

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-5-13

УДК (UDC) 543.062

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ ПРОДУКТОВ БЫТОВОЙ ХИМИИ И КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ ПАВ

© **Лилия Ринатовна Мубаракова<sup>1,2</sup>, Герман Константинович Будников<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия; e-mail: Herman.Budnikov@kpfu.ru<sup>2</sup> АО «Нэфис Косметикс», г. Казань, Россия; e-mail: mubarakova.1990@mail.ru*Статья поступила 2 октября 2017 г.*

Рассмотрена классификация ПАВ, входящих в состав моющих средств, по диссоциации функциональной заряженной группы в водной среде. ПАВ представляют собой многокомпонентные смеси сложного состава, состоящие из гомологов ПАВ и примесей исходных веществ. Покомпонентный анализ этого вида сырья, являющийся трудоемкой аналитической задачей, проводят в основном с применением методов хроматографии. В зависимости от строения и специфики аналита применяют газовую (ГХ) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), часто в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС, ВЭЖХ/МС), а также тонкослойную хроматографию (ТСХ). В статье приведен обзор исследований в данной области за последние 10 лет. Наиболее распространенным методом исследования ПАВ является ВЭЖХ. Этот метод позволяет идентифицировать и определять нелетучие аналиты как с малой, так и с большой молекулярной массой, при этом в большинстве случаев нет необходимости в предварительной дериватизации. При использовании метода ГХ необходим перевод аналита в летучие соединения, что значительно усложняет этап пробоподготовки. Однако этот метод дает возможность получить полное разделение гомологов и изомеров многих ПАВ. В сочетании с МС возможно получение конкретных структурных фрагментов молекул ПАВ. Метод ТСХ в основном используют для групповой идентификации ПАВ. Рассмотренные исследования были направлены на разработку новых и модификацию существующих методик; поиск оптимальных условий хроматографирования, дериватирующих агентов, разделительных колонок и т.д.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества; газовая хроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография; хромато-масс-спектрометрия; бытовая химия; косметическая продукция.

## CHROMATOGRAPHIC METHODS IN ANALYSIS OF HOUSEHOLD CHEMICALS AND COSMETICS FOR THE PRESENCE OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

© **Liliya R. Mubarakova<sup>1,2</sup>, German K. Budnikov<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Kazan Federal University, Kazan, Russia; e-mail: Herman. Budnikov@kpfu.ru<sup>2</sup> JSC "Nefis Cosmetics", Kazan, Russia; e-mail: mubarakova.1990@mail.ru*Submitted October 2, 2017.*

Classification of the surfactants being a part of detergents by dissociation of their functional charged group in an aqueous medium is considered. Surfactants are complex multicomponent mixtures consisting of homologues of surfactants and impurities of starting materials. An exploratory analysis of this type of raw material, which is a laborious analytical task, is carried out mainly by chromatographic methods. Gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography in combination with mass spectrometry (GC-MS), high performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry (HPLC-MS) and thin layer chromatography (TLC) are used depending on the structure and specificity of the analyte. A review of the research data in this field over the past 10 years is presented. HPLC is the most common method for studying surfactants. This method allows quantitative and qualitative determination of non-volatile analytes with both small and large molecular weights without preliminary derivatization. When using the GC method, the analyte must be converted to volatile compounds, which considerably complicates the stage of sample prepara-

tion. However, this method makes it possible to obtain a complete separation of the homologs and isomers of many surfactants. In combination with MS, it is possible to obtain specific structural fragments of the surfactant molecules. TLC method is widely used for qualitative determination and separation of surfactants. This method is mainly used for group identification of surfactants. The studies thus considered were aimed at developing new and modifying existing methods; search for optimal chromatographic conditions, derivatizing agents, separation columns, etc.

**Keywords:** surfactants; gas chromatography; high performance liquid chromatography; mass-spectrometry; household chemicals; cosmetic products..

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к основным сырьевым материалам в производстве продуктов бытовой химии и косметических средств. Помимо этого, ПАВ входят в состав вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пласта, их широко используют в качестве диспергаторов минералов, антистатиков, ингибиторов коррозии, стабилизаторов эмульсий и пен и т.д. Общий объем производства ПАВ в мире достиг 20 млн т в год [1] и имеет тенденцию к увеличению. Широкое применение ПАВ объясняется большим разнообразием химического строения, характеризующего их амфифильные свойства. Молекулы ПАВ состоят из гидрофильной полярной главной группы (заряженной или незаряженной) и гидрофобного неполярного углеводородного хвоста, в связи с чем могут растворяться в полярных и неполярных жидкостях, обладают способностью формировать мицеллы, адсорбироваться на границах раздела фаз и уменьшать поверхностное натяжение.

### Классификация ПАВ, используемых при производстве товаров бытовой химии и косметических средств

Классификация ПАВ основана на физических свойствах молекул или заряженности функциональных групп. Наиболее часто ПАВ квалифицируют по характеру их диссоциации в водной среде (неионные, анионные, катионные, амфотерные), а также по способности к ассоциации в объеме жидкой фазы (истинно растворимые и коллоидные) и по молекулярной массе (низкомолекулярные с  $MM < 400$ , высокомолекулярные с  $MM \approx 2000 - 20\ 000$ ).

