



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.943.3.068.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12132

Тонкослойная хроматография метилированных производных алкилбензолсульфонатов натрия в анализе воды методом ГХ-МС

Алёна Александровна Никонова¹✉, Елена Филипповна Рохина²,
Ольга Юрьевна Глызина¹, Светлана Дамбаевна Дылгерова^{1,2},
Анна Николаевна Чиндявская^{1,3}, Александр Валерьевич Рохин²,
Алексей Гаврилович Пройдаков²

¹Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия, alenaxis@list.ru✉

²Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Аннотация. Алкилбензолсульфонаты натрия (АБС) являются наиболее распространенными анионными синтетическими поверхностно-активными веществами (АСПАВ) и загрязнителями вод, способными вызывать как острое так и хроническое токсическое воздействие на гидробионты. Селективное определение алкилбензолсульфонатов натрия как отдельного класса АСПАВ в сложных природных матрицах возможно методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) в форме метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот (МЭ АБСК). С целью очистки экстрактов и концентрирования аналитов изучено поведение АБС и МЭ АБСК в условиях восходящей высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластин «Kieselgel 60 F₂₅₄» и «Sorbfil». В качестве подвижной фазы предложено использование смеси растворителей *n*-гексан : метанол в соотношении 23 : 1 (по объему). В указанных условиях алкилбензолсульфонаты натрия остаются на линии старта, в то время как их производные (МЭ АБСК), полученные метилированием триметилортоформиатом в присутствии трифторуксусной кислоты (выход $\eta=98\%$), образуют зоны, характеризующиеся значениями коэффициентов удерживания $R_f = 0.62$ и $R_f = 0.71$ на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄» и «Sorbfil» соответственно. Повторяемость оценки значений R_f охарактеризована среднеквадратичным отклонением 6.1 и 5.9% соответственно ($n=16$). Отмечена полнота экстракции (95.0-100.0%) аналитов с пластин методом нисходящей ТСХ ацетонитрилом. Показана применимость метода ТСХ для концентрирования аналитов и доочистки экстрактов на примере реальных проб воды. С помощью метода ГХ-МС с ионизацией электронным ударом найдены концентрации алкилбензолсульфонатов натрия в воде, отобранной в южной котловине озера Байкал с глубины 400 м (0.24 ± 0.02 мкг/дм³) и в воде, полученной при таянии снега, отобранного со льда р. Крестовка в месте впадения ее в оз. Байкал в районе пос. Листвянка (31.1 ± 1.0 мкг/дм³).

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, ТСХ, силикагель, АСПАВ, алкилбензолсульфонаты натрия, метиловые эфиры сульфокислот, ГХ-МС, АСПАВ в воде, оз. Байкал.

Благодарности: исследование выполнено в рамках гос. задания Министерства науки и ВО РФ № 0279-2021-0005 «Исследование трансформации водоемов и водотоков Восточной Сибири...» с использованием оборудования Приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикроранализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикроранализ») на базе Уникальной научной установки «Экспериментальный пресноводный аквариумный комплекс байкальских гидробионтов» УНУ ПАК.

Искренняя благодарность сотрудникам лаборатории микробиологии углеводов ЛИН СО РАН за использование оборудования для визуализации пластин и директору ЛИН СО РАН д.г.-м.н. Федотову А.П. за поддержку.

Для цитирования: Никонова А.А., Рохина Е.Ф., Глызина О.Ю., Дылгерова С.Д., Чиндявская А.Н., Рохин А.В., Пройдаков А.Г. Тонкослойная хроматография метилированных производных алкилбензолсульфонатов натрия в анализе воды методом ГХ-МС // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 2. С. 268-280. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12132>



Original article

Thin layer chromatography of methylated derivatives of sodium alkylbenzenesulphonates in water analysis by GC-MS

Alena A. Nikonova^{1✉}, Elena F. Rokhina², Olga Yu. Glyzina¹, Svetlana D. Dylgerova^{1,2}, Anna N. Chindyavskaya^{1,3}, Alexander V. Rokhin², Alexey G. Proydakov²

¹Limnological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia, alenaxis@list.ru[✉]

²Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Abstract. Sodium alkylbenzenesulphonates (SABS) are the most common anionic synthetic surfactants (ASS). They can cause both acute and chronic toxic effects on hydrobionts. Selective determination of sodium alkylbenzenesulphonates as a separate class of ASS is possible using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) in the form of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids (ME ABSA). In order to purify the extracts and concentrate the analytes, we studied the behaviour of these compounds by ascending high-performance thin-layer chromatography using Kieselgel 60 F₂₅₄ and Sorbfil plates. A mixture of *n*-hexane and methanol solvents in a ratio of 23:1 (by volume) was used as the mobile phase. Under these conditions, sodium alkylbenzenesulphonates remain on the start line, while their derivatives (ME ABSC), obtained by methylation with trimethyl orthoformate in the presence of trifluoroacetic acid (with a yield of $\eta=98\%$), form zones characterised by retention coefficient values of $R_f = 0.62$ and $R_f = 0.71$ on Kieselgel 60 F₂₅₄ and Sorbfil plates, respectively. The repeatability of the R_f values was characterised by a standard deviation of 6.1 and 5.9 %, respectively ($n=16$). The completeness of extraction (95.0–100.0 %) of analytes from the plates by descending TLC with acetonitrile was noted. The applicability of the TLC method for the concentration of analytes and pretreatment of extracts on the example of real water samples was shown. Using GC-MS with electron impact ionisation, we determined the concentrations of sodium alkylbenzenesulphonates in water sampled in the southern basin of Lake Baikal from a depth of 400 m ($0.24 \pm 0.02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) and in snowmelt water from the ice of the Krestovka River where it flows into Lake Baikal near the village of Listvyanka ($31.1 \pm 1.0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). **Keywords:** thin layer chromatography, TLC, silica gel, ASS, sodium alkylbenzenesulphonates, methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids, GC-MS, ASS in water, Lake Baikal.

Acknowledgments: the study received financing within the framework of state order of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 0279-2021-0005 “Study of the transformation of reservoirs and watercourses in Eastern Siberia...” using equipment of the Centre for Collective Use of Physico-Chemical Ultramicroanalysis of Limnological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Centre for Collective Use “Ultramicroanalysis”) on the basis of the Unique scientific installation “Experimental freshwater aquarium complex of Baikal hydrobionts” of the Centre for the Collective Use of Freshwater aquarium complex.

The authors express their gratitude to the staff of the laboratory of microbiology of hydrocarbons of the Limnological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for the use of equipment for visualization of plates and to A.P. Fedotov, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, director of the Limnological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for their support.

For citation: Nikonova A.A., Rokhina E.F., Glyzina O.Yu., Dylgerova S.D., Chindyavskaya A.N., Rokhin A.V., Proydakov A.G. Thin layer chromatography of methylated derivatives of sodium alkylbenzenesulphonates in water analysis by GC-MS. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(2): 268-280. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12132>

Введение

На долю алкилбензолсульфонатов натрия (АБС), широко известных в мировой литературе под названием *Linear Alkylbenzene Sulfonates* (LAS), приходится порядка 80% производства всех анионных поверхностно-активных веществ [1-

3]. Использование АБС в быту в качестве основы моющих средств и стиральных порошков, в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов для инсектицидов и гербицидов, в текстильной промышленности, в сфере рекреации, в частности при производстве искусственного снега на горнолыжных курортах, в нефтяной и

металлургической промышленности при извлечении остаточной нефти и обогащении пород приводит к загрязнению вод данными веществами [1-4].

Согласно Программе ООН по окружающей среде алкилбензолсульфонаты натрия отнесены к веществам, «опасным» для водных экосистем [4] и к веществам, «особо опасным» для озера Байкал согласно приказу № 83 Минприроды России [5]. В РФ ПДК алкилбензолсульфонатов в воде водоемов рыбохозяйственного значения составляет 30 мкг/дм³ [6]. Их острое и хроническое токсическое действие на рыб и водных животных [7-10], растения и фитопланктон [7, 11-13] проявляется уже при концентрациях 5-20 мкг/дм³. Кроме того, АБС токсичны для человека, являются аллергенами, индуцируют развитие респираторных заболеваний [14], экспрессию белков и пролиферацию раковых клеток [15]. Поэтому контроль алкилбензолсульфонатов в воде является важной задачей.

