求める方法⁶⁵⁾あるいは、リン酸とともに加熱分解し、オキシエチレン鎖より生じるアセトアルデヒド、オキシプロピレン鎖よりのプロピオンアルデヒドを調べ、オキシエチレンとオキシプロピレン鎖の組成比を求める方法などもある⁶⁶⁾。

4.3.4 両性活性剤の分析例

ジメチルドデシルアミノオキシドを $300^\circ C$ に保持した試料注入口で熱分解し、生成する α -オレフィンのアピエゾングリースカラムを用いて分析し、アルキル鎖長と平均分子量を求めた報告がある^{67), 68)}。

4.4 薄層クロマトグラフィー

分離能の鋭敏、迅速性、呈色試験の多様性および簡易性などの理由で、あらゆる分野で欠かすことのできない方法で同定はもちろん半定量、定量も検討されている。

アミン、アミド、第四級アンモニウム塩、アルキル硫酸塩などをシリカゲル薄層上で分離した例⁶⁹⁾、家庭用合成洗剤組成をアルミナ G 薄層を用いイソプロピルアルコ

ールで展開したのち各成分の定性をしり⁷⁰⁾そのほか各種の活性剤の分離、定性を行なった報告がある⁷¹⁾。

単一分子量の POE オクチルフェノールエーテルを合成し、EO 1~6 mol, 6~10 mol 付加物について、アセトン-ベンゼンの比率を変えて展開したり⁷²⁾、メチルエチルケトン-水系溶媒を用い、POE 非イオン活性剤について重合度の分布を示すと思われる多くのスポットを認めた例⁷³⁾などがあり、1966 年までの薄層クロマトグラフィーによる活性剤の分析についてまとめた総説もみられる⁷⁴⁾。

各種の陰イオン、非イオン活性剤やセッケンなどの分離と定性⁷⁵⁾、また、ショ糖脂肪酸エステルの分離、定性、定量などについて二、三の研究^{76)~79)}ではモノ、ジ、トリのポリエステル類および未反応物質について検討している。

モノグリセリドにシリカゲル G を用い Skellysolve F (石油炭化水素) とエチルエーテルの混合溶剤で展開し、50% 硫酸で発色したものをデンストメトリーでモノ、ジ、トリグリセリドの定量を行ない、分子蒸留法および既知の混合物と比べよく一致することを認めた報告⁸⁰⁾があり、このほか長鎖アミノオキシド中の第三アミンを顕微鏡のスライドガラスを用いて短時間に分離する迅速定量分析法もある⁸¹⁾。

4.5 液体クロマトグラフィー

不純物あるいは混合物の分離にイオン交換、吸着、分配、ゲルろ過などの各種クロマトグラフィーが必要で、通常単独または併用あるいは組み合わせて用いる。しかし分離した物の確認、定量は他の機器分析で行なわねばならない。ただ時間がかかる欠点があり、最近出現した高速液体クロマト分析器は、迅速性の点で大いに注目され、利用度も急速に増すことが予想され期待も大きい。

アルキルベンゼンスルホネートのアルキル基の差異を知るために、吸着剤に活性炭、溶出系にメタノール-ベンゼン、アンモニア、水の混合溶液のカラムクロマトを用い、各フラクションを乾燥重量法およびメチレンブルー法で定量している⁸²⁾。

陽イオン-カルボン酸型両性活性剤の混合系の分離に、オレンジ II と錯塩をつくり、pH によって異なることおよび両性活性剤のオレンジ II 塩がクロロホルム中でガラス表面に強く吸着することを利用して、ガラス粉を吸着剤とするカラムクロマトグラフィーで分離している⁸³⁾。

両性-陽イオン-非イオン (POE アルキルフェノール) 混合系について、カチオン部は指示薬にブロムフェノールブルーを用い、ジクロロエタン中で陰イオン活性剤標準液を検液で直接滴定で定量し、非イオン部はアンバーライト 120 (H 型) を用いるイオン交換クロマトグラフィーの非吸着流出液の吸光度 ($277 m\mu$) を測定して定量

を行ない、両性部は全活性剤分から陽イオンおよび非イオン部をさし引いて定量している⁸⁴⁾。

また両性-陰イオン-非イオン (POE アルキルフェノールエーテル) 混合系の分離について、両性および陰イオン活性剤が 10% イソプロパノール水溶液中で pH 10~11 の所でイオン交換吸着されることを利用し、非吸着流出液の 277 m μ の吸光度から非イオン部を定量している⁸⁵⁾。さらに陰イオン部は、カルボン酸型両性活性剤のメチレンブルー錯塩がクロロホルム中でセルロースに吸着されることを利用し、メチレンブルー錯塩を形成させたのち脱脂綿を充てんしたカラムを通し、流出した液の 656 m μ の吸光度を測定した報告もある⁸⁶⁾。

