

АНАЛИЗ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ δ -ГЕКСАДЕКАНСУЛЬТОНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2022 г. Л. Р. Мубаракова^а, *, Г. К. Будников^а

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
ул. Кремлевская, 29, Казань, 42008 Россия

*e-mail: mubarakova.1990@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 02.07.2021 г.

Принята к публикации 14.08.2021 г.

Предложен способ определения сультонов в анионном поверхностно-активном веществе α -олефинсульфонате натрия (АОС Na) и продуктах на основе этого ПАВ. Важность и необходимость контроля качества при производстве АОС Na и моющих средств на содержание примесей сультонов обусловлены их токсичным влиянием на организм человека. В условиях производства процедура анализа должна быть экспрессной и обеспечивать получение результатов на уровне ppm. В настоящей работе усовершенствована методика определения сультонов, основанная на газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В качестве стандарта при определении использован выделенный из реакционной массы сульфирования δ -гексадекансультон. Получены удовлетворительные метрологические характеристики методики, позволяющие применять ее для контроля производства. Исследованы зарубежные коммерческие образцы АОС Na разных производителей на содержание сультонов, а также модельные смеси моющих средств, приготовленные на основе этих образцов. Результаты испытаний на стабильность во времени модельных смесей моющих средств показали, что высокое содержание сультонов приводит к образованию осадка в готовой продукции.

Ключевые слова: АПАВ, сультоны, ГХ-МС, моющие средства.

DOI: 10.31857/S0044450222060123

α -Олефинсульфонаты широко используют при производстве моющих средств различного назначения: шампуни, жидкое мыло, средства для мытья посуды и др. Такое многообразие выпускаемой моющей продукции на основе этого анионного поверхностно-активного вещества (АПАВ) объясняется его свойствами, приемлемыми в рамках требований “зеленой химии”. К ним относятся биоразлагаемость, низкий уровень токсичности, высокая пенообразующая способность, хорошая совместимость с другими видами ПАВ, высокие моющие и солюбилизирующие способности. Согласно результатам теста красных кровяных шариков (RBC тест) кожнораздражающее действие α -олефинсульфоната находится на границе между сильнораздражающими и раздражающими ПАВ, т.е. между лаурилсульфатом и сульфэтоксилатом. С целью снижения дерматологического агрессивного воздействия на организм человека в рецептуры моющих средств совместно с α -олефинсульфонатами вводят более мягкие ПАВ, например алкиламидопропилбетаины. Одной из основных причин дерматологического агрессивного воздействия α -олефинсуль-

фоната на кожный покров является наличие примесей в виде сультонов, которые образуются в процессе синтеза этого АПАВ. Их содержание не регламентируется нормативной документацией, а сам показатель не входит в перечень обязательных к определению.

α -Олефинсульфонаты как продукты крупнотоннажного производства получают путем непрерывного сульфирования α -олефинов газообразным триоксидом серы. Синтез протекает с образованием промежуточного β -сультона, который в последующем трансформируется в 1-алкенсульфовую кислоту или подвергается перегруппировке в более устойчивый γ -сультон или δ -сультон. На стадии гидролиза под воздействием высококонцентрированного гидроксида натрия при высокой температуре сультоны преобразуются в гидроксикансульфонат натрия и алкенсульфонат натрия. При несоблюдении технологического режима, в первую очередь температуры гидролиза, сультоны не проходят до конца стадию гидролиза и остаются в составе АПАВ и, как следствие, попадают в состав моющих средств.

Первые работы по определению сультонов в АПАВ принадлежат зарубежным авторам и датируются 70–80-ми гг. прошлого столетия. Высокий интерес к этим соединениям появился после вспышки аллергического контактного дерматита у женского населения Норвегии и других частей Скандинавии в эти годы. Из-за дерматита у некоторых пациентов также наблюдались проявления системных заболеваний в виде головной боли, тошноты, лихорадки и в определенной степени депрессии. Это было связано с использованием нового моющего средства для посуды, в состав которого входил лаурилэфирсульфат. Последующие вспышки дерматита наблюдались в Швеции (1968 г., использование жидкого мыла) и Дании (использование средств для посудомоечных машин) [1]. Причиной дерматита были 2-хлор- γ -сультоны и α, β -ненасыщенные γ -сультоны, образующиеся в процессе синтеза при высоких температурах. Негативное воздействие сультонов спровоцировало большое число исследований их токсичности, прежде всего, по отношению к кожному покрову. Изначально считалось, что сильные сенсibiliзирующие свойства по отношению к кожному покрову проявляют лишь хлорсультоны и ненасыщенные сультоны. Авторы работы [2] доказали, что и насыщенный δ -сультон выступает в качестве электрофила. По реакции SN_2 с кольцевым открытием δ -сультон атакует нуклеофилы, что приводит к модификации белка путем присоединения сульфалкильной группы в процессе сенсibilизации.