В отличие от методов спектрофотометрии и флуориметрии, которые позволяют определять суммарное содержание анионных синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ) разных классов, селективное определение алкилбензолсульфонатов натрия как отдельного класса анионных сурфактантов в воде возможно методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [2, 16-20]. Этот метод обладает максимальной чувствительностью, позволяя разделять отдельные изомеры в отличие от метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Тем не менее метод ГХ не нашел широкого развития в связи с рядом трудностей при дериватизации алкилбензолсульфонатов натрия. Так основным недостатком десульфирования данных соединений являются жесткие условия реакции и образование побочных продуктов, искажающих результаты анализа. Алкилирование или хлорирование зача-

стую дает недостаточный выход продуктов реакции либо требует использования высокотоксичных реагентов, таких как diazometan, трифторэтанол, метилфторсульфонат, четвертичные соединения аммония, тионил хлорид, пентахлористый фосфор [21]. В 2023 г. предложен новый способ дериватизации АБС малотоксичным триметилортоформиатом, обеспечивающий хороший выход ($\eta=98\%$) метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот и возможность их определения методом ГХ-МС [16]. Развитие метода ГХ-МС требует развития способов подготовки проб. Как показывает практика, степень очистки экстрактов АБС методом ТФЭ на патронах с полимерными сорбентами [2], графитизированным углеродом [18, 19], обращенно-фазными сорбентами с привитыми группами C8 и C18 [20, 22], а также с нанопористым углеродистым сорбентом с кристаллической структурой, недостаточна для ГХ-МС анализа [22].

Тонкослойная хроматография (ТСХ) может быть одним из потенциально-возможных методов очистки экстрактов природных проб от компонентов матрицы. В литературе говорится о возможности разделения стандартных растворов алкилбензолсульфонатов натрия и сурфактантов других классов в тонких слоях оксида алюминия при элюировании изопропанолом, и в тонких слоях закрепленного целлюлозой полиамида при элюировании сложным элюентом, включающим смесь 0.1 М раствора аммиака и пиридина в соотношении 15 : 1, а также смесь 0.1 М раствора аммиака, пиридина и метанола при соотношении растворителей от 15 : 1 : 0 до 15 : 1 : 15 [23]. Показана возможность разделения стандартных растворов алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов, сульфатов и сульфоэтоксилатов жирных спиртов на пластинах «Силикагель 60» с использованием подвижных фаз сложного состава [24].

Работ, касающихся применения ТСХ при анализе анионных ПАВ в природных

объектах практически не найдено в мировых базах данных, включая Scopus и Science Direct. В обзоре Римцма [21] упоминается использование ТСХ при анализе алкилбензолсульфонатов в форме их вторичных дериватов в поверхностных водах методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. В другом обзоре говорится о применении ТСХ для анализа катионных поверхностно-активных веществ методом ИК-спектроскопии [25]. Известно применение ТСХ на пластинах с обращенной фазой «Whatman KC-18» для оценки чистоты синтезированных додецилбензолсульфоната и его изотопномеченного аналога, а также для разделения этих соединений и их метаболитов в экстрактах клеток печени рыб (гепатоцитов) при изучении биотрансформации данных токсикантов. Детектирование проведено с использованием сканера радиоактивного излучения (радио-ТСХ) [26]. Подобные исследования проведены для оценки биodeградации додецилбензолсульфоната в почвах методом радио-ТСХ на пластинах с силикагелем (0.25 мкм, Macherey-Nagel, Германия) с оценкой остаточной радиации посредством жидкостного сцинтилляционного счетчика [27]. Также для анализа алкилбензолсульфонатов могут быть использованы пластины с силикагелем, импрегнированным раствором сульфата аммония с добавками метилизобутилкетона, уксусной кислоты и ацетонитрила [28].

Тонкослойная хроматография продуктов дериватизации алкилбензолсульфонатов натрия практически не изучена. Отмечено, что продукты десульфирования алкилбензолсульфонатов могут быть хроматографированы на пластинах, модифицированных нитратом серебра с последующей экстракцией и анализом методом ГХ-МС с ионизацией электронным ударом [28].

Целью данной работы является подбор условий хроматографирования метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот с

длиной алкильной цепи C10-C13 методами восходящей и нисходящей ТСХ на пластинах с силикагелем для доочистки экстрактов проб воды (природной, снеговой, сточной) и концентрирования фракции аналитов с их последующим анализом методом ГХ-МС.