第四級アンモニウムのクロリドとプロミドにダウエックス AG 50 W-XI を用いるイオン交換クロマトグラフィーにより Cl⁻ と Br⁻ を分離しこれを定量して間接的に混合物の組成比を検討した⁸⁷⁾。また ABS とアルキル硫酸エステル塩の分離に、イオン交換樹脂アンバーライト CG-50、溶出液に 0.1 mol の硝酸マグネシウム、25% イソプロピルアルコールを用いた塩析クロマトグラフィーが有効であることがわかった⁸⁸⁾。

シリカゲルクロマトグラフィーによる分析例として、ポリエチレングリコール 300, 400, 600 のエステル型活性剤が溶出液にイソオクタン-イソプロピルエーテルを用いてモノ、ジ、ポリに分離され⁸⁹⁾、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテルがアセトン-クロロホルム系溶剤で 2~11 mol の EO 付加物に分離し⁹⁰⁾、クロロホルムをベースとしエチルエーテル-アセトン-メタノール系溶出液を用いて高級アルコール、鉱物油およびラウリルアルコール EO エーテル 4 mol 付加物と 20 mol 付加の混合物、ノニルフェノールおよびその EO エーテルの 4 mol と 20 mol 付加の混合物、綿実油および POE オレイン酸エステル 5 mol 付加物と POE ラウリン酸エステル 15 mol 付加の混合物、綿実油およびスパン 80 とツイン 80 の混合物、ラウリン酸およびラウリルアミドと POE アルキルアミド 50 mol 付加物の混合したものをそれぞれ各成分に分け定量している⁹¹⁾。また、溶出液にベンゼン-エタノール系溶剤を用いてシヨ糖パルミチン酸エステルのモノ、ジエステルの分離定量⁹²⁾、ベンゼン-エーテル系でグリセリドのモノ、ジ、トリの相互分離に -OH 基の数による吸着性の差を利用した例もある⁹³⁾。

ゲルろ過法による分析例に、グリセリドおよび分子量 1000 以上のポリプロピレングリコールあるいはプロピレンオキシド：エチレンオキシドブロックポリマー混合物にクロロホルム-メタノール系溶剤を用いてこれらの分離定量を行なった⁹⁴⁾。

高速液クロマト分析器で活性剤をとり上げた例は少ない。検出器の関係もあると思うが、ノニルフェノールの

EO 付加物の分析に 500 Å の Styragel を 160 ft, 3/8 in カラムに詰め、溶媒にテトラヒドロフランを用いた例⁹⁵⁾、ポリフェニルエーテルの分析に Zipax に 1% のカーボワックス 400 をコートしたものを 1 m $\times$ 2.1 mm のカラムにつめ、移動相に *n*-ヘキサン、圧は 400 psi、流速 1 ml/min、UV 検出器で約 50 min で 10 個ほどのピークを認めている⁹⁶⁾。実用化の例としては硫酸エステル型活性剤中の未反応物を迅速、正確に行なったもので方法はイオン交換樹脂、検出器は FID、移動相はエタノール-水系で混合比はアルキル、アリルエーテル硫酸エステル塩では 60:40、アルコール硫酸エステル塩では 90:10、溶剤流速 1~2 ml/min で約 30 min で定量ができ、その誤差は 5% 以内のようである品質管理の流れ作業に有効であろう⁹⁷⁾。

4.6 核磁気共鳴スペクトル分析

特定の基に基づく吸収の面積がその基のプロトンの数に直接比例するので、検量線を作らずに分子中のそれぞれのモル比を知ることができ、非イオン活性剤の親水基、親油基の比率、アルキル基の平均鎖長、EO 平均鎖長などを知るのに利用されている。

アルキルベンゼンの 25% 四塩化炭素溶液の NMR 図から τ 値 2.8 付近の芳香環のシグナルの積分強度を 5 とし、 τ 値 9 付近のアルキル鎖のシグナルの積分強度が何個のプロトンに相当するかを比例によって求め、アルキルベンゼンの総プロトン数 ΣH を算出したのち平均分子量を求めた例⁹⁸⁾、アルキルフェノール EO エーテル型の平均 EO 付加モル数の決定に τ 値 3.0 の芳香環プロトン 4 個分の積分強度を基準として、 τ 値 6.1 に末端ヒドロキシル基を含んだ EO 基プロトンに基づいたシグナルおよび τ 値 8~9 のアルキル鎖のプロトンのシグナルなどから EO プロトン数を計算し EO 1 mol あたりのプロトン数 4 で除して EO 付加モル数を決定し、同時にアルキル鎖長も求めている⁹⁹⁾。また、EO-PO 共重合体の重合率の測定に、 τ 値 8.9 の PO 基に基づく CCH₃ プロトンのシグナル、 τ 値 6.62 は同様に OCH₂CHO プロトン、 τ 値 6.46 は EO 基に基づく OCH₂CH₂O プロトンのシグナルであるので共重合率を求めるには EO および PO 基に基づくシグナルの積分強度を、それぞれの基の 1 分子に含まれるプロトン数で基準化したのちその比を算出している¹⁰⁰⁾。