В работе [3] приведен краткий обзор исследований по определению сультонов в АПАВ. Методики, предложенные зарубежными авторами, мало пригодны для оперативного контроля на производстве, поскольку предусматривают применение дорогостоящей хроматографической аппаратуры и требуют сложной пробоподготовки. Предложенная нами в работе [3] методика определения δ -гексадекансультона в АОС Na и моющих средствах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) позволяет сократить продолжительность пробоподготовки и, не теряя чувствительности, достичь предела обнаружения 0.2 ppm. Применяли метод внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовали бутилацетат. Выбор способа определения и самого стандарта связан с отсутствием коммерчески доступных стандартов сультона. Для количественного масс-спектрометрического анализа в качестве внутреннего стандарта можно использовать любое вещество, важно только, чтобы оно было чистым, не реагировало с растворителем и другими компонентами смеси и отсутствовало в анализируемом образце. На этом основано широкое применение соединений, меченных изотопами D, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O и т.д., особенно в анализе объектов окружающей среды [4].

Несмотря на то, что использование чистых веществ в ГХ-МС-анализе допускается и широко применяется, наличие чистых стандартов аналитов улучшает метрологические характеристики методики и позволяет минимизировать погрешность метода.

Цель настоящей работы заключалась в усовершенствовании разработанного ранее способа количественного определения сультонов с применением ГХ-МС [3] в АПАВ и моющих средствах и оценке влияния содержания сультонов на стабильность модельных смесей моющих средств. Работа включала следующие этапы: 1) воспроизведение в лабораторных условиях процесса сульфирования α -олефинов с последующей стадией нейтрализации мягким щелочным агентом для исключения деструкции сультонов (10%-ный раствор карбоната натрия) без стадии гидролиза; 2) выделение из массы сульфирования δ -гексадекансультона с целью применения его в качестве образца сравнения в анализе АПАВ и моющих средств на содержание примесей δ -гексадекансультона; 3) применение метода абсолютной градуировки при ГХ-МС-определении δ -гексадекансультона в АПАВ и моющих средствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение δ -гексадекансультона из массы сульфирования. Коммерчески доступными являются только 1,4-бутансультон, 1,3-пропансультон и 1,8-нафталинсультон, не встречающиеся в исходных сырьевых компонентах и, как следствие, в косметических продуктах и товарах бытовой химии. В связи с этим проблема получения химически чистых образцов, которые могли бы быть использованы как образцы сравнения в анализе сложных по составу моющих средств и ПАВ, сводилась к поиску условий, при которых аналиты могли бы образовываться в заметном количестве.

Так как δ -сультон является более стабильным и скорость его гидролиза намного ниже, чем γ -сультона, по скорости его превращения можно судить об остальных сультонах, если они присутствуют. Как правило, при несоблюдении технологического режима стадии гидролиза на производстве остаточными сультонами являются в основном δ -сультоны.

Для выделения δ -гексадекансультона использовали реакционную смесь α -олефинов фракций C14–C16 и олеума, из которых в процессе сульфирования образуется α -олефинсульфоновая кислота, представляющая собой эквимолярную смесь алкенсульфоновой кислоты и сультонов. На стадии гидролиза гидроксидом натрия происходит превращение сультонов в смесь гидроксиалкансульфоната и алкенсульфоната натрия.

Чтобы сохранить сультоны в неизменном виде, необходимо создать мягкие условия. Для этого вместо гидроксида натрия мы использовали гидрокарбонат натрия. Реакционную смесь смешивали с охлажденной дистиллированной водой. Смесь нейтрализовали при постоянном охлаждении и перемешивали до прекращения выделения CO_2 . Полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром три раза по 50 мл и промывали дистиллированной водой два раза по 50 мл, остаточную влагу удаляли с помощью безводного карбоната натрия. При фильтрации экстракта через двойной бумажный фильтр наблюдали образование кристаллов на поверхности фильтра. Для подтверждения их химической природы 0.1%-ный раствор полученных кристаллов в диэтиловом эфире анализировали методом ГХ-МС.

