

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-16-21>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ δ -ГЕКСАДЕКАНСУЛЬТОНА В α -ОЛЕФИНСУЛЬФОНАТАХ НАТРИЯ И ЖИДКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ — МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© **Лилия Ринатовна Мубаракова, Герман Константинович Будников**

Казанский Федеральный университет, Россия, г. Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18;
e-mail: mubarakova.1990@mail.ru; Herman.Budnikov@kpfu.ru

*Статья поступила 7 февраля 2019 г. Поступила после доработки 12 марта 2019 г.
Принята к публикации 22 апреля 2019 г.*

Сультонны представляют собой сложные циклические эфиры гидроксисульфокислот, образующиеся в процессе сульфирования α -олефинов газообразным триоксидом серы. Более стабильные сультонны могут присутствовать в конечном продукте — α -олефинсульфонате натрия (АОС-На) — анионном поверхностно-активном веществе. АОС-На широко используют в производстве косметической продукции и товаров бытовой химии, в том числе жидких средств для мытья посуды. Сультонны являются сильными кожными сенсibilizаторами, их содержание в АОС-На, которое необходимо строго контролировать, не должно превышать 5 ppm. Оперативный контроль содержания сультоннов при производстве АОС-На позволяет своевременно вносить корректировки на стадии гидролиза, что приводит к более полному раскрытию сультонного цикла с образованием соответствующих олефинсульфонатов и гидроксиалкансульфонатов. Предложен способ определения δ -гексадекансультонна в жидких моющих средствах (ЖМС) для посуды и α -олефинсульфонатах натрия (АОС-На), полученных на основе α -олефинов фракций $C_{14} - C_{16}$, с применением ГХ/МС, позволяющий сократить время пробоподготовки и получить результаты с сохранением чувствительности с пределом обнаружения 0,2 мг/кг. Изучено влияние на жидкостную экстракцию, основанную на диспергировании экстрагента в фазе спирт/вода, различных слабополярных и неполярных органических растворителей для извлечения сультоннов из АОС-На и ЖМС для посуды. В ходе подбора растворителя установлено, что применение диэтилового эфира обеспечивает наиболее полное извлечение аналита. Полноту извлечения аналита определяли с помощью реакции гидролиза проэкстрагированной смеси. Найдены условия хроматографирования, при которых происходит полное разделение компонентов анализируемых соединений, в том числе образцов ЖМС для посуды, представляющих собой многокомпонентную смесь сложного состава.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; газовая хроматография; хромато-масс-спектрометрия; бытовая химия; сультонны.

DETERMINATION OF δ -HEXADECANSULTONE IN SODIUM α -OLEFINESULPHONATES AND LIQUID DETERGENTS USING GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY (GC/MS)

© **Liliya R. Mubarakova, German K. Budnikov**

Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya st., Kazan, 420008, Russia;
e-mail: mubarakova.1990@mail.ru; Herman.Budnikov@kpfu.ru

Received February 7, 2019. Revised March 12, 2019. Accepted April 22, 2019.

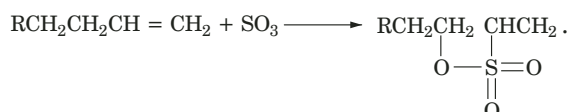
Sultones are cyclic esters of hydroxysulfonic acids, which are formed in the process of sulfonation of α -olefins with sulfur trioxide gas. More stable sultones may be present in the final product — an anionic surfactant — sodium α -olefin sulfonate (AOC-Na). AOC-Na is widely used in the production of household chemicals and cosmetic products, including liquid dishwashing detergents. Sultones are strong skin sensitizers, their level in AOC-Na should be strictly controlled and not exceed 5 ppm. Operational and strict control of the sultone content upon AOC-Na production allows timely adjustment at the stage of hydrolysis, which leads to a more complete disclosure of the sultone cycle with the formation of the corresponding olefin sulfonates and hydroxyalkanesulfonates. We propose a method for determining δ -hexadecansultone in liquid dishwashing detergents and sodium α -olefinsulfonates obtained on the basis of α -olefins of $C_{14} - C_{16}$ fractions using GC/MS, which provides shortening of sample preparation and keeps the

sensitivity with a detection limit of 0.02 mg/kg. The effect of various weakly polar and non-polar organic solvents used for Sultone extraction from AOC-Na and liquid detergent on liquid extraction based on the dispersion of the extractant in an alcohol/water phase is studied. When selecting the solvent we have shown that the use of diethyl ether provided the best extraction of the analyte. Determination of the analyte extraction recovery was performed using the reaction of hydrolysis of the extracted mixture. We specified the operating mode of the device which provided complete separation of the components of the analyzed compounds including the samples of liquid detergent for dishes being a multicomponent mixture of complex composition.