*Анионные, или анионоактивные, ПАВ* (АПАВ) при растворении в воде образуют отрицательно заряженные ионы с длинной углеводородной цепочкой (органические анионы) и обычный катион. АПАВ являются активными ингредиентами пенообразующих средств, которые обеспечивают высокое пенообразование даже в жесткой воде.

Для производства АПАВ наиболее часто используют следующее сырье, образующее гидрофобную часть:

длинноцепочечные спирты (линейные и разветвленные);

линейные олефины с концевым или внутренним положением двойной связи и разветвленные олефины;

алкилбензолы, алкилнафталины и другие алкилированные ароматические соединения;

линейные парафины;

жирные кислоты и их производные (метилвые эфиры, глицериды, алканоламиды);

этоксилаты спиртов и алкилфенолов.

Для получения конечной амфифильной структуры применяют сульфидирующие/сульфатирующие, фосфорилирующие реагенты, этиленоксид, малеиновый ангидрид, монохлоруксусную кислоту, щелочь, триэтанолламин и многие другие вещества [2].

В производстве продуктов бытовой химии и косметических средств одной из наиболее распространенных групп синтетических АПАВ являются соли сложных эфиров серной кислоты — алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты. Алкилсульфаты ( $C_nH_{2n+1}OSO_3N$ ) получают сульфатированием насыщенных или ненасыщенных первичных высших спиртов с последующей нейтрализацией щелочью или триэтанолламином. Сульфатирование заключается во взаимодействии (этерификация) первичного спирта с серной или хлорсульфоновой кислотой, олеумом или серным ангидридом, в результате чего происходит присоединение к спирту группы  $-SO_3H$ . Эти ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, пенообразующей и диспергирующей способностью. Алкилсульфаты применяют в косметике как активные диспергаторы, солюбилизаторы, смачиватели, флотореагенты, они также входят в состав средств для очистки и травления твердых поверхностей как смачиватели, гидротропы и синергетики. Однако такие ПАВ проявляют низкую устойчивость в жесткой воде, вызывают раздражение кожи и умеренно токсичны. В косметических рецептурах пенообразующих средств чаще всего из группы алкилсульфатов используют лаурилсульфат натрия и лаурилсульфат триэтанолламина.

Введение в молекулу алкилсульфата этокси группы ( $-CH_2-CH_2O-$ ) приводит к достижению более мягкого дерматологического воздействия. Такие ПАВ называют сульфэтоксилатами. Общая формула сульфэтоксилатов —

$[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]\text{SO}_3\text{Na}$ , где R — углеводородный радикал, а  $n = 2 - 4$ . Их моющая способность, растворимость и пенообразование в меньшей степени зависят от жесткости воды. Получают их сульфатированием алкилполиэтиленгликолевых эфиров с последующей нейтрализацией щелочью [3]. Наиболее широко применяется оксиэтилированный лаурилсульфат натрия (лаурилэтоксисульфат натрия), реже — оксиэтилированные лаурилсульфаты магния и аммония.

Следующая большая группа крупнотоннажных АПАВ — алкилбензолсульфонаты и другие алкиларилсульфонаты. Эти ПАВ получают в две стадии — алкилирование ароматического углеводорода и сульфирование [4, 5]. В молекуле сульфонов —  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}^+$  — атом серы присоединяется к атому углерода алкильного радикала. Это придает сульфонатам более высокую стойкость к гидролизу. Линейные алкилбензолсульфонаты предпочтительней, чем разветвленные, что связано с их лучшей биоразлагаемостью. Алкиларилсульфонаты в зависимости от своей структуры используются как солибилизаторы, смачиватели и эффективные диспергаторы. Одним из их основных недостатков является недостаточная устойчивость в жесткой воде.

В качестве АПАВ широко применяют продукты, полученные с использованием  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ . Альфа-олефинсульфонаты представляют собой не индивидуальный продукт, а смесь алкенсульфонатов (около 60 – 65 %) и гидроксисульфонов (около 30 – 40 %). Олефинсульфонаты получают в четыре стадии: сульфирование олефинов, выдерживание сульфомассы, нейтрализация щелочью и гидролиз [4]. Сдерживающим фактором широкого промышленного производства ПАВ данного вида является цветность готового продукта, вынуждающая вводить стадию отбеливания или очистки. Альфа-олефины обладают хорошей пенообразующей способностью, не столь чувствительны к жесткости воды. Они входят в состав жидкого мыла, пен для ванн, чистящих средств различного назначения.

Следующий вид АПАВ — ацилизетионаты с общей формулой  $\text{RCOONH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  — получают прямой конденсацией изетионата натрия с жирными кислотами или хлорангидридами кислот. Ацилизетионаты устойчивы в жесткой воде, мягко воздействуют на кожу, образуют высокую пену и хорошо биоразлагаемы. Эти АПАВ вводят в кусковые мыла как диспергаторы кальциевого мыла [6].

В производстве косметической продукции широко применяют сульфосукцинаты — сложные моно- и диэфиры сульфоянтарной кислоты. Промышленно важные сульфосукцинаты получают из жирных кислот, алканоламидов жирных

кислот, а также этоксилатов алкилфенолов или жирных и низших спиртов, таких как бутиловый, гексилловый и 2-этилгексилловый [7].