Материалы и оборудование. В качестве исследуемых образцов α -олефинсульфонатов использовали коммерческие продукты зарубежных производителей этого вида АПАВ: два образца производства “Jiaxing Zanyu Technology Development Co., LTD” (КНР), один образец производства “PSGLAB” (Иран) и один образец производства “Godrej Industries Limited” (Индия).

Модельные образцы моющих средств готовили по рекомендациям патента [5], в котором описаны варианты рецептур для жидких моющих средств, предназначенных для мытья посуды.

Содержание сультонов в образцах АПАВ и моющих средствах определяли методом ГХ-МС с применением хромато-масс-спектрометра Кристалл 5000 (ЗАО “Хроматэк”, Россия) с электронной ионизацией, регистрацией хроматограмм по полному ионному току, диапазон сканирования 35–450 а. е. м, скорость сканирования 2075 а. е. м/с, капиллярная колонка CR-5ms 30 м внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой 5%-фенил-95%-полисилфениленсилоксан. Толщина пленки 0.25 мкм.

Режим работы прибора: термостат колонки 40°C, 3 мин, 20°C/мин, 250°C. Температура испарителя 250°C, температура источника ионов 200°C, температура переходной линии 250°C, деление потока 1 : 10, расход газа-носителя через линию деления потока 12 мл/мин, объем вводимой пробы 1 мкл.

Зарегистрированные компоненты идентифицировали с помощью библиотеки масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST’17, США).

Все используемые реактивы имели квалификацию ос. ч.

Условия проведения ГХ-МС-анализа на содержание сультонов. По методике [3] δ -гексадекансультон определяют в АПАВ и жидких моющих средствах с применением внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали

бутилацетат квалификации ос. ч., при этом выполнялось условие отсутствия перекрывающихся пиков. Применение бутилацетата объясняется тем, что коммерчески доступные стандарты необходимых сультонов отсутствуют, а их синтез требует наличия дорогостоящих прекурсоров и специального лабораторного оборудования.

Несомненный интерес представляет способ, в котором достигаются лучшие метрологические характеристики за счет применения метода абсолютной градуировки. При этом использовали δ -гексадекансультон, который удалось выделить из реакционной массы сульфирования в лабораторных условиях. Чистоту полученных кристаллов сультона подтверждали отсутствием посторонних пиков на ГХ-МС-хроматограмме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам ГХ-МС-анализа выделенные из реакционной смеси кристаллы являются δ -гексадекансультоном (рис. 1). Содержание примесей в образце отмечено на уровне шума.

Изучали эффективность жидкостной экстракции, основанной на диспергировании экстрагента в фазе спирт–вода, различных слабополярных и неполярных органических растворителей. Установлено, что максимальная степень извлечения аналита достигается при применении диэтилового эфира. В отношении конкретной анализируемой матрицы гексан и петролейный эфир, широко применяемые с целью выделения сультонов, не дали положительного результата. При смешивании экстрагента с гексаном и петролевым эфиром сильно возрастает вязкость, и образуется эмульсия, которая не разрушается при добавлении этилового спирта. Полноту извлечения аналита при экстракции диэтиловым эфиром контролировали с помощью реакции гидролиза экстрагированной смеси – превращения сультонов в смесь гидроксилкансульфоната и алкенсульфоната натрия [3]. В связи с тем, что при лабораторном воспроизведении процесса сульфирования в качестве примеси остается только δ -гексадекансультон, экстрагировали и определяли именно это соединение.

Коммерческие образцы α -олефинсульфонатов характеризовали по ряду показателей (табл. 1).

Образцы моющих средств получали по следующей рецептуре: α -олефинсульфонат натрия – 16.0% (по активному веществу), кокоамидопропиламиноксид – 4.0% (по активному веществу), кокоамидопропилбетаин – 2.0% (по активному веществу), этоксилированный жирный спирт C_{12} – C_{15} – 2.0% (по активному веществу), тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – 0.2%, тринатриевая соль нитрилоуксусной кислоты – 0.1%, хлорид натрия – 1.8%, глицерин –