4.7 そ の 他

水-ジオキサン-アガロースゲルを用いてアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩同族体の電気泳動法による分離例がある¹⁰¹⁾。すなわち分離後混合物の成分はビナクリプトールイエローで検出し、同一ふんい気のもとでの一定時間における標準試料の泳動距離とこれらの泳動距離により同定し、スポットは紫外光をあて検出している。しかし問題点とし

ては緩衝液の沈殿，緩衝イオンの解離により生ずるレジスタンスラインによる泳動の変化などがあげられている。別に陽イオンについての報告例¹⁰²⁾もある。

5 具 体 例

分析者は常に未知の試料に直面し悩みつづける。しかも化粧品処方は無数である。そこでたとえばあるクリーム中の活性剤の分析について詳しく記載したとしても、一般に少量添加されている活性剤の一つが変わっただけで、そのクリームに対してあてはまらない。したがって本編でも化粧品中の活性剤の確認についての基本形にならざるを得ない。またこの種の文献は国内では見当たらない。そこで近く改訂版が出るといわれている Newburger¹⁰³⁾ の化粧品分析の手引きの一部に現代感覚を加え、さらに補足事項で内容を充実する方針で筆を進めることにした。

5.1 クリーム類の分析例

具体例に入る前に赤外線吸収スペクトルで判断することが多いので活性剤のおもな活性基の赤外線吸収帯¹⁰⁴⁾を表-1 にまとめた。

表-1 活性剤のおもな活性基の赤外線吸収帯

活 性 基	吸 収 (μ)
OH	2.9
NH, NH ₂	3.0~3.1
CH, CH ₂ , CH ₃	3.2, 3.3, 3.4, 6, 7.2, 9
CO (エステル)	5.7~5.8
CO (脂肪酸)	5.9
CO (セッケン)	6.5
CO (アミド)	6.1
NH (アミド)	6.3~6.4
エチレンオキシド付加物	2.9, 8.0, 9.0
グリセリド	5.7, 6.8, 7.3, 8.1, 8.6, 8.9
エステル	5.7, 8.6
陽イオン性アミン	3.0, 6.0, 6.4, 6.8, 7.3
スルホン酸塩	8.3~8.5, 9.2~9.6
炭化水素	3.4, 6.8, 7.3

5.1.1 ミツロウ-ホウ砂 O/W クリーム

灰分試験でホウ素とナトリウムを認め、揮発残分の赤外線吸収スペクトルにミツロウの吸収が見られる。

5.1.2 セッケン O/W クリーム

灰化すると Na₂CO₃ が得られこの赤外線吸収は Na₂CO₃ の吸収と一致する。またクリームの不揮発成分から 6.5 μ のセッケンの吸収ではっきりする。

5.1.3 トリエタノールアミンセッケン O/W クリーム

灰分がないことと、不揮発部の赤外線吸収にセッケンを認めるし、不揮発成分をクロロホルムで抽出したのち塩酸でふると、水溶液にトリエタノールアミンは塩の形になって赤外線吸収スペクトルで確認できる。

5.1.4 グリセリルモノステアレート O/W クリーム
グリセリンの試験は「+」でグリセリルモノステアレートはクロロホルム抽出物中に赤外線吸収スペクトルで検出される。またクロロホルム抽出物を熱ヘプタンに溶かし、氷浴中で冷やすことにより沈殿するので、これを取り出し赤外線吸収スペクトルで確認する。

以上が単純なクリームの例であるが特殊なタイプのクリームすなわちセッケン以外の活性剤で乳化したクリームについては、活性剤を水溶液から抽出するのは困難なため次のように二つの成分に分ける。

クリーム 1~2 g をメタノール 40 ml に溶かし、水 10 ml を加え、石油エーテル各 35 ml で 4 回抽出を行なう。抽出した石油エーテル層を合わせ石油エーテルを留去する。一方メタノール層は、蒸気浴上で空気を吹きつけながらメタノールを除き、残分を 105°C の乾燥器中で 10 min 乾かし、冷えてから重量をはかり、これらの赤外線吸収スペクトルをとり、以後の実験方針を立てる目安にする。