Существует еще одно технологическое направление развития химии ПАВ — это модификация натуральных масел, например, кокосового, оливкового или касторового. Методом сульфатирования натурального масла с последующей нейтрализацией получают смесь жирных кислот, в структуре которых гидроксильная группа заменена на сульфогруппу (сульфатированное касторовое масло).

Еще одна группа мягких АПАВ — криптоанионные полиэтоксикарбоксилаты  $\text{R}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$  — обладают хорошими солибилизирующими способностями, особенно в отношении растительных и эфирных масел. Полиалкокарбоксилаты совместимы с катионными ингредиентами. Такие АПАВ применяют в гелях и молочке для снятия макияжа.

*Катионные, или катионоактивные, ПАВ* (КПАВ) при растворении в воде образуют положительно заряженные ионы (органические катионы) и низкомолекулярный анион. Катионные ПАВ значительно реже используют в производстве косметических средств из-за жесткого воздействия на кожу, в основном они входят в состав ополаскивателей, кондиционеров, бальзамов для волос и средств для укладки. Многие КПАВ используют как ингибиторы коррозии, диспергаторы минеральных суспензий, флотореагенты.

КПАВ получают на основе аминов и четвертичных аммониевых оснований. По типу полярной группы КПАВ делят на алкиламины, этоксилаты аминов, алкилимидазолины и четвертичные аммониевые соединения. Почти 90 % всех катионных ПАВ представляют собой четвертичные аммониевые основания [2]. Их получают метилированием первичных или вторичных жирных аминов. Все четвертичные аммониевые соединения проявляют биоцидные и фунгицидные свойства, в особенности по отношению к грамположительным бактериям [8]. К данной группе ПАВ относятся цетилтриметиламмоний хлорид, дицетилдиметиламмоний хлорид. Аминоксиды составляют группу ПАВ, классифицируемых либо как катионные, либо как бетаины, в зависимости от pH среды. Промышленно важными представителями группы являются стеарил-, лаурил-, кокоамидодиметиламинооксиды. Эти ПАВ проявляют мягкость по отношению к коже и широко используются в качестве детергентов в средствах для мытья посуды, шампунях и мылах. Аминоксиды гигроскопичны, не склонны выступать в роли окислителей и устойчивы в смесях с другими ПАВ [9].

В состав кондиционирующих шампуней, кондиционеров, бальзамов и лаков для волос входят катионные полимеры, которые получили общее название «поликвартениумы». Данные соединения содержат функциональную группу  $-N^+R_4$ , где R — углеводородный радикал. Поликвартениумы уменьшают статическое электричество, облегчают расчесывание волос, придают им объем за счет образующейся полимерной пленки [3].

*Неионогенные, или неионные, ПАВ* (НПАВ) содержат оксиэтильную или оксипропильную группу. При растворении неионных ПАВ в воде не происходит образования ионов. В зависимости от выбранной основы для получения эфиров НПАВ разделяют по строению:

- оксиэтилированные спирты;
- оксиэтилированные жирные кислоты;
- оксиэтилированные масла;
- оксиэтилированные алкилфенолы;
- оксиэтилированные амиды;
- оксиэтилированные сорбитаны;
- оксиэтилированные алкиламины;
- сополимеры этиленоксида и пропиленоксида (полимерные ПАВ);

полигидроксисоединения — эфиры гликоля, глицерина, гликозидов и полигликозидов, сахарозы [3].

НПАВ обладают слабым раздражающим действием на кожу и широко применяются в составе косметических средств в качестве смачивателей, диспергаторов, солюбилизаторов. Доля НПАВ в общем объеме производства ПАВ составляет 20 %. Оксиэтилированные спирты используют как компоненты моющих и чистящих средств для низкотемпературной стирки, смачиватели, диспергаторы и солюбилизаторы липофильных веществ.

Сложные эфиры жирных кислот и глицерина (например, моно- и диглицериды насыщенных жирных кислот  $C_{12} - C_{18}$ , олеиновой и линолевой кислот) широко применяются в косметике как добавки, придающие перламутровый оттенок, и стабилизаторы пены, а в пищевой промышленности — как пищевые эмульгаторы и загустители.

Алкилоламиды входят в состав моющих и чистящих средств, шампуней, средств для ванн и душа в качестве загустителей, стабилизаторов пены, также они улучшают совместимость АПАВ с кожей. Однако в последнее время использование диэтаноламидов в производстве косметико-гигиенических средств снизилось, что связано с их предполагаемой ролью в образовании канцерогенных нитрозоаминов, особенно в присутствии выделяющих формальдегид консервантов.

Существует ряд НПАВ, классифицируемых как псевдокатионные неионогенные ПАВ, по-

скольку в определенных условиях данные соединения частично находятся в катионной форме. Представителями этого класса являются N-оксиды длинноцепочечных третичных аминов, оксиды третичных фосфиноксидов, алкилметилсульфоксиды и алкилгидроксиэтилсульфоксиды, длинноцепочечные имидазолины.

Аминоксиды применяют при производстве моющих средств как пенообразователи, стабилизаторы пены и загустители. Алкилимидазолины известны как эмульгаторы, антистатика, ингибиторы коррозии.