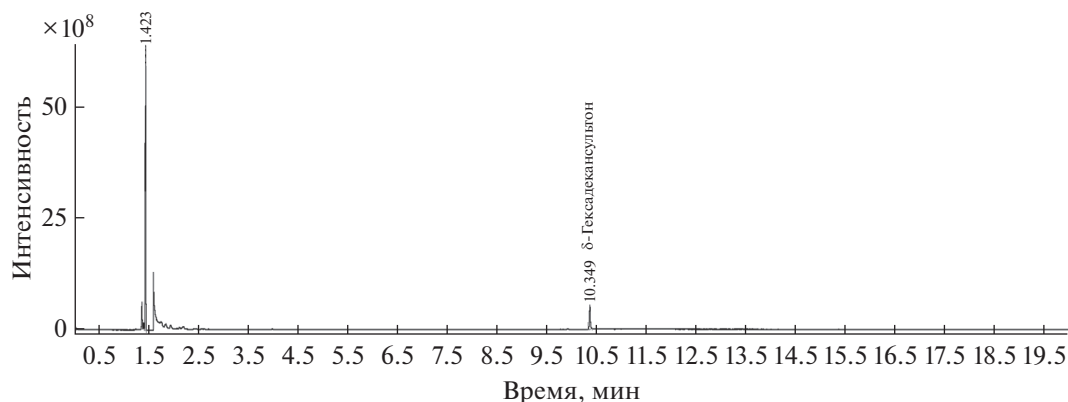


Рис. 1. Масс-хроматограмма 0.1%-ного раствора в диэтиловом эфире δ -гексадекансультона, выделенного из массы сульфирования.

0.1%, консервант – 0.075%, ортофосфорная кислота – 0.5%, вода деминерализованная – до 100%. Приготовленные образцы моющих средств помещали на две недели в климатическую камеру при 40°C и влажности 70%. Эти параметры имитируют условия ускоренного старения, а две недели в таких условиях приравниваются к шести месяцам хранения при нормальных условиях. Далее образцы помещали в холодильную камеру при 0°C. По истечении 48 ч в образцах №№ 3, 4 наблюдали образование осадка в виде кристаллов, образец № 2 превратился в неподвижную гетерогенную пасту, образец № 1 остался полностью прозрачным.

Коммерческие образцы α -олефинсульфонатов натрия (рис. 2) и модельные смеси моющих средств (рис. 3) на их основе анализировали на содержание примесей δ -гексадекансультона (табл. 2). Пробоподготовку образцов проводили по методике [3] 3-кратной экстракцией диэтиловым эфиром и 2-кратной промывкой дистиллированной водой с последующим удалением оста-

точной влаги безводным сульфатом натрия и отгонкой растворителя под вакуумом.

Внешний вид модельных смесей моющих средств (рис. 4), полученные физико-химические показатели и результаты ГХ-МС-анализа на содержание примесей сульфатов свидетельствуют о влиянии на стабильность продукта присутствия примесей. Под стабильностью здесь следует понимать способность продукта сохранять свои потребительские характеристики и физико-химические свойства на протяжении всего срока годности.

Уровень содержания сульфатов в α -олефинсульфонатах натрия не должен превышать 5 ppm [10]. По данным [11], допустимый уровень для γ -сульфатов ≤ 10 ppm, хлорсульфатов ≤ 1 ppm, ненасыщенных сульфатов ≤ 1 ppm.

Уровень примесей сульфатов в АПАВ и моющих средствах на их основе должен строго контролироваться, в первую очередь, ввиду негативного воздействия этих примесей на организм человека.

Таблица 1. Характеристики коммерческих образцов α -олефинсульфоната натрия

Характеристика	Коммерческие образцы α -олефинсульфонатов натрия				Литература
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
Внешний вид (визуально)	Светло-желтая жидкость	“Лапша” кремового цвета	Порошок кремового цвета	Светло-желтая жидкость	–
Содержание основного вещества, мас. %	35.5	95.0	96.6	38.6	[6]
Содержание Na ₂ SO ₄ , мас. %	0.41	1.35	0.98	0.72	[7]
Содержание несulfированных соединений, мас. %	0.85	2.1	1.02	1.2	[8]
pH	10.6	10.8	10.5	10.3	[9]