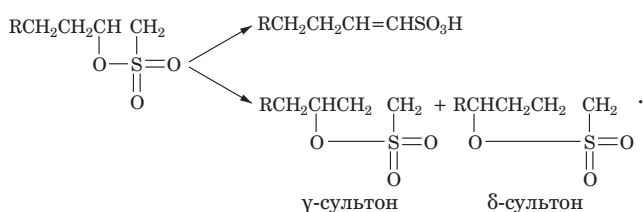
Keywords: surfactants; gas chromatography; GC/MS; mass spectrometry; household chemicals; sultones.

Введение

При производстве жидких моющих средств (ЖМС) для посуды широкое применение как анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) нашли продукты, полученные на основе α -олефинов фракций $C_{14} - C_{16}$. При непрерывном сульфировании α -олефинов газообразным триоксидом серы с последующей нейтрализацией на стадиях гидролиза и отбелики получают α -олефинсульфонат натрия (АОС-На), обладающий хорошими пенообразующей и моющей способностями даже в холодной воде. Альфа-олефинсульфонаты представляют собой не индивидуальный продукт, а смесь алкенсульфонатов (около 60 – 65 %) и гидроксиалкансульфонатов (около 30 – 40 %) [1]. В процессе сульфирования на первой стадии происходит согласованное циклоприсоединение SO_3 к алкеновой двойной связи, что приводит к образованию промежуточного β -сультона:



Полученный β -сультон стабилизируется элиминированием протона с образованием 1-алкенсульфоновой кислоты либо подвергается перегруппировке до более устойчивого γ -сультона или δ -сультона:



Получаемый продукт — α -олефинсульфоновая кислота — представляет собой эквимольную смесь алкенсульфоновой кислоты и сультонов. На стадии гидролиза происходит превращение сультонов в смесь гидроксиалкансульфоната и алкенсульфоната натрия. Однако более стабильный δ -сультон в некоторых количествах остается в конечном продукте и в последующем переходит в состав моющих средств. Сультоны являются

сильными кожными сенсibilizаторами, их содержание в АОС-На, которое необходимо строго контролировать, не должно превышать 5 ppm [2]. Ранее считалось, что сенсibilizаторами поверхности кожи человека являются лишь хлорсультоны и ненасыщенные сультоны. Проведенные исследования показали, что и насыщенный δ -сультон действует как электрофил через реакцию S_N2 с кольцевым открытием, атакуя нуклеофилы. Таким образом, в процессе сенсibilизации белок может быть модифицирован путем присоединения сульфоалкильной группы [3].

При производстве АОС-На оперативный контроль содержания сультонов позволяет своевременно вносить корректировки на стадии гидролиза, что приводит к более полному раскрытию сультонового цикла с образованием соответствующих олефинсульфонатов (атака гидроксидного аниона на атом водорода) и гидроксиалкансульфонатов (атака гидроксидного аниона на атом углерода). При этом на производстве огромную роль играет время, необходимое для проведения анализа, что в свою очередь влияет на производительность предприятия.

Первые исследования по разработке методов определения сультонов в АПАВ датированы 70 – 80-ми годами прошлого столетия. Основное внимание было направлено на определение хлорсультонов и ненасыщенных сультонов, образующихся при отбеливании гипохлоритом в этоксильрованных алкилсульфатах.

В статье [4] описан способ определения насыщенных и ненасыщенных 1,3- и насыщенных 1,4-сультонов в алкилэтоксисульфатах (АЭС) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако этот метод требует выделения сультонов из АПАВ ионообменной обработкой и последующего концентрирования с применением тонкослойной хроматографии (ТСХ). Идентификацию сультонов проводят по времени их удерживания согласно справочным данным. Адекватный отклик получают при содержании сультонов 5 мкг, что соответствует 0,1 ppm в 50 г образца АЭС.