5.1.5 アルキルサルフェートで乳化したクリーム

アルキルサルフェート（スルホネートも同様）の使用量は少ないので揮発残分の赤外線吸収スペクトルから見分けるのはむずかしい。そこでメチレンブルー比色試験をする。すなわち分液漏斗にアルキルサルフェートとして 0.1~0.4 mg 程度含むように試料をとり、水 20 ml を加える。塩酸で中和し、過剰に 3~5 滴加え、0.1% のメチレンブルー溶液を 1 ml 加え充分かきまぜる。クロロホルム 20 ml を加え、ゆるやかに 1 min 振りまぜ 5 min 放置し、クロロホルム層を別の分液漏斗に移し、水 20 ml を加え、ゆるやかに 1 min 振り混ぜ 5 min 放置するとき、クロロホルム層に青い色がつけばアルキルサルフェートまたはスルホネートが存在する。乳化による

A……炭化水素，油脂，ロウ，アルコール，脂肪酸
B……非イオン活性剤
C……ポリエチレングリコール
D……陽イオン活性剤
E……陰イオン活性剤，グリセリン，尿素
吸着剤：EDTA 処理シリカゲル
展開溶媒：クロロホルム：硫酸メタノール=80：20

図-1 有機物のクロマトグラム

表-2 シャンプー分析のためのフローシート

わずらわしさを避けるには、クロロホルムで抽出する前に加水分解しておくのもよい。すなわちクリーム 2~3 g を三角フラスコにとり、塩酸 (1+9) 50 ml を加え、冷却器をつけて 1 hr 還流したものをクロロホルムで抽出する。

5・1・6 第四級アンモニウム塩による乳化クリーム

第四級アンモニウム塩を約 0.2 mg 含む試料を分液漏斗にとり、10% Na_2CO_3 溶液 2 ml および 0.04% のブロムフェノールブルー溶液 1 ml を加え、水約 50 ml を加える。クロロホルム 15 ml を加えて 1 min おだやかにふりまぜる。クロロホルム層の青い色は第四級アンモニウム塩の存在を示す (もし第四級アンモニウム塩がアルキル基を持っている場合には、クロロホルムの代わりにベンゼンを用いる)。

また第四級アンモニウム塩は、紫外部に特性吸収をもつものが多いので前試験と併行して定性、定量も可能。

5・1・7 ケイ素化合物による乳化クリーム

これらの O/W エマルションは、水不溶性灰分量が多いし、ケイ酸塩のタイプは不揮発分のまま、または灰分の KBr 錠剤の赤外線吸収スペクトルでときには定性できる。

5・1・8 ポリオキシエチレン系活性剤のクリーム

POE 鎖は、いろいろな誘導基の一

表-3 陰イオン-非イオン活性剤の分離定量

表-4 化粧品用原料の吸着クロマトグラフィー例

化粧品用原料	溶出量の概算 注2)						
	1	2	3	4	5	6	7 注1)
流動パラフィン	T						
グリセリンモノステアレート (粗)	Mn	Mn	Mn	S	S		Mn
(蒸留)				Mn	Mj	Tr	
エチレングリコールモノステアレート	Tr	S	Mn	S	Mn		
プロピレングリコールモノステアレート		S	Mn	S	Tr		
セタノール			S	Mj			
2-オクチルデカノール		Mj	S	Tr			
ステアリン酸		Mj	Mn	Tr			
イソプロピルステアレート		T					
ミツロウ (U.S.P.)	Mn	Mj	Mn	Mn	Tr		
無水ラノリン (U.S.P.)	Mn	Mj	Mn	Mn	Mn		
ヒマシ油 (U.S.P.)				S	Mj	Tr	
ラウリルピリジニウムクロリド							T
ラウリン酸ジエタノールアミドモノラウレート					Mj	Mn	Tr
ラウリン酸ジエタノールアミド						Mj	S
短鎖脂肪酸ジエタノールアミド						Mn	Mj
ステアリン酸モノエタノールアミド	Mn					Mj	Mn
POE (4) ラウリルエーテル				Mn	Mn	S	S
POE (10) ステアレート					Tr	S	Mj
ポリエチレングリコール 2000							T
POE ラノリン					Tr	Mn	Mj
POE (5) オレイン酸アミド	Tr	Tr		Tr	Tr	Mn	Mj
POE (50) ステアリン酸アミン							T
POE (10) ステアリンアミン							T
p-ヒドロキシ安息香酸メテル				Mj	S		