Экспериментальная часть

Стандартные образцы, реагенты, растворители. В работе использован государственный стандартный образец ГСО 8578-2004 состава алкилбензолсульфонат (ООО «АНАЛИТИК-ХИМ», Россия), представляющий собой водный раствор натриевых солей 20-ти изомеров алкилбензолсульфоната натрия, входящих в состав 4-х гомологических групп, с общей концентрацией $C=100.2\pm 0.1$ мг/см³ и долей гомологов C10-C13 13.8±0.9%, 31.9±0.7%, 30.4±0.9% и 23.9±1.2% соответственно. Метилирующий реагент – триметилортоформиат (ТМОФ) (≥99.0% «КЕМСТОР», Россия). Катализатор – трифторуксусная кислота (ТФУ) безводная с содержанием воды ≤0.05% и чистотой ≥99.5% (Fluka BioChemika, США). В качестве растворителей использованы вода дистиллированная; ацетонитрил ХЧ (ООО «Криохром», Россия), метанол СТХ (ООО «Экросхим», Россия), этанол ЧДА (АО «ВЕКТОН», Россия), *n*-гексан ОСЧ (ООО «Криохром», Россия). Все растворители подвергались перегонке перед применением. Для проведения ТСХ использованы пластины с силикагелем, закрепленным на алюминиевой подложке, двух типов:

1) «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck, Германия) с толщиной слоя сорбента 210-270 мкм, с размером частиц 9.5-11.5 мкм, размером пор 60Å, с добавлением флуоресцентного индикатора, возбуждаемого при $\lambda=254$ нм;

2) «Sorbfil» ПТСХ-АФ-В высокоэффективные (ООО «ИМИД», Россия) с толщиной слоя 90-120 мкм и размером частиц 5.0-17.0 мкм.

Синтез летучих производных алкилбензолсульфонатов натрия. Рабочий раствор алкилбензолсульфоната натрия в метаноле

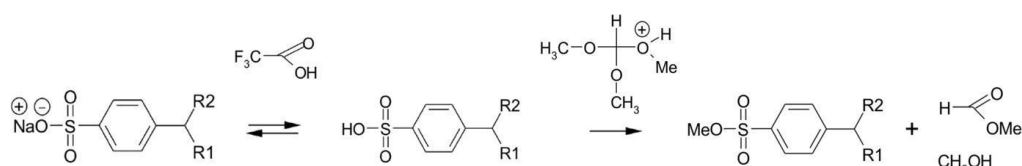


Схема 1. Схема получения метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот при обработке алкилбензолсульфонатов натрия триметилортоформиатом в присутствии безводной трифторуксусной кислоты.

Scheme 1. Scheme for the preparation of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids by treating sodium alkylbenzenesulphonates with trimethyl orthoformate in the presence of anhydrous trifluoroacetic acid

с концентрацией $C=10.0\pm 0.1$ мг/см³ готовили разбавлением стандартного раствора ГСО 8578-2004. Все растворы хранили без доступа света при +4°C. Метилирование алкилбензолсульфонатов натрия проводили с использованием триметилортоформиата (ТМОФ) в присутствии ТФУ (схема 1) как описано нами ранее [16]. Избыток реагентов удаляли в токе аргона при температуре термостата 90°C. Сухой остаток перерастворяли в *n*-гексане в случае анализа методом ГХ-МС или в метаноле в случае анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ-УФ). Выход продуктов реакции, а именно, метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот (МЭ АБСК) 98% оценен методом ВЭЖХ-УФ на хроматографе Милихром™ А-02 (ООО «Эконова», Россия) с микроколоной 2×75 мм, заполненной сорбентом Nucleosil 100-5 C18. Условия хроматографирования описаны ранее [16].