Существует метод [5] определения ненасыщенных 1,3-сультонов в АЭС с введением в качестве внутреннего стандарта известного коли-

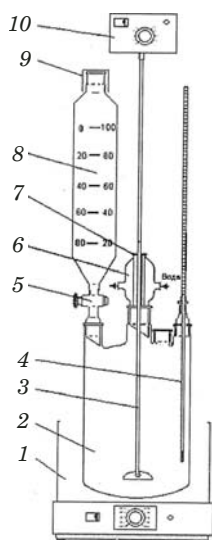


Рис. 1. Устройство (контактор) для сульфирования: 1 — колбонагреватель; 2 — колба для сульфирования; 3 — мешалка; 4 — термометр; 5 — тефлоновый кран; 6 — насадка с водяным охлаждением; 7 — муфта из тефлона; 8 — воронка для подачи олеума; 9 — стеклянный стаканчик; 10 — перемешивающее устройство

Fig. 1. Device (contactor) for sulfonation: 1 — heating mantle; 2 — flask for sulfonation; 3 — mixer; 4 — thermometer; 5 — Teflon tap; 6 — nozzle with water cooling; 7 — Teflon coupling; 8 — funnel for feeding oleum; 9 — glass cup; 10 — mixing device

чества ^{13}C -меченого сультона. Внутренний стандарт сультона синтезирован по методу [6]. Смесь АПАВ экстрагируют петролевым эфиром, полученный экстракт дегидрогалогенируют и концентрируют с помощью двухступенчатой ТСХ. Анализ проводят методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) с переводом компонентов в триметилсилильные производные. В качестве силилирующего агента используют *N,O*-бис(триметилсилил)трифтороацетамид (БСТФА). Недостатком метода является сложная пробоподготовка. Кроме того, при наличии примесей в образцах на хроматограмме наблюдаются посторонние пики с характеристиками разделения, идентичными внутреннему стандарту, что обуславливает необходимость дополнительных операций по разделению.

Метод определения [7] ненасыщенных 1,3-сультонов в АОС-На также требует концентрирования экстракта с помощью ВЭЖХ для последующего анализа методом ГХ/МС с ионизацией по отрицательным ионам или ГХ с пламенно-ионизационным детектором.

Газохроматографический метод определения тетрадекан-1,4-сультона (C_{14} δ -сультон) и комбинации 2-хлортетрадекан-1,3-сультона (C_{14} 2-хлор- γ -сультон) и 1-тетрадецен-1,3-сультона (C_{14} -ненасыщенный γ -сультон) в нейтральных маслах, выделенных из олефинсульфоната, требует предварительного фракционирования с применением колоночной хроматографии на силикагеле [8]. Образцы нейтрального масла разбавляют в гексане и вводят непосредственно в газовый хроматограф. Количественные данные получают путем сравнения с известными количествами соответствующих сультонов.

Вышеперечисленные методы зарубежных авторов затрудняют оперативность контроля на производстве, что связано со сложной пробопод-

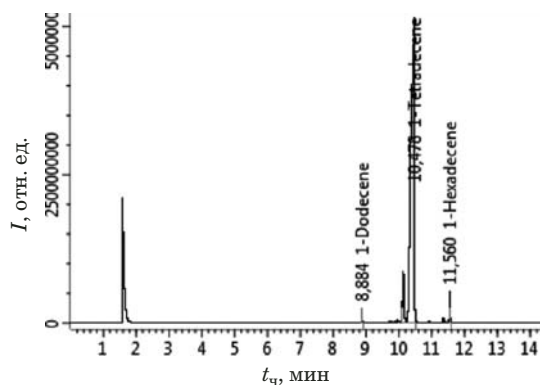


Рис. 2. Хроматограмма образца α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} производства компании Shell в диэтиловом эфире

Fig. 2. Chromatogram of α -olefins of C_{14} – C_{16} fractions (the sample of Shell production) in diethyl ether

готовкой и необходимостью использования ряда дорогостоящих хроматографов.

Интерес представляла разработка и опробование метода ГХ/МС для определения δ -гексакансультонов в жидких моющих средствах для посуды и α -олефинсульфонатах натрия, полученных на основе α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} , позволяющего сократить время пробоподготовки и, не теряя чувствительности, получить результаты с пределом обнаружения 0,2 мг/кг.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. На установке (рис. 1) воспроизведен технологический процесс сульфирования, в результате которого образуются АОС-На из α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} производства компании Shell и олеума по ТУ 6-09-3881 производства «Реахим».