注1) 1 120 ml イソオクタン
 2 100 ml (1+19) エーテル-イソオクタン
 3 100 ml (1+9) エーテル-イソオクタン
 4 100 ml (1+3) エーテル-イソオクタン
 5 200 ml (1+1) エーテル-イソオクタン
 6 200 ml エーテル
 7 100 ml メタノール

注2) T……全量
 Mj ……50%以上
 S……25~50%
 Mn ……3~25%
 Tr ……3%以下

つにエーテルとかエステルのかたちでついているので、これらは 9μ 付近にかなり強い赤外線吸収を持つのが特徴であるが、少量の場合、他成分の影響でこの吸収はあいまいになる。

そこで試料 20~30 mg を 300 ml の水に溶解または分散させ、必要があれば加熱する。塩酸 3 ml および 10 % 塩化バリウム 10 ml を室温に加える。沈殿がある場合はろ過する。これに 10 % のシリコータングステン酸液溶 10 ml をゆるやかに かき混ぜながら加える。毛状の沈殿が生成したらポリオキシエチレン系化合物が存在する。

以上活性剤に着目した場合種々のクリーム中の活性剤の確認について述べた。これと先行または併行して、以下に述べる薄層クロマトグラフィーは簡単でかつ有効である。もちろん吸着剤、展開溶媒、呈色剤の選択に関する基本的なことは専門書¹⁰⁵⁾にゆずるが以下の諸条件からもかなりの情報が得られる¹⁰⁶⁾。

1) 吸着剤

- a EDTA 処理シリカゲル
- b キーゼルゲル H・EDTA 2 Na

2) 展開溶媒

- a ヘキサン：ベンゼン=95：5
- b ベンゼン：1 N-アンモニア=100：10
- c アンモニアクロロホルム^{*1}：メタノール=97：3
- d クロロホルム：硫酸メタノール^{*2}=97：3
- e クロロホルム：硫酸メタノール=80：20
- *1. クロロホルム：1 N-アンモニア=10：1
- *2. メタノール：0.1 N-硫酸=95：5

3) 呈色剤

- a 硫酸 一 般 [黒カッ色]
- b ヨウ素蒸気 一 般 [カッ色]
- c 塩化白金ヨウ化カリウム 陽イオン [紫 色]
- d ドラージェンドルフ 非イオン [ダイダイ色]
- e ピナクリプトールイエロー 陰イオン [ダイダイ (UV 下)]
- f カジメチルベンズアルデヒド 尿 素 [黄 色]
- g テトラベース グリセリン [白 (青 地)]

展開溶媒 2) a を用いると炭化水素、ロウなどの無極性が溶媒先端近くまで上る。溶媒 2) b, 2) c ではアルコール、油脂、脂肪酸も展開し、2) d で非イオンが、2) e で他のものが展開する。2) c の溶媒で展開するものは 2) e でほとんど先端まで移動する。吸着剤 1) a, 溶媒 2) e におけるクロマトグラムを模式的に示すと 図-1 になる。

5.2 シャンプー類の分析例

活性剤が主役をなしている化粧品といえばシャンプーで代表されよう。以下要点にふれ補足事項で系統的な流れとしての分析法にふれることにする。

5.2.1 セッケンシャンプー

不揮発物の赤外線吸収スペクトルをとれば 6.5μ のセッケンの吸収から容易に判断され、酸性にして脂肪酸を確認する。

5.2.2 アルキルサルフェートシャンプー

不揮発物の赤外線吸収スペクトルあるいは薄層クロマトグラフィーから判断されるが弱塩基性イオン交換クロマトにかけてシャンプー中の活性剤を基本的に同じような化学構造のものとして分離する。すなわちアルキルサルフェートはアンモニウム塩として、セッケンは脂肪酸として、また脂肪酸-アルコールアミン縮合物は交換されずに通過する。表-2 にそのフローシートを示す。

5.2.3 アルキルポリエーテルアルコールシャンプー

不揮発部の赤外線吸収スペクトルをとるとそのパターンから推定がつく。しかしアルキルポリエーテルアルコールはしばしば第四級アンモニウム塩とともに用いられるので、不揮発部のアルコール可溶部の紫外線吸収スペクトルをとりチェックしておく必要がある。