*Амфотерные поверхностно-активные вещества* (АмфПАВ) содержат функциональные группы, способные нести и отрицательный, и положительный заряд. Преобладание тех или иных свойств зависит от pH среды. АмфПАВ обладают очень мягким дерматологическим воздействием, они нивелируют недостатки анионных ПАВ и пригодны для мытья даже самых маленьких детей. Кроме того, они могут работать в очистителях щелочного характера, служить пенообразователями, эмульгаторами и антистатиками. Сами по себе амфотерные соединения подразделяются на амфолиты и бетаины. В структуре амфолитов, например, аминокислот, присутствует как минимум один кислый протон. В отличие от амфолитов, бетаины не имеют подвижного протона и являются истинно амфотерными, превращаясь в КПАВ в сильнокислой среде. Амфолиты получают взаимодействием жирных аминов с хлоруксусной кислотой либо аминов с акриловой кислотой. Однако амфолиты не получили широкого применения. Бетаины, проявляющие устойчивость к жесткой воде, низкую токсичность, мягкость по отношению к коже, хорошие пенообразующие и моющие свойства, используют в производстве средств личной гигиены.

Сырьем для производства ПАВ служат фракции нефти, природные масла и жиры, поэтому ПАВ представляют собой сложные по составу многокомпонентные смеси, состоящие из гомологов ПАВ и примесей исходных веществ. Покомпонентный анализ этого вида сырья является трудоемкой аналитической задачей. Для ее решения используют различные методы: титриметрию, спектрофотометрию, капиллярный электрофорез, хроматографию, электрохимические методы. На сегодняшний день основными методами анализа ПАВ при производстве товаров бытовой химии и косметических средств являются двухфазное и потенциометрическое титрование, гравиметрия и спектрофотометрия. Применение этих методов объясняется их простотой, дешевизной и возможностью в ряде случаев определить класс ПАВ. Однако эти методы имеют следующие недостатки: неселективность по отноше-



нию к отдельным представителям ПАВ, неточность определения в связи с присутствием различных мешающих веществ, отсутствие возможности оценить гомологическое распределение в сырье ПАВ. Таким образом, при помощи этих методов невозможно провести индивидуальную идентификацию ПАВ в сырье и готовой продукции. Для разделения и идентификации каждого отдельного компонента в смеси ПАВ и в готовой продукции предпочтительными являются хроматографические методы — газовая хроматография (ГХ) или высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в сочетании с различными типами детектирования.

### Высокоэффективная жидкостная хроматография

В настоящее время наиболее широко используемым методом для разделения и анализа ПАВ и продукции на их основе является ВЭЖХ. Метод позволяет идентифицировать и определить нелетучие аналиты как с малой, так и с большой молекулярной массой, при этом в большинстве случаев нет необходимости проводить предварительную дериватизацию. Для хроматографических разделений ПАВ и продуктов их распада часто используют обращенно-фазовые колонки RP-18 [10, 11] и RP-8 [12, 13]. В целях разделения ряда различных ПАВ авторы статьи [14] рекомендуют использовать колонку Acclaim® (Dionex Corp., США). Эта колонка является высокоселективной, позволяет проводить разделение КПАВ, НПАВ и АПАВ при одном определении и обеспечивает получение пиков хорошей формы, особенно для КПАВ. Авторы также добились улучшенного разделения этоксилированных ПАВ. Данная колонка применима для определения ПАВ в моющих средствах, кондиционерах для белья, шампунях и жидкостях для полоскания рта. Авторы статьи [15] установили, что использование тройных подвижных фаз ацетонитрил/метанол/вода позволяет существенно повысить эффективность разделения компонентов алкилэтоксисульфата натрия по сравнению с применением бинарных подвижных фаз ацетонитрил/вода и метанол/вода. В работе использовали колонки диаметром 4,6 мм, заполненные сорбентами Reduced Activity C18 и Spheri-5 Cyano (CN) с размером частиц 5 мкм. Для анализа был выбран метод обращенно-фазовой ВЭЖХ с добавлением в подвижную фазу перхлората натрия и фосфорной кислоты до значения pH 2,5. Авторы пришли к выводу, что использование колонки с сорбентом C18 обеспечивает наилучшее разделение компонентов сырья. Эта методика позволяет также определить природу исходного сырья по

выходу пика C13, который отсутствует в случае ПАВ, полученного из природного материала. В статье [16] предлагается использовать для определения АПАВ в моющих средствах сочетание методов ТСХ, ВЭЖХ и твердофазной экстракции. Авторами показано, что применение трехкомпонентных подвижных фаз состава ацетонитрил/метанол/вода позволяет повысить селективность и эффективность разделения компонентов ПАВ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Относительная погрешность определения составила не более 3 %. Степень извлечения при твердофазной экстракции исследуемых АПАВ превышала 97 %.

Метод ВЭЖХ с УФ-детектированием и подвижной фазой нафталиндисульфат/ацетонитрил позволяет определять алкилсульфаты и алкилсульфонаты из моющих средств, попадающие в водную среду, на уровне концентрации  $(0,25 - 1) \cdot 10^{-7}$  моль/л [17].