Для идентификации пиков производных соединений, образующихся в процессе сульфирования, провели анализ исходного сырья и реакционной массы на стадии сульфирования до нейтрализации (рис. 2).

Диэтиловый эфир в качестве экстрагента и этиловый спирт (ректификат) в качестве растворителя применяли без дополнительной очистки.

Использовали коммерческие образцы АОС-На с массовой долей активного вещества 37–40 % и образцы, полученные в лабораторных условиях; дегидрирующий агент сульфат натрия (хч) производства «Реахим».

Внутренние стандарты сультонов являются коммерчески недоступными, что обуславливает необходимость их синтеза или выделения из АОС-На для проведения количественных расчетов. Существует ряд способов синтеза и извлечения сультонов с применением ТСХ. Однако для масс-спектрометрического определения в каче-

стве внутреннего стандарта может быть использовано другое вещество, если оно отвечает некоторым требованиям: оно должно быть чистым, не реагировать с растворителем и другими компонентами смеси и отсутствовать первоначально в анализируемом образце. На таком подходе основано широкое применение соединений, меченных изотопами D, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O и т.д., особенно при анализе объектов окружающей среды [9].

Была изучена возможность использования в качестве внутреннего стандарта бутилацетата. При этом учитывали необходимость отсутствия перекрывания пиков стандарта и эфирорастворимых фракций АОС-На (несульфированные α -олефины и такие побочные продукты, как жирные спирты). Предварительно провели градуировку внутреннего стандарта.

В качестве объектов анализа были выбраны жидкие моющие средства для посуды различных производителей, содержащие в своем составе в качестве АПАВ АОС-На. Образцы были приобретены в розничной торговой сети г. Казани.

Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Кристалл 5000» (ЗАО «Хроматэк») с масс-спектрометрическим детектором и электронной ионизацией и капиллярной колонки CR-5ms 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, с внутренним слоем 5 %-фенил-95 %-полисилфениленсилоксан, толщина пленки — 0,25 мкм. Для дистилляции применяли вакуумную установку. Идентификацию пиков проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST'17.

Подготовка образца. 30 г АОС-На (содержание активного вещества — 37 – 40 %) разбавляли смесью 30 мл этанола и 70 мл воды. Сультоны из полученной смеси трехкратно экстрагировали в делительной воронке порциями диэтилового эфира по 50 мл. Полученный экстракт дважды промывали водой (по 20 мл) и дегидратировали безводным сульфатом натрия. Экстракт фильтровали через беззольный фильтр и концентрировали в вакууме при температуре 30 °С до объема 1 мл.

Процедуру подготовки образца АОС-На применяли и к образцам ЖМС для посуды.

ГХ/МС анализ. К концентрату экстракта добавляли 0,1 мкл бутилацетата в качестве внутреннего стандарта. Содержание δ -гексадекансультона в АОС-На рассчитывали по внутреннему стандарту:

$$M = RF \frac{SM_{is}}{S_{is}},$$

где M — количество определяемого соединения в пробе; S — площадь пика определяемого соединения; RF — фактор отклика (response factor); M_{is} — количество введенного внутреннего стандарта; S_{is} — площадь пика внутреннего стандарта.

Режим работы прибора: термостат колонки 40 °С, 3 мин, 20 °С/мин, 250 °С, 0 мин. Температура испарителя — 250 °С; температура источника ионов — 200 °С; температура переходной линии — 250 °С; деление потока — 1:10; расход сбросной — 120 мл/мин, 1 мин, 10 мл/мин; поток газа (гелий) — 1,2 мл/мин; объем вводимой пробы — 1 мкл.

Обсуждение результатов

Определение сультонов в ЖМС для посуды, содержащих в своем составе АОС-На, и самого АПАВ является сложной аналитической задачей. Многокомпонентный состав матрицы затрудняет извлечение аналита. Применение метода ГХ/МС позволяет провести покомпонентный анализ сложной смеси, основываясь на времени удерживания, а также идентифицировать каждый компонент.