以上でシャンプーについての分析例を終えるが、化粧品を含めて活性剤部分の多元分離についてはパッチイオン交換法¹⁰⁷⁾も大別的な分離定量手段としてしばしば用

表-5 活性剤の分配クロマトグラフィー例

原 料	エトキシ基 (EtO)の数または mol 量	回 収 率		全回 収率 (%)
		I (%)	注1) II (%)	
ポリエチレングリコール (POE)	400 mol	—	103	103
"	4000 mol	—	112	112
"	200000 mol	4	60	64
"	4000000 mol	—	44	44
ポリプロピレングリコール (PPG)	400 mol	98	5	103
"	2000 mol	95	6	101
エトキシ化した PPG ベース	10% EtO	96	4	100
"	40% EtO	85	13	98
"	80% EtO	86	16	102
POE ステアレート	4.5 EtO	86	13	99
"	8 EtO	77	21	98
"	40 EtO	68	30	98
"	135 EtO	44	55	99
POE セチルエーテル	10 EtO	89	14	103
POE ラウリン酸アミド	5 EtO	74	22	96
POE 水添牛脂アミド	50 EtO	37	61	98
カカオ脂肪酸アミド	—	99	3	102
POE ステアリアルアミン	50 EtO	73	26	99
オクタデシルアミン	—	95	3	98
ジメチルヘキサデシルアミンオキシド	—	106	—	106
ビス (2-ヒドロキシエチル) 牛脂アミンオキシド	—	83	10	93
グリセリン	—	—	96	96
蒸留グリセリンモノステアレート	—	99	3	102
ソルビタンモノステアレート	—	98	13	100
ソルビタントリスステアレート	—	97	4	101
POE ソルビタンモノステアレート	—	78	27	105

注 1) 溶離剤 { I. ベンゼン 75 ml, クロロホルム 50 ml に 50 ml の蒸留水を加え、振とう静置後下層
II. メタノール 225 ml

方法：セライト 545, 30 g に水 7.5 ml を加えよく混ぜ 24 in × 1 in (直径) のガラス管に詰めセットする。試料量は 200 mg

いられ同時に一つのシステムとして価値があるのでそのフローシートを表-3 に示す。

樹脂には ダウエックス 1×4, 200~400 mesh に試料のアルコール溶液をまぜ カラムに詰める。これに 95% エタノール, ヘキサンで洗浄してゆく。この方法は陰イオン, 非イオン活性剤のタイプ別分離に有効である。

5.3 その他の例

繁用される化粧品原料の一部のカラムクロマトグラフィーの応用例として, シリカゲルを用いた吸着クロマトグラフィー¹⁰⁸⁾ および興味ある活性剤のセライトによる分配クロマトグラフィー¹⁰⁹⁾ を表-4, 表-5 に示す。

表-4 に示した溶離剤の利用価値は大きい。使用したシリカゲルの微妙な極性の違いで変動するので, 標準の原料で表を作っておくと便利である。薄層クロマト, 赤外線吸収スペクトルなどから解読した情報の確認や, 基礎データの蓄積の一助となれば幸である。

6 ま と め

化粧品の製造技術は大幅に進歩した。また活性剤も種々の目的をもって多様化少量添加の傾向にありいろいろな場合を想定しての基礎データがなくては判断を誤る可能性も増している。一方新しい分析技術の導入と活用により, 省力化, 迅速化, 自動化が進められると思うが, 分離し確認定量するという分析の基本姿勢は変わらない。脱稿するにあたり引用した多くの文献の著者に負うところ大で, この機会に厚くお礼を申し述べたい。

最後に文献の調査に協力してくれた横内未知夫, 長谷川弘, 榎野清作の諸氏に謝意を表する。

(昭和 48 年 4 月 14 日受理)