Оценка количественных характеристик при восходящей ТСХ. Хроматографирование алкилбензолсульфонатов натрия и их метилированных производных проводили методом восходящей ТСХ. Раствор АБСК в метаноле или раствор МЭ АБСК в *n*-гексане, либо смеси АБСК и МЭ АБСК в метаноле (10-100 мкл) наносили на стартовую линию хроматографической пластины при комнатной температуре в токе воздуха. Пластины высушивали при 40°C в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры, помещали в герметичную камеру, насыщенную парами подвижной фазы в течение 20 мин в случае пластин «Sorbfil» или

без насыщения в случае пластин «Kieselgel 60 F₂₅₄». Пятна на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄» визуализировали при длине волны 254 нм с использованием УФ-облучателя VILBER LOURMAT (Vilber, Франция). Визуализацию пятен на пластинах «Sorbfil» проводили с использованием йодной камеры. Измеряли и рассчитывали следующие хроматографические параметры: *l* (мм) – расстояние, пройденное аналитами от точки нанесения пробы до центра зоны; *l_{min}* и *l_{max}* (мм) – нижнюю и верхнюю границы зоны МЭ АБСК; *L* (мм) – расстояние, пройденное элюентом от линии старта до линии фронта; коэффициенты удерживания $R_f = \frac{l}{L}$; размывание зоны *w* (мм) в направлении движения элюента; эффективность, определяемую числом теоретических тарелок (т.т.) $N = 16 \left(\frac{l}{w}\right)^2 = 16 \left(\frac{L \cdot R_f}{w}\right)^2$ и высоту эквивалентную т.т. $H = \frac{L}{N} = \frac{w^2}{16 \cdot R_f \cdot L}$ [29].

Нисходящая ТСХ метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот. После проведения восходящей ТСХ метиловые эфиры алкилбензолсульфокислот элюировали с пластин методом нисходящей ТСХ. Для этого из пластины вырезали фрагмент, соответствующий зоне МЭ АБСК, пластину разворачивали на 90°, к верхнему краю пластины на сорбент подводили мостик из фильтровальной бумаги ~ 3×7 см («белая лента», ООО «Экротхим»). Нижний край пластины срезали под углом в 15°. Мостик помещали в чашку с элюентом. Элюирование проводили 20 см³ ацетонитрила. Элюат собирали

в сердцевидную колбу, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Сухой остаток перерастворяли в ~ 1 см³ метанола и количественно переносили в стеклянный флакон вместимостью 1.5 см³. Растворитель отгоняли в токе аргона. Сухой остаток перерастворяли в 190 мкл *n*-гексана, добавляли 10 мкл раствора внутреннего стандарта (раствор в *n*-гексане эйкозановой, генейкозановой и докозановой кислот с концентрациями 3.43, 1.72 и 3.47 нг/мкл соответственно при условии отсутствия данных веществ в анализируемых экстрактах) и переносили в микропробирку вместимостью 200 мкл. Анализ проводили методом ГХ-МС с ионизацией электронным ударом (ЭИ 70 эВ) с использованием хромато-масс-спектрометра «7890B GC System, 7000C GC/MS Triple Quad» (Agilent, США) с капиллярной колонкой HT8 30 м, 0.25 мм (SGE Analytical Science, Австралия). Условия анализа описаны [16].

Подготовка проб воды. Пробы природной и снеговой воды объемом ~ 1.0 дм³ и сточную воду объемом ~ 0.05 дм³ пропускали через фильтр из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0.45 мкм («Владисарт», Россия) с использованием фильтр-аппарата (Duran Group, Германия). Экстракцию АСПАВ с фильтра проводили 2 см³ этанола в ультразвуковой ванне дважды в течение 2 мин. Экстракты центрифугировали 3 мин при 13400 об/мин. Супернатант объединяли с профильтрованной пробой воды. При необходимости хранения пробы воды во время пробоотбора консервировали этанолом с концентрацией $\leq 10.0\%$. Воду пропускали через патроны «Discovery® DSC-18 SPE» с полимерно-сшитой фазой, модифицированной концевыми группами C18 (18%) (Supelco, США) в условиях вакуума от -0.05 до -1.0 МПа при скорости 30 см³/мин. Аналиты элюировали 10 см³ метанола. Растворитель отгоняли на роторном испарителе до объема ~ 0.5 см³. Экстракт количественно переносили в стеклянный флакон вместимостью 1.5 см³. Растворитель отгоняли в токе аргона. Сухой остаток метилировали ТМОФ,

перерастворяли в *n*-гексан (100 мкл), нанесли на пластины и хроматографировали методом ТСХ как описано выше.