В настоящей работе изучено влияние на жидкостную экстракцию, основанную на диспергировании экстрагента в фазе спирт/вода, различных слабополярных и неполярных органических растворителей. В ходе подбора растворителя установлено, что наиболее полно аналит извлекается диэтиловым эфиром. Использование в случае данной анализируемой матрицы гексана и петролейного эфира, широко применяемых для выделения сультонов, не дало положительного результата. В процессе экстрагирования наблюдали сильное возрастание вязкости и отсутствие

Результаты расчета полноты извлечения аналита

Extraction recovery of AOS-Na

Образец АОС-На	Изменение оптической плотности экстракта при 440 нм	Содержание свободной щелочи (NaOH)	Процесс гидролиза
До экстракции	—	0,04 %	Содержание свободной щелочи перед гидролизом после добавления NaOH для поддержания pH — 0,15 %.
После 1-кратной экстракции	0,098	0,04 %	Содержание свободной щелочи после гидролиза — 0,14 %.
После 2-кратной экстракции	0,077	0,04 %	Вступившее в реакцию количество NaOH — 0,01 %
После 3-кратной экстракции	0,007	0,04 %	

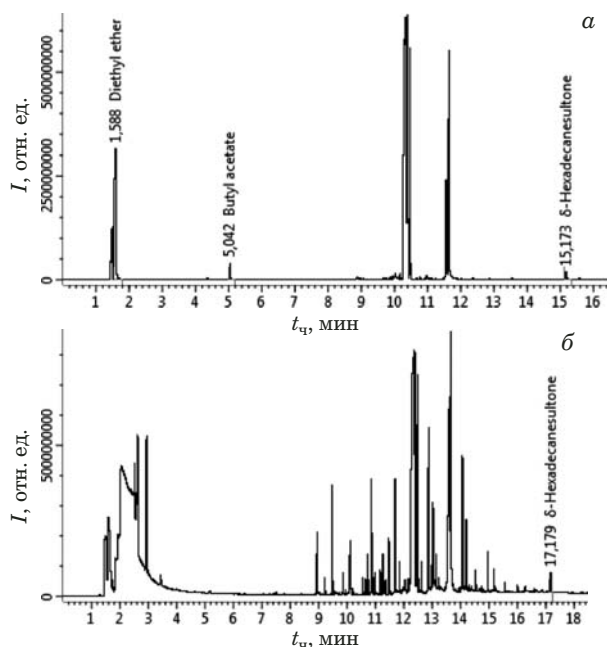


Рис. 3. Хромотограммы образцов АОС-На (а) и ЖМС для посуды (б)

Fig. 3. Chromatograms of AOS-Na (a) and liquid dishwashing detergent (b)

разделения фаз. Контроль полноты извлечения аналита проводили с помощью реакции гидролиза проэкстрагированной смеси — превращения сультон в смесь гидроксиалкансульфоната и алкенсульфоната натрия. Предварительно титрованием определяли содержание свободной щелочи (NaOH), затем вносили расчетное количество NaOH для предотвращения отклонения pH во время гидролиза и повторно определяли содержание свободной щелочи. Гидролиз проводили в герметичном сосуде в течение 1 ч при температуре 150 °С при постоянном перемешивании. По содержанию свободной щелочи после гидролиза определяли количество NaOH, вступившее в реакцию, которое соответствует количеству гидролизованного вещества (сультон). Результаты примерного расчета полноты извлечения аналита представлены в таблице.

Сультон в ЖМС для посуды содержится на уровне концентраций порядка мкг/л, поэтому для увеличения чувствительности анализа необходимо их предварительно концентрировать. Во избежание термической деструкции концентрирование необходимо проводить при низких температурах под вакуумом.

При подборе внутреннего стандарта учитывали необходимое условие отсутствия перекрывающихся пиков стандарта и компонентов анализируемой смеси. Фактор отклика рассчитан по формуле и равен 0,95, что удовлетворяет требо-

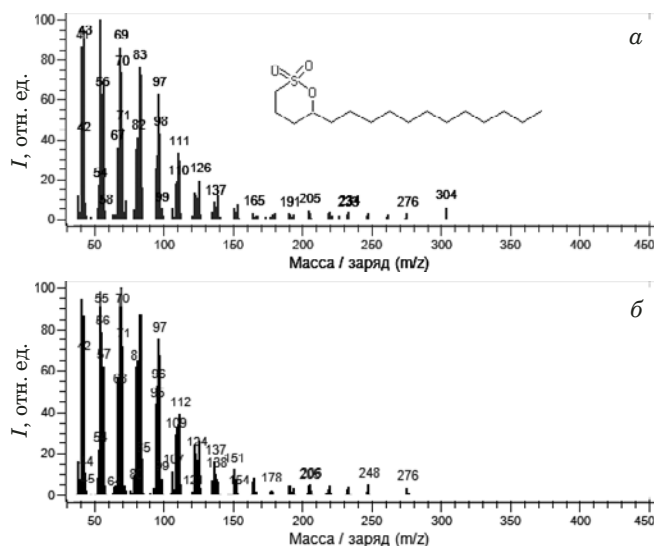


Рис. 4. Библиотечный (а) и полученный (б) масс-спектры δ-гексадекансультон

Fig. 4. Mass spectra of δ-hexadecanesultone: a — data of Mass Spectrum Library (NIST); b — experimental results