Условия хроматографирования подбирают в зависимости от конкретной задачи и специфики сырьевых компонентов. В некоторых случаях для улучшения разделения в подвижную фазу могут быть внесены добавки (ацетат аммония, триэтиламин), а также в качестве модификаторов могут быть использованы уксусная или муравьиная кислоты. Для определения этоксимеров нонилфеноловых полиэтоксилатов применяют аминокремнеземные или цианопропиловые нормально-фазовые колонки. В качестве подвижных фаз предпочтительно использовать неполярные растворители (гексан, хлороформ, изопропанол). Ряд исследователей использует для разделения этоксилированных ПАВ специфические подвижные фазы.

Хроматографическое разделение КПАВ чаще всего проводят, применяя обращенно-фазовую ВЭЖХ с подвижными фазами, содержащими неорганические соли.

Методом ВЭЖХ в сульфонатах  $\alpha$ -олефинов и алкилбензолов контролируют содержание сульфатов, которые являются сильными кожными сенсibilizаторами: оно не должно превышать 5 ppm. Сами  $\alpha$ -олефины могут быть определены методом обращенно-фазовой ВЭЖХ [18]. Для разделения линейных алкилбензолсульфонатов используют подвижные фазы вода/тетрагидрофуран, ацетонитрил либо метанол, содержащий ионный модификатор.

ПАВ некоторых классов, имеющие в своей молекулярной структуре ароматическое кольцо (например, линейные алкилбензолсульфонаты и нонилфенолполиэтоксилаты), идентифицируют методом ВЭЖХ в сочетании с УФ и флуоресцентным детектированием. УФ-детектор также применим для определения некоторых конкретных

катионных ПАВ, таких как хлориды бензалкония, а флуоресцентный детектор — для частичного разделения позиционных изомеров и получения информации об алкильной цепи линейных алкилбензолсульфонатов, попавших из моющих средств в объекты окружающей среды [19, 20]. Алифатические поверхностно-активные вещества из-за отсутствия у них способности к УФ-поглощению и флуоресценции необходимо подвергать дериватизации с использованием фенилизоцианата, нафтилизотиоцианата и нафтилхлорида. При определении КПАВ также применяют метод ВЭЖХ с кондуктометрическим детектированием [21]. Применение метода ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС) обеспечивает чувствительное и селективное определение ПАВ, а также возможность одновременной идентификации аналитов нескольких классов по их молекулярной массе, времени удерживания и масс-спектрам.

Авторы статьи [22] разработали метод определения четвертичных аммониевых соединений в образцах твердых отложений и сточных вод. Аналит извлекали из образцов экстракцией по методу Сокслета и определяли методом ВЭЖХ-МС-МС. Общие пределы определения составляют от 0,6 до 3 мкг/кг для твердых отложений и от 2 до 5 мкг/кг для образцов сточных вод. В работе [23] представлена методика извлечения твердофазной экстракцией КПАВ бензалкония хлорида из осадочных отложений с последующим определением методом ЖХ/МС или МС/МС. Авторами установлено, что для наилучшего извлечения аналита оптимальной подвижной фазой является смесь ацетонитрил/вода (6:4 или 7:3). Разработанный метод обеспечивает предел обнаружения порядка субнг/г.

## Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии для анализа ПАВ используют значительно реже, чем ВЭЖХ. Это связано с необходимостью дериватизации для решения проблемы разделения или улетучивания пробы перед вводом в систему всех анионных и неионных соединений и их метаболитов с конкретными агентами. Однако этот метод имеет и некоторые преимущества: есть возможность достижения полного разделения гомологов и изомеров многих ПАВ на ГХ-колонках. Предпочтительным для однозначной идентификации аналита является сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС). В данном случае идентификацию проводят путем измерения масс и отображения конкретных структурных фрагментов после их ионизации и разрыва. На сегодняшний день хромато-масс-спектрометрия

является интенсивно развивающимся методом анализа различных органических соединений. Известны работы зарубежных исследователей, посвященные определению анионных и неионных поверхностно активных веществ с использованием ГХ в сочетании с МС [24, 25]. Описаны результаты определения КПАВ в косметической продукции для волос с помощью ГХ/МС, токсичных компонентов в НПАВ и косметике с использованием твердофазной микроэкстракции из равновесной паровой фазы в сочетании с ГХ и ГХ/МС [26, 27].

Важным является анализ ПАВ еще на стадии производства, в особенности если в составе могут содержаться различные компоненты, негативно воздействующие и на потребителя, и на объекты окружающей среды. Авторы статьи [28] определяли монохлоруксусную кислоту (МХУК) в амидопротилбетаинах методом ГХ/МС. Синтез бетаинов происходит в результате кватернизации атома азота третичной аминогруппы диметиламинопропиламинов жирных кислот под действием МХУК или ее солей. МХУК — опасный алкилирующий агент, обладающий острой пероральной токсичностью. Содержание МХУК в бетаинах не должно превышать 20 мкг/г. Для достижения низких пределов обнаружения (порядка 0,5 мкг/г) необходимо проводить предварительное концентрирование. Разработанная методика включает получение метиловых эфиров МХУК под действием метанола в присутствии серной кислоты с последующей жидкостно-жидкостной экстракцией и хроматографирование. В качестве внутреннего стандарта применяли четыреххлористый углерод. Авторы использовали колонку НР-5 с неподвижной фазой 5 %-фенил-95 %-метилполисилоксан. Данная колонка подходит для определения фенолов, ароматических углеводородов, полиароматических соединений и т.д. Предложенные условия хроматографирования и пробоподготовки обеспечивают обнаружение МХУК при содержании ниже 20 мкг/г.