Обсуждение результатов

Проведена восходящая ТСХ алкилбензолсульфонатов натрия и метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот на пластинах с силикагелем «Kieselgel 60 F₂₅₄» в системе апротонный : протонный растворители. Визуализация пластин в УФ при 254 нм показала, что АБС остаются на линии старта при использовании в качестве подвижной фазы смеси растворителей *n*-гексан : метанол в соотношении 23 : 1 по объему. В отличие от АБС (рис. 1, зоны «1») их метилированные производные (20 изомеров, принадлежащих к четырем гомологическим группам C10-C13) перемещаются на пластинах с силикагелем разными типами подвижных фаз, образуя общую для всех гомологических групп симметричную зону (рис. 1, зоны «2»). Изомеры и гомологи не разделяются в указанных условиях. Аналогично ведут себя указанные соединения на пластинах «Sorbfil». Концентрация суммы аналитов в пробе свидетеля, достаточная для визуализации в УФ, составляет 25-200 мкг.

Для зон МЭ АБСК установлены средние значения коэффициентов удерживания ($n=16$) на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄» ($R_f=0.62$) и «Sorbfil» ($R_f=0.71$) с повторяемостью, характеризующейся значениями относительного стандартного отклонения (ОСО) 0.04 для обоих типов пластин и среднеквадратичного отклонения (СКО) 6.1 и 5.9% соответственно (табл.). Из таблицы видно, что эффективность разделения *N* на пластинах «Sorbfil» (~ 700 т.т.) почти вдвое выше, чем на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄». Тем не менее, пластины «Kieselgel 60 F₂₅₄» обладают рядом преимуществ, обеспечивая более простую и быструю подготовку проб. Это связано с их меньшей чувствительностью к изменению внешних условий, относительной влажности. Пластины «Kieselgel 60 F₂₅₄» не требуют предварительного насыщения ка

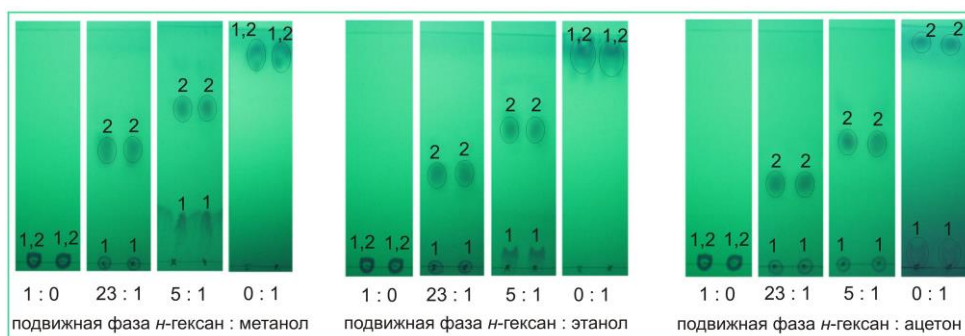


Рис. 1. Восходящая ТСХ алкилбензолсульфонатов натрия (зоны «1») и метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот (зоны «2») на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄». Подвижная фаза – смесь *n*-гексана с протонными растворителями. Каждая проба нанесена на пластину в двух повторностях ($n=2$). Визуализация в УФ при 254 нм.

Fig. 1. Ascending TLC of sodium alkylbenzenesulphonates (zones “1”) and methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids (zones “2”) on Kieselgel 60 F₂₅₄ plates. Mobile phase – mixture of *n*-hexane with protic solvents. Each sample was applied to the plate in duplicate ($n=2$). Manifested under UV at 254 nm.

Таблица 1. Качественные и количественные характеристики, полученные при тонкослойной хроматографии метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот
Table 1. Qualitative and quantitative characteristics obtained by thin layer chromatography of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids

Параметр (среднее значение, $n = 16$)	Тип пластины	
	«Kieselgel 60 F ₂₅₄ »	«Sorbfil»
L , мм	70.0	60.0
l , мм	42.8	42.4
l_{min} , мм	34.0	35.0
l_{max} , мм	52.5	51.0
w , мм	8.88	6.48
$R_f \pm \Delta$, $P=0.95$	0.62 ± 0.2	0.71 ± 0.2
ОСО оценки R_f	0.04	0.04
СКО оценки R_f , %	6.07	5.87
N , т.т.	~ 400	~ 700
H , мм	0.183	0.087
t , мин	10	10-30
V_r , % ($m=20, n=2$)	0.6	2.3

меры парами растворителя, имеют однородный слой сорбента по всей пластине в отличие от бороздчатой структуры слоя на пластинах «Sorbfil», обеспечивая ровную линию фронта подвижной фазы по всей ширине пластины. Так повторяемость оценки R_f двух параллельных проб на одной пластине оценена значениями коэффициентов вариации V_r 0.6 и 2.4% для «Kieselgel 60 F₂₅₄» и «Sorbfil» соответственно. Время хроматографирования t на пластинах «Sorbfil» варьируется в зависимости от степени насыщения камеры (табл.).