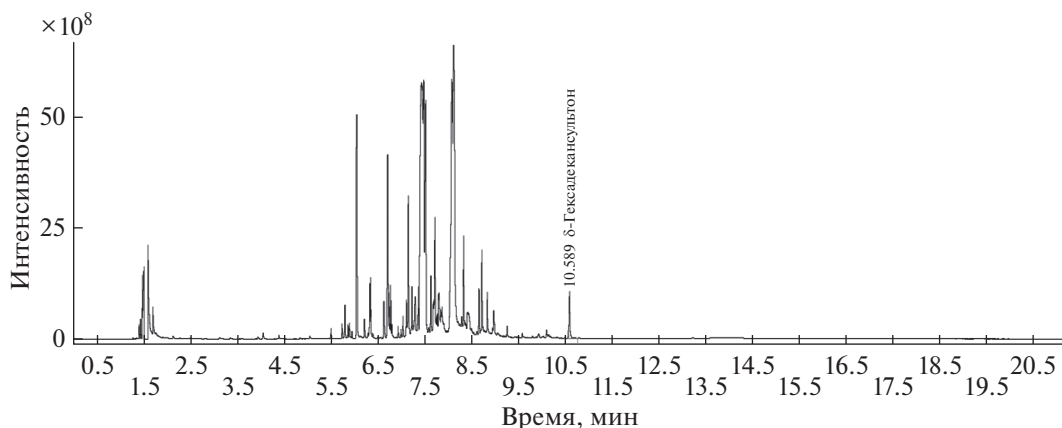


Рис. 2. Масс-хроматограмма экстракта модельной смеси на примере образца № 4.

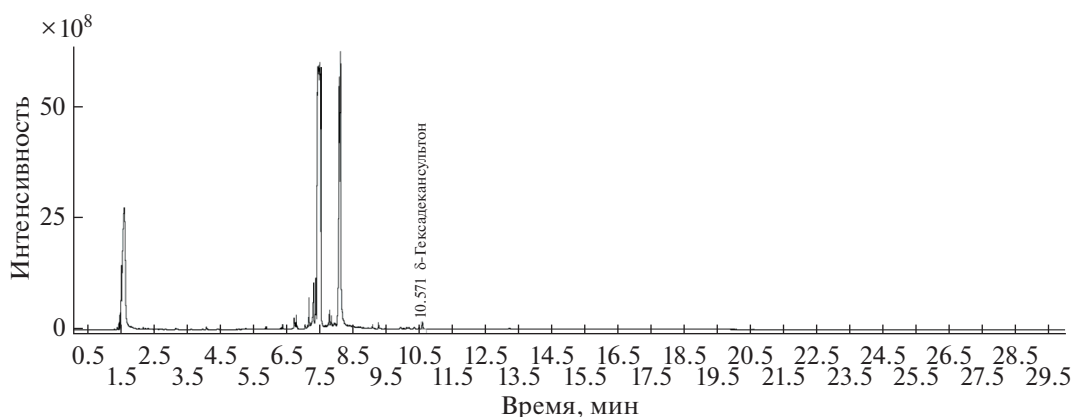


Рис. 3. Масс-хроматограмма экстракта α -олефинсульфоната натрия на примере образца № 1.

Метрологические характеристики методики ГХ-МС-определения. δ -Гексадекансульфонат идентифицировали с помощью библиотеки масс-спектров Национального института стандартов и

технологий (NIST'17, США). Молекулярная масса 304; молекулярная формула $C_{16}H_{32}O_3S$; характерные пики (m/z): 41 (80%), 55 (100%), 69 (90%), 83 (80%), 98 (50%), 112 (40%), 126 (20%), 154 (10%),

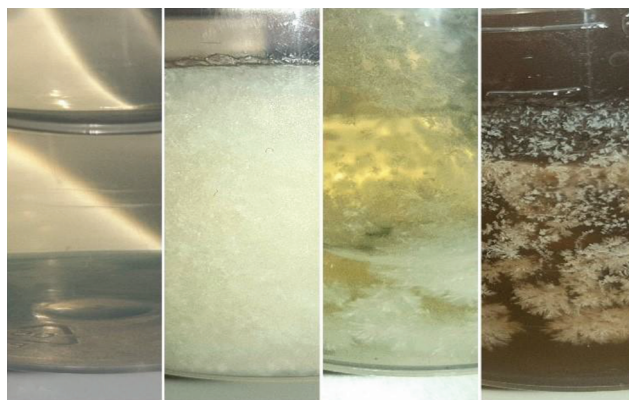


Рис. 4. Модельные смеси жидких моющих средств (слева направо образцы №№ 1, 2, 3, 4).