Авторы статьи [29] разработали рутинный метод ГХ/МС анализа смеси N,N-диметиламинопропиламинов жирных кислот кокосового и подсолнечного масел. Стадию дериватизации проводили в смеси ацетонитрил-изопропанол (1:1). В работе представлены основные масс-спектрометрические характеристики исследуемых образцов.

Алкилсульфаты и алкилэфирсульфаты исследуют методом газовой хроматографии после гидролиза соляной кислотой для выделения исходных спиртов или эфиров спиртов. Извлекаемые при этом образцы, содержащие до 7 моль оксида этилена, анализируют без перевода в какие-либо производные, а для образцов с более

высоким содержанием этоксилатов необходимо расщепление эфирных связей в этиленоксидной или пропиленоксидной цепи йодоводородной или бромоводородной кислотой. Для некоторых групп ПАВ в целях получения триметилсилильных производных в качестве дериватирующего агента может использоваться *N,O-бис*(триметилсилил)трифторацетамид.

### Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) используют для исследования органических смесей с середины прошлого столетия. Метод достаточно прост, при этом очень эффективен и получил широкое распространение в различных областях науки, таких как фармакология, биология и медицина. Метод тонкослойной хроматографии имеет следующие преимущества: высокая чувствительность, универсальность, простота и минимум химических операций, дешевизна и доступность оборудования и материалов, оперативность, наглядность получаемых результатов и простота их интерпретации. Тем не менее метод ТСХ более применим для обнаружения и разделения ПАВ по классам (групповая идентификация).

В настоящее время ТСХ является одним из основных методов идентификации катионных и амфотерных ПАВ. В работе [30] представлено разделение АПАВ, КПАВ, НПАВ, АМФПАВ на пластинках кремнезема с детектированием при 254 и 366 нм с использованием воды и  $I_2$  после проявления 95 %-ным  $C_2H_5OH$ .

Авторами статьи [16] установлено, что для групповой идентификации по классам ПАВ при использовании ТСХ-пластин «Сорбфил» в качестве подвижной фазы лучше использовать смесь хлороформ/изопропанол/метанол/аммиак в соотношении 10:10:5:2. Проявление пластины раствором пинакриптола желтого и последующее УФ облучение позволяют определить наличие АПАВ, а последующее проявление пластины реактивом Драгендорфа — выявить наличие ПАВ других классов.

Для определения аммониевых оснований методом ТСХ рекомендуется использовать силикагелевые пластины. Для проявления применяют различные соединения: пары йода, кислый голубой 158, нингидрин, серную кислоту, модифицированный реактив Драгендорфа.

В работе [32] использованы силикагелевые пластины с тетрагидрофураном в водной подвижной фазе для разделения КПАВ и НПАВ. Авторами установлено, что подвижная фаза тетрагидрофуран/вода в соотношении 6:4 является оптимальной для разделения хлорида цетилпи-

ридиния и полиоксиэтилена. Авторы изучили также влияние природы адсорбента (силикагель, оксид алюминия и кизельгур) на подвижность ПАВ. Результат исследований показывает, что силикагель обеспечивает наилучшее разделение КПАВ и НПАВ. Диоксид кремния проявляет слабоб кислотные свойства, в связи с чем происходит обмен КПАВ на его поверхности, а незаряженные НПАВ мигрируют.

Работа [33] направлена на совместное применение потенциометрического титрования и тонкослойной хроматографии для идентификации и определения КПАВ и НПАВ. Авторы исследовали следующие растворители: пропанол, дихлорметан, этилацетат, хлороформ, ацетонитрил, бензол, тетрахлорметан, бутанол, гексан и изоамиловый спирт. Установлено, что лучшим растворителем при использовании адсорбента силикагеля 60 F254S является изоамиловый спирт. Использовали УФ-детектор ( $\lambda = 254$  нм). Потенциометрическое титрование с применением различных ионоселективных электродов проводили для количественного анализа.

Таким образом, ПАВ представляют собой многокомпонентные смеси сложного состава. Покомпонентный анализ ПАВ, продуктов на их основе, сырья, используемого при производстве, является сложной аналитической задачей. Выбор метода анализа зависит как от природы аналита, так и от объекта анализа. Хроматографические методы наилучшим образом подходят для идентификации и определения ПАВ. Рассмотренные работы направлены на разработку новых и модификацию существующих методик; поиск оптимальных условий хроматографирования, дериватирующих агентов, разделительных колонок и т.д.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Плетнев М. Ю., Колесникова Е. Н., Глухарева Н. А., Козырева Ю. Н. Поверхностно-активные вещества и композиции. — М.: Косметика и медицина, 2002. — 715 с.
2. Плетнев М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник. — М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. — 768 с.
3. Пучкова Т. В. Основы косметической химии. Базовые ингредиенты. Т. 1. — М.: ООО «Школа косметических химиков», 2017. — 304 с.
4. Stache H. W. Anionic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1995. — 720 p.
5. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. — М.: Издательство, 1960. — 556 с.
6. Плетнев М. Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. — М.: Химия, 1990. — 272 с.
7. Milne J. A. Industrial Applications of Surfactants II. — NY: Marcel Dekker, 1990. P. 405 – 443.
8. Richmond J. M. Cationic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1990. — 382 p.
9. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.