С использованием метода ГХ-МС показано, что нисходящая ТСХ ацетонитрилом обеспечивает количественное (95.0-100.0 %, $n=6$) элюирование зоны метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот с пластин. На рисунке (рис. 2) представлены масс-хроматограммы (m/z 199) раствора МЭ АБСК до проведения ТСХ (суммарное содержание аналитов в пробе 1.53 ± 0.02 мкг) и после (1.57 ± 0.08 мкг, $n=6$). Показано, что экстракция аналитов с пластин ацетонитрилом, метанолом, этанолом, ацетоном при облучении ультразвуком или при нагревании до

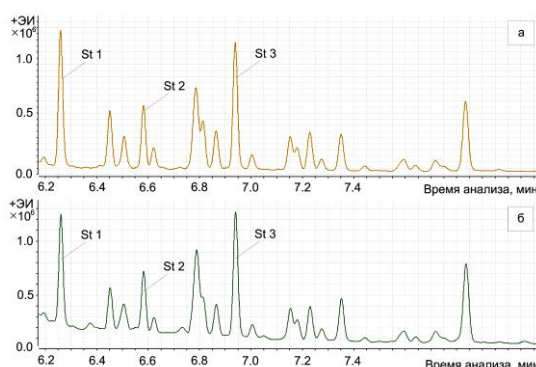


Рис. 2. Масс-хроматограммы (m/z 199) стандартной смеси метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот, полученные на хромато-масс-спектрометре «6890В GC System / 7000С GC/MS Triple Quad» с колонкой HT8 30 м: а – до проведения ТСХ; б – после восходящей и нисходящей ТСХ на пластине «Kieselgel 60 F₂₅₄». В качестве хроматографических стандартов использованы метиловые эфиры эйкозановой (St 1), генэйкозановой (St 2) и докозановой (St 3) кислот. Концентрация суммы АБС в анализируемых пробах – 7.65 мкг/см³. Масса АБС, введенных в инжектор – 22.95 нг.

Fig. 2 Mass chromatograms (m/z 199) of standard mixture of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids, obtained using a gas chromatograph coupled to mass-spectrometer 6890В GC System, 7000С GC/MS Triple Quad with an HT8 30 m column: a – before TLC; b – after ascending and descending TLC on a Kieselgel 60 F₂₅₄ plate. Methyl esters of eicosanoic (St 1), heneicosanoic (St 2), and docosanoic (St 3) acids were used as chromatographic standards. The concentration of the total linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in the analysed samples was

температуры кипения растворителя обеспечивает десорбцию аналитов ~25-70%. Это объясняется микропористой структурой сорбента. Элюирование метанолом и этанолом дает плохие результаты в связи с их меньшей (до трех и до восьми раз) подвижностью по сравнению с MeCN.

Поведение метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck) и «Sorbfil» (ИМИД) позволило использовать метод ТСХ для доочистки экстрактов проб воды. Первая стадия очистки реальных проб происходит параллельно с концентрированием алкилбензолсульфонатов из воды на патронах с обращено-фазным сорбентом «Discovery® DSC-18 SPE». Для исключения систематической погрешности при фиксации проб воды этанолом было предварительно приготовлено 6 растворов АБС (С 200 мкг/дм³) в дистиллированной воде объемом 1.0 дм³ с содержанием этанола 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 и 10.0%. Каждый раствор готовили в восьми повторностях ($m=24, n=8$). Растворы (по две параллельных пробы каждого) пропускали через