ванию близости фактора отклика к единице для получения достоверных результатов:

$$RF = \frac{S_{is} M_x}{S_x M_{is}},$$

где RF — фактор отклика (response factor); M — количество соединения в стандартном растворе; S — интенсивность сигнала соединения, индекс «is» относится к внутреннему стандарту, а индекс x — к определяемому соединению.

Найдены условия хроматографирования, при которых происходит полное разделение компонентов анализируемых соединений, в том числе образцов ЖМС для посуды, представляющих собой многокомпонентную смесь сложного состава (рис. 3, 4).

Заключение

Таким образом, предложенный способ позволяет сократить время подготовки и получить приемлемые результаты, что, несомненно, является более эффективным подходом для производственных условий. Оперативность контроля дает возможность своевременно вносить корректировки в технологический процесс, что, в свою очередь, позволит выпускать продукцию соответствующего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мубаракова Л. Р., Будников Г. К. Хроматографические методы в анализе продуктов бытовой химии и косметических средств на содержание ПАВ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 5 – 13.

2. **Ланге К. Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.
3. **Lepoittevin J.-P., Basketter D. A., Goossens A., Karlberg A.-T.** Allergic contact dermatitis: the molecular basis. — Berlin: Springer Science and Business Media, 1998. P. 186.
4. **Macmillan W. D., Wright H. V.** Determination of sultones in anionic surfactants / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977. Vol. 54. N 4. P. 163 – 166.
5. **Connor D. S., Kowollik H.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Alkylethoxy Sulfates / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1976. Vol. 53. N 5. P. 182 – 185.
6. **Connor D. C., Ritz H. L., Ampulski R. S., et al.** Identification of certain sultones as the sensitizers in an Alkyl Ethoxy Sulfate / *J. Lipid Sci. Technol.* 1975. Vol. 77. N 1. P. 25 – 29.
7. **Matsutani S., Tsuchikane H., Sugiyama T., Nagai T.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Anionic surfactants by gas chromatography — mass spectrometry / *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* 1986. Vol. 35. N 2. P. 80 – 84.
8. **Callahan J., Gildenberg L., Omelczenco N.** Gas chromatographic analysis for long chain sultones in olefin sulfonates / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977. Vol. 54. N 9. P. 343 – 346.
9. **Лебедев А. Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с.
- for the presence of surface active substances / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 5. P. 5 – 13 [in Russian].
2. **Lange K. R.** Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. — St. Petersburg: Professiya, 2004. — 240 p. [in Russian].
3. **Lepoittevin J.-P., Basketter D. A., Goossens A., Karlberg A.-T.** Allergic contact dermatitis: the molecular basis. — Berlin: Springer Science and Business Media, 1998. P. 186.
4. **Macmillan W. D., Wright H. V.** Determination of sultones in anionic surfactants / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977. Vol. 54. N 4. P. 163 – 166.
5. **Connor D. S., Kowollik H.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Alkylethoxy Sulfates / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1976. Vol. 53. N 5. P. 182 – 185.
6. **Connor D. C., Ritz H. L., Ampulski R. S., et al.** Identification of certain sultones as the sensitizers in an Alkyl Ethoxy Sulfate / *J. Lipid Sci. Technol.* 1975. Vol. 77. N 1. P. 25 – 29.
7. **Matsutani S., Tsuchikane H., Sugiyama T., Nagai T.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Anionic surfactants by gas chromatography — mass spectrometry / *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* 1986. Vol. 35. N 2. P. 80 – 84.
8. **Callahan J., Gildenberg L., Omelczenco N.** Gas chromatographic analysis for long chain sultones in olefin sulfonates / *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977. Vol. 54. N 9. P. 343 – 346.
9. **Lebedev A. T.** Mass spectrometry in organic chemistry. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2003. — 493 p. [in Russian].

REFERENCES