10. **Lara-Martín P. A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.** Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1137. N 2. P. 188 – 197.
11. **Bassarab P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. N 5. P. 673 – 677.
12. **León V. M., González-Mazo E., Gómez-Parra A.** Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids / *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 889. N 1 – 2. P. 211 – 219.
13. **Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D.** Evaluation and Optimization of an On-Line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds / *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 3878 – 3886.
14. **Liu X., Pohl C.** A versatile column for surfactant analysis by HPLC / *American Lab.* 2005. Vol. 37. N 37. P. 27 – 30.
15. **Лобачев А. Л., Колотвин А. А.** Анализ алкилэтоксульфата натрия методом ВЭЖХ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 7. С. 18 – 22.
16. **Лобачев А. Л., Колотвин А. А.** Идентификация и количественное определение приоритетных анионных поверхностно-активных веществ в моющих средствах методами ТСХ и ВЭЖХ / Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 1. С. 89 – 98.
17. **Sanchez Martinez L. M., Aguilar Caballos M. P., Eremin S. A., Gomez Hens A.** Long-wavelength fluorescence polarization immunoassay for surfactant determination / *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 553. P. 93 – 98.
18. **Schmitt T. M.** Analysis of Surfactants. — NY: Marcel Dekker, 1992. — 40 p.
19. **Villar M., Fernandez-Torres R., Callejon M., et al.** Application of probe sonication extraction for the determination of linear alkylbenzene sulfonates from sewage sludge. Comparison with other extraction methods / *Microchem J.* 2008. Vol. 90. P. 164 – 170.
20. **Szymanski A., Wyrwas B., Jesiolowska A., et al.** Surfactants in the river Warta: 1990 – 2000 / *J. Environ. Stud.* 2001. Vol. 10. P. 371 – 376.
21. <http://www.dionex.com/en-us/products/columns/lc/specialty/accclaim-surfactant/lp-71771.html>. (дата обращения 2.10.17).
22. **Martinez-Carballo E., Gonzalez-Barreiro C., Sitka A., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria / *Environ Pollut.* 2007. P. 543 – 547.
23. **Ferrer I., Furlong E. T.** Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. P. 2583 – 2588.
24. **Stuart J. D., Capulong C. P., Launer K. D., Pan X.** Analysis of phenolic endocrine disrupting chemicals in marine samples by both gas and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1079. N 1 – 2. P. 136 – 145.
25. **Alzaga R., Peca A., Ortiz L., Bayona J. M.** Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 999. N 1 – 2. P. 51 – 60.
26. 06.04-19Г.319. Определение алкилтриметиламмониевых поверхностно-активных веществ в кондиционерах и синтетических умягчителях волос при помощи газовой хроматографии и масс-спектрометрии с электронным ударом и химической ионизацией / РЖ Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2006. № 4.
27. 06.13-19Г.252. Определение примеси 1,4-диоксана в неионных поверхностно-активных веществах и косметике с использованием твердофазной микроэкстракции из равновесной паровой фазы в сочетании с газовой хроматографией и газовой хроматографией-масс-спектрометрией / РЖ Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2006. № 13.
28. **Ахмадиев Р. Р., Ляпун Д. В., Столповская Н. В. и др.** Определение массовой доли монохлоруксусной кислоты в амидопропилбетаиновых методом ГХ-МС / Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 6. С. 888 – 894.
29. **Фалалеев А. В., Воронюк И. В., Кружилин А. А., Шихалиев Х. С.** ГХ/МС анализ N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел / Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 3. С. 494 – 501.
30. **Simunis S., Soljis Z.** Separation and characterization of surfactants by high performance thin layer chromatography / *J. Lig. Chromatogr. Relat. Technol.* 1996. N 7. P. 1139 – 1149.
31. **Mohammad A., Bhawani S. A.** Silica gel thin-layer chromatographic separation of cetylpyridiniumchlorid (CPC) from polyoxyethylene (20) sorbitanmonolaurate (TWEEN-20) / *Acta Chromatographica*. 2007. N 18. P. 238 – 248.
32. **Rezic I., Pusic T., Bokic Lj.** Preliminary testing for anionic, cationic and non-ionic surfactants determination / *Directory of Open Access Journals*. 2007. Vol. 56. N 11. P. 557 – 560.