文 献

- 1) 薬事法第 2 条第 3 項 (1961)
- 2) 池田編“化粧品学” p. 106 (1965), 南山堂, 東京;
松本, 分析機器, **2** (10), 48, **2** (11), 48 (1964), **4** (2), 10 (1966), **5** (4), 68 (1967), **6**, 180 (1968), **8**, 728 (1970)
- 3) 日本分析化学会編“分析化学便覧” p. 1428 (1972), 丸善, 東京
- 4) 松本, 堤, 山本ら“ハンドブック” p. 938 (1968), 日光ケミカル社
- 5) 化粧品原料規準注解, (1968), 薬事日報, および 追補 (1970), (1973) 発行予定
- 6) たとえば
W.B. Smith, *Analyst.*, **82**, 166 (1957)
西ら, “活性剤便覧”, (1960), 産業図書,
伊沢, 木村, 分析化学進歩総説 101 R (1960)
D. Hummel, E.A. Wulkon “Identification and Analysis of Surface Active Agent, (1962), Interscience
高橋, 上条, 山中, “界面活性剤の分析”, (1963), 日刊工業新聞,
木村, 伊沢, 油化学, **13**, 117 (1964)
難波, 上条, 山中, 工化, **68**, 2023 (1965)
宮嶋, 宇野, 化学の領域, **21**, 363 (1967)
M.J. Rosen, H.A. Goldsmith, “Systematic Analysis of Surface Active Agent” Second Edition, (1971) Interscience,
7) 石井, 伊沢, “ハンドブック” p. 339, (1968), 日光ケミカル社
8) 武者, “ハンドブック” p. 481, (1968) 日光ケミカル社
9) R.M. Silverstein 著 “有機化合物のスペクトルによる同定法” 荒木, 益子訳 (1965), 東京化学同人
10) W.J. Webster, T.C. Morris, W. Stum, *Anal. Chem.*, **34**, 1844 (1962)
11) J. Longwell, W.P. Maniece, *Analyst*, **80**, 167 (1955)
12) D.C. Abott, *Analyst*, **87**, 286 (1962)
13) W.K. Fischer, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **63**, 14 (1961)
伊藤, 檜崎, 東工試報告, **62** (8), 25 (1967)
14) J.G. Slack, *Analyst*, **84**, 193 (1959)
15) D.W. Brink, *Analyst*, **87**, 828 (1962)
16) 大槻, 平山, 半谷, 内海, 日化, **85**, 335 (1964)
17) 内海, 伊藤, 町田, 磯崎, 分析化学, **16**, 1213 (1967)
18) R.W.G. Cropton, A.S. Joy, *Analyst*, **88**, 516 (1963)
19) 斎藤, 小篠, 土師, 近藤, 分析化学, **12**, 1179 (1963)
20) E. Gould, *Anal. Chem.*, **34**, 567 (1962)
21) 伊沢, 相木, 木村, 工化, **66** (11), 1679 (1963)
22) Scott, J.E., *Chem. Ind.* (London), **1955**, 1568
23) J.H. Sloneker, J.B. Mooberry, P.R. Schmidt, J.B. Pittsley, P.R. Watson, A. Jeanes, *Anal. Chem.*, **37**, 243 (1965)
24) R.A. Rosen, *Anal. Chem.*, **27**, 787 (1955)
25) J.L. Williams, H.D. Craham, *Anal. Chem.*, **36**, 1345 (1964)
26) L. Gatewood Jr., H.D. Craham, *Anal. Chem.*, **33**, 1393 (1961)
27) D.J. Morgan, *Analyst*, **87**, 233 (1962)
28) R.G. Stewart, *Analyst*, **88**, 468 (1963)
29) 加藤, 伊沢, 小方, 木村, 工化, **66**, 1449 (1963)
30) 伊沢, 中川, 木村, 油化学, **11**, 364 (1962)
31) 笠井, 矢野, 木村, 日化, **1972**, 2390
32) E. Turney, W. Cannell, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 544 (1965)
33) 笠井, 卯田, 矢野, 木村, 日化, **1972**, 2394
34) 伊沢, 木村, 油化学, **11**, 627 (1962)
35) V.W. Reid, T. Alston, B.W. Young, *Analyst*, **80**, 682 (1955)
36) D. Hummel, “Identification and Analysis of Surface Active Agents” (1962), Interscience, New York
37) 河野, 日化, **81**, 1805 (1960)
38) J.W. Jenkins, K.O. Kellenbach, *Anal. Chem.*, **31**, 1056 (1959)
39) C.P. Ogden, H.L. Webster, J. Halliday, *Analyst*, **86**, 22 (1961)
40) C.D. Fragee, R.O. Crister, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 334 (1964)
41) 松本, 長谷川, 榎野, 石渡, 工化, **72** (2), 549 (1969)
42) 大井, 稲葉, 分析化学, **16**, 255 (1967)
43) C. Glasman, K. Maennchen, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **65**, 741 (1963)
44) P. Voogt, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **65**, 964 (1963)
45) 谷森, 阿部, 戸張, 工化, **69** (1), 31 (1966)
46) C.D. Fragee, Q.W. Osburn, R.D. Crisler, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 808 (1964)
47) H. Susi, S.G. Morris, W.E. Scott, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 199 (1961)
48) 松本, 分析機器, **4** (2), 13 (1966)