Таблица 2. Результаты ГХ-МС-анализа экстрактов диэтиловым эфиром коммерческих образцов α-олефинсульфоната натрия и модельных смесей моющих средств на их основе на содержание δ-гексадекансультона

Образец/модельная смесь	Содержание δ-гексадекансультона, ppm
Образец № 1	4.0
Модельная смесь № 1	0.64
Образец № 2	75.0
Модельная смесь № 2	12.0
Образец № 3	10.0
Модельная смесь № 3	1.6
Образец № 4	21.0
Модельная смесь № 4	4.0

в качестве образца сравнения δ-гексадекансультона и по методике [3] с бутилацетатом в качестве внутреннего стандарта. Правильность оценивали способом введено—найдено с использованием образцов α-олефинсульфоната натрия и выделенного δ-гексадекансультона. Величина добавки составляла 100–250% от содержания определяемого сульфтона в пробе. Значения K и $K_{доп}$ (норматив внутреннего контроля) рассчитывали по следующим формулам:

$$K = |X_{д} - X - c_{д}|,$$

$$K_{доп} = 0.84 \sqrt{[(U_{отн} X)^2 + (U_{отн} X)^2]},$$

где X – содержание сульфтона в анализируемой пробе без добавки, $X_{д}$ – содержание сульфтона в анализируемой пробе с добавкой, $c_{д}$ – величина добавки сульфтона, $U_{отн}$ – относительная расширенная неопределенность определения сульфтонов в образцах α-олефинсульфоната натрия. Сравнение K с $K_{доп}$ показало, что систематическая погрешность незначима в сравнении со случайной погрешностью, так как $K < K_{доп}$.

304 (10%). Ион m/z 304 – молекулярный ион. Коэффициент подобия экспериментальных и библиотечных масс-спектров 0.92. Это свидетельствует о высокой надежности соответствия.

Сульфтон количественно определяли методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Получили градуировочную зависимость отклика от концентрации δ-гексадекансультона. Коэффициент детерминации 0.9929, относительное стандартное отклонение составило 5.8%.

Оценили метрологические характеристики методики: внутрилабораторную повторяемость, воспроизводимость, правильность (табл. 3). Сравнили метрологические характеристики, полученные в настоящей работе при использовании

Таким образом, показано, что примеси в виде сульфтонов в α-олефинсульфонатах влияют на стабильность продукции на основе этого АПАВ. Выделенные из реакционной смеси сульфирования сульфтоны позволили провести анализ сложной смеси структурно близких соединений типа ПАВ с применением ГХ-МС по методу абсолютной градуировки с удовлетворительными метрологическими характеристиками. Применение в качестве стандарта чистых кристаллов искомого сульфтона позволило улучшить метрологические характеристики предложенного ранее способа определения сульфтонов в АПАВ и моющих средствах.

Таблица 3. Сравнительные метрологические характеристики ГХ-МС-определения δ-гексадекансультона при использовании разных образцов сравнения

Метрологическая характеристика	Использование δ-гексадекансультона	Использование бутилацетата
Воспроизводимость, %	13	15
Внутрилабораторная повторяемость, %	15	17
$U_{отн}^*$ ($P = 0.95$), %	19	23
Предел определения, ppm	0.2	0.2

* Относительная расширенная неопределенность определения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Magnusson B., Gilje O.* Allergic contact dermatitis from a dish-washing liquid Containing lauryl ether sulphate // *Acta. Derm. Venereol.* 1973. V. 53. № 2. P. 136.
2. *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.
3. *Мубаракова Л.Р., Будников Г.К.* Определение δ -гексадекансульфата в α -олефинсульфонатах натрия и жидких моющих средствах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 7. С. 16.
4. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
5. <https://findpatent.ru/patent/224/2241741.html> (10.06.2021).
6. ГОСТ 28954-1991. Вещества поверхностно-активные и средства моющие. Определение содержания анионактивного вещества методом двухфазного титрования вручную или механическим путем (Переиздание). М.: Издательство стандартов, 2004. 6 с.
7. ГОСТ 28478-1990. Вещества поверхностно-активные. Определение содержания неорганического сульфата. Титриметрический метод (Переиздание). М.: Стандартинформ, 2004. 5 с.
8. ASTM D3673-89(2016), Standard Test Methods for Chemical Analysis of Alpha Olefin Sulfonates, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.
9. ГОСТ 22567.5-1993. Средства моющие синтетические и вещества поверхностно-активные. Методы определения концентрации водородных ионов (Переиздание). М.: Издательство стандартов, 2003. 3 с.
10. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2004. 240 с.
11. *Nair B.* Final report on the safety assessment of sodium alpha-olefin sulfonates // *Int. J. Toxicol.* 1998. V. 17. № 5 (Suppl.). P. 39.