## REFERENCES

1. **Pletnev M. Yu., Kolesnikova E. N., Glukhareva N. A., Kozyreva Yu. N.** Surface-active substances and compositions. — Moscow: Kosmetika i meditsina, 2002. — 715 p. [in Russian].
2. **Pletnev M. Yu.** Surface-active substances and compositions: directory. — Moscow: JSC “Firma Klavel”, 2002. — 768 p. [in Russian].
3. **Puchkova T. V.** Fundamentals of cosmetic chemistry. Basic ingredients. Part 1. — Moscow: JSC “Shkola kosmeticheskikh khimikov”, 2017. — 304 p. [in Russian].
4. **Stache H. W.** Anionic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1995. — 720 p.
5. **Schwartz A., Perry J., Birch J.** Surfactants and detergents. — Moscow: Izdatinlit, 1960. — 556 p. [in Russian].
6. **Pletnev M. Yu.** Cosmetic and hygienic cleaning agents. — Moscow: Khimiya, 1990. — 272 p. [in Russian].
7. **Milne J. A.** Industrial Applications of Surfactants II. — NY: Marcel Dekker, 1990. P. 405 – 443.
8. **Richmond J. M.** Cationic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1990. — 382 p.
9. **Lange K. R.** Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. — St. Petersburg: Professiya, 2004. — 240 p. [in Russian].
10. **Lara-Martín P. A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.** Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1137. N 2. P. 188 – 197.
11. **Bassarab P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. N 5. P. 673 – 677.
12. **León V. M., González-Mazo E., Gómez-Parra A.** Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids / *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 889. N 1 – 2. P. 211 – 219.
13. **Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D.** Evaluation and Optimization of an On-Line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds / *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 3878 – 3886.
14. **Liu X., Pohl C.** A versatile column for surfactant analysis by HPLC / *American Lab.* 2005. Vol. 37. N 37. P. 27 – 30.
15. **Lobachev A. L., Kolotvin A. A.** Analysis of sodium alkyl ethoxysulfate by HPLC / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 7. P. 18 – 22 [in Russian].
16. **Lobachev A. L., Kolotvin A. A.** Identification and quantification of the priority anionic surfactants in detergents by TLC and HPLC / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2006. Vol. 6. N 1. P. 89 – 98 [in Russian].
17. **Sanchez Martinez L. M., Aguilar Caballos M. P., Eremin S. A., Gomez Hens A.** Long-wavelength fluorescence polarization immunoassay for surfactant determination / *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 553. P. 93 – 98.



18. **Schmitt T. M.** Analysis of Surfactants. — NY: Marcel Dekker, 1992. — 40 p.
19. **Villar M., Fernandez-Torres R., Callejon M., et al.** Application of probe sonication extraction for the determination of linear alkylbenzene sulfonates from sewage sludge. Comparison with other extraction methods / *Microchem J.* 2008. Vol. 90. P. 164 – 170.
20. **Szymanski A., Wyrwas B., Jesiolowska A., et al.** Surfactants in the river Warta: 1990 – 2000 / *J. Environ. Stud.* 2001. Vol. 10. P. 371 – 376.
21. <http://www.dionex.com/en-us/products/columns/lc/specialty/acclaim-surfactant/lp-71771.html> (accessed October 10, 2017).
22. **Martinez-Carballo E., Gonzalez-Barreiro C., Sitka A., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria / *Environ Pollut.* 2007. P. 543 – 547.
23. **Ferrer I., Furlong E. T.** Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. P. 2583 – 2588.
24. **Stuart J. D., Capulong C. P., Launer K. D., Pan X.** Analysis of phenolic endocrine disrupting chemicals in marine samples by both gas and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1079. N 1 – 2. P. 136 – 145.
25. **Alzaga R., Peña A., Ortiz L., Bayona J. M.** Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2003. Vol. 999. N 1 – 2. P. 51 – 60.
26. 06.04-19G.319. Determination of alkyltrimethylammonium surfactants in conditioners and synthetic hair softeners by gas chromatography and mass spectrometry with electron impact and chemical ionization / *Ref. Zh. Analit. Khimiya. Oborud. Lab.* 2006. N 4. [in Russian].
27. 06.13-19G.252. Determination of 1,4-dioxane impurity in non-ionic surfactants and cosmetics using solid phase microextraction from the equilibrium vapor phase in combination with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry / *Ref. Zh. Analit. Khimiya. Oborud. Lab.* N 13. [in Russian].
28. **Akhmadiev R. R., Lyapun D. V., Stolpovskaya N. V., et al.** Determination of the mass fraction of monochloroacetic acid in amidopropylbetaines by GC-MS / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2015. Vol. 15. N 6. P. 280 – 285 [in Russian].
29. **Falaleev A. V., Voronyuk I. V., Kruzhillin A. A., Shikhaliyev K. S.** GC/MS analysis of N,N-dimethylaminopropylamides of fatty acids of vegetable oils / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2014. Vol. 14. N 3. P. 494 – 501 [in Russian].
30. **Simunis S., Soljis Z.** Separation and characterization of surfactants by high performance thin layer chromatography / *J. Lig. Chromatogr. Relat. Technol.* 1996. N 7. P. 1139 – 1149.
31. **Mohammad A., Bhawani S. A.** Silica gel thin-layer chromatographic separation of cetylpyridiniumchlorid (CPC) from polyoxyethylene (20) sorbitanmonolaurate (TWEEN-20) / *Acta Chromatographica.* 2007. N 18. P. 238 – 248.
32. **Rezic I., Pusic T., Bokic Lj.** Preliminary testing for anionic, cationic and non-ionic surfactants determination / *Directory of Open Access Journals.* 2007. Vol. 56. N 11. P. 557 – 560.