- 49) E.G. Brame, Jr., J.E. Barry, F.J. Toy, Jr., *Anal. Chem.*, **44** (12) (Oct.), 2022 (1972)
- 50) E. Gungerman, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 50 (1962)
- 51) S. Lee, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 158 (1967)
- 52) H. Lew, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 359 (1967)
- 53) R.D. Swisher, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 648 (1963)
- 54) S. Lee, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 690 (1966)
- 55) 宇野, 分析化学, **15**, 584 (1966)
- 56) 宇野, 分析化学, **16**, 344 (1967)
- 57) 小島, 工化, **71**, 1844 (1968)
- 58) L. Gildenberg, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 69 (1965)
- 59) H.G. Nadean *et al.*, *Anal. Chem.*, **36**, 1914 (1964)
- 60) 小島, 工化, **70**, 448 (1967)
- 61) J.M. Murphy, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 384 (1969)
- 62) R.D. Wood, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 161 (1965)
- 63) M.R. Sahaorabudhe, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 397 (1967)
- 64) F.C. Gross, *J. of Assoc. Offic. Anal. Chemists.*, **49**, 1192 (1966)
- 65) E.W. Neumann, *Anal. Chem.*, **35**, 1454 (1963)
- 66) 久田原, 工化, **68**, 2133 (1965)
- 67) G.C.K. Hoh, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 268 (1963)
- 68) H. Ylew, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 297 (1964)
- 69) H.K. Mangold, R.K. Kammereck, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 201 (1962)
- 70) C.T. Desmond, W.T. Borden, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 552 (1964)
- 71) 高木, 福住, 油化学, **13**, 520 (1964)
- 72) R.C. Mansfield, J.E. Locke, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 267 (1964)
- 73) K. Bürger, *Z. Anal. Chem.*, **196**, 251 (1963)
- 74) 山中, 油化学, **18**, 161 (1969)
- 75) K. Bey, *Fette-Seifen Anstrichmittele*, **67**, 217 (1965)
- 76) 美間, 北森, 神沢, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 198 (1964)
- 77) 木下, 工化, **66**, 450 (1963)
- 78) 木下, 大山, 工化, **66**, 455 (1963)
- 79) 加藤, 木下, 工化, **68**, 192 (1965)
- 80) O.S. Privett, M.L. Blank W.D. Lundberg, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 312 (1961)
- 81) J.R. Pelka, L.D. Metcalfe, *Anal. Chem.*, **37**, 603 (1965)
- 82) K.J. Mysels, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 66 (1962)
- 83) H. Hempel, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 369 (1959)
- 84) 伊沢, 中川, 木村, 油化学, **11**, 364 (1962)
- 85) 伊沢, 工化, **66**, 1376 (1963)
- 86) 伊沢, 油化学研究発表会講演要旨Ⅱ p. 9 (1962)
- 87) 中村 (烈), 本間, 未発表
- 88) 松本, 長谷川, 中村 (烈), 中村 (享), 日本分析化学会第20年会講演要旨集, B-169 (1971)
- 89) G.J. Papariello, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 396 (1960)
- 90) J. Kelly, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1096, (1958)
- 91) M.J. Rosen, *Anal. Chem.*, **35**, 2074 (1963)
- 92) 美間, 工化, **65**, 833 (1962)
- 93) P. Quinlin, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 325 (1958)
- 94) 長谷川, 高柴, 高松, 未発表
- 95) K.J. Bombaugh W.A. Dark, R.E. Levangie, *Separation Sci.*, **3** (4), 375 (1968)
- 96) J.J. Kirkland "Modern Practice of Liquid Chromatography" p. 381 (1970), Wiley-Interscience,
- 97) A.H. Hindley, *J. Chromatog.*, **67** (1), 194 (1972)
- 98) 藤原, 油化学, **17** (7), 396 (1968)
- 99) R.A. Greff, P.W. Flanagan, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 118 (1963)
- 100) 小西, 狩野, 分析化学, **15**, 1110 (1966)
- 101) J.R. Bodenmiller, H.W. Latz, *Anal. Chem.*, **43**, 1354 (1971)
- 102) 苗代, 伊沢, 木村, 工化, **68**, 1587 (1965)
- 103) S.H. Newburger, "A Manual of Cosmetic Analysis", (1962), Association of Official Agricultural
- 104) P. Sadtler, ASTM Bull, No. 190, 51 (1953) Chemists' Inc.,
- 105) たとえば桑田 "クロマトグラフィー 概論" p. 39 (1964) 広川書店
参考書: E. Stahl, "Thin-layer, Chromatography", (1969), Springer-Verlag. K. Randerath "Thin-layer Chromatography", (1966), Academic Press; 石川ほか "薄層クロマトグラフィー" 基礎と応用 (1964), 南江堂; 原ほか "薄層クロマトグラフィー" 第1集, 第2集, (1964) 南江堂
- 106) 横内, 猿渡, 太田, 未発表
- 107) J. Rosen, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 218 (1961)
- 108) E. Heftman, "Chromatography" 2nd., Ed., p. 501 (1967), Reinhold, Publishing Corp., New York
- 109) Nadeau, H.G., Waszeciak, P.H., "Nonionic Surfactants, p. 906 (1967), Marcel Dekker Dekker, Inc.,