патроны с сорбентом со скоростью 10, 15, 25 и 30 см³/мин. Анализ методом ВЭЖХ-УФ показал, что АБС полностью удерживаются сорбентом из водно-спиртовых растворов и могут быть количественно элюированы метанолом (100±3%). Вторая стадия очистки заключается в селективной экстракции неполярных и слабополярных веществ при перерастворении метилированных экстрактов воды в *n*-гексан. Результаты, полученные при проведении ТСХ гексановых экстрактов (третья стадия очистки) представлены на рисунке (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что очистка методом ТСХ позволяет выделять фракцию МЭ АБСК, очищенную как от пигментированных компонентов пробы, которые можно определить невооруженным глазом (рис. 3 Г, Е, З), так и от большей части примесей, видимых в УФ-области (рис. 3, Д, Ж, И). На рисунке (рис. 4) в качестве примера представлены масс-хроматограммы гомологов С10-С13 метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот, идентифицированных в пробе сточной воды, а также гомологов

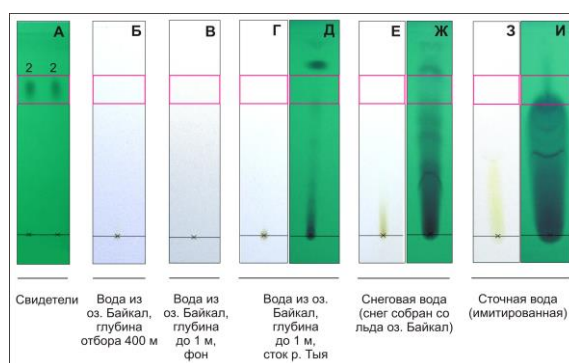


Рис. 3. Восходящая ТСХ на пластинах «Kieselgel 60 F₂₅₄» метилированных экстрактов проб воды из оз. Байкал, отобранной батометром на центральной станции разреза р. Солзан – ст. Маритуй с глубины 400 м (Б) и с глубины 0.0–1.0 м (В); поверхностной воды из оз. Байкал, отобранной в районе впадения в озеро реки Тья (Г, Д); снеговой воды (снег отобран в районе пос. Байкал со льда озера) (Е, Ж); имитированной неочищенной сточной воды (З, И). Визуализация в видимой области спектра (Б, В, Г, Е, З) и в УФ при 254 нм (А, Д, Ж, И). Раствор свидетеля (А, зона «2»). Розовым выделены области, соответствующие зоне метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот.

Fig. 3 Ascending TLC of methylated extracts of water samples on Kieselgel 60 F₂₅₄ plates: Lake Baikal water sampled from with a bathometer at the central station of the transect of Solzan River – Marituy railway station from a depth of 400 m (B) and from a depth of 0.0–1.0 m (C); surface water from Lake Baikal, sampled in the area where the Tyuya River flows into the lake (D, E); snow water (snow collected in the area of the village of Baikal from the ice of the Lake Baikal) (F, G); simulated untreated wastewater (H, I). Visualisation in the visible region of the spectrum (B, C, D, F, H) and in the UV at 254 nm (A, E, G, I). Tracking solution (A, zone “2”).

The areas corresponding to the zone of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids are highlighted in pink.

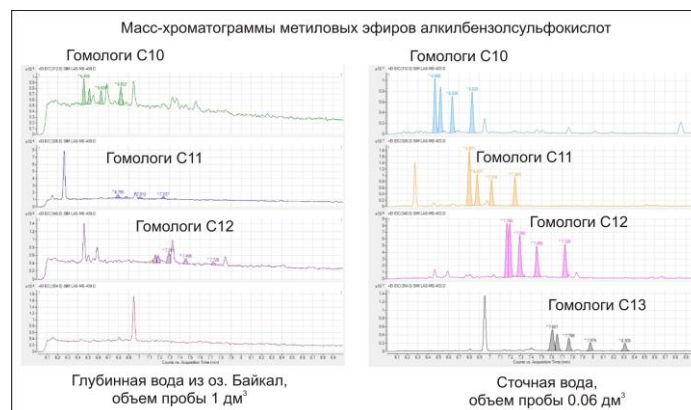


Рис. 4. Масс-хроматограммы гомологов (пики выделены) метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот с длиной алкильной цепи C10 (m/z 312), C11 (m/z 326), C12 (m/z 340), C13 (m/z 354), идентифицированные в пробах глубинной воды оз. Байкал (глубина отбора 400 м) и сточной воды. Объем анализируемых проб – 1 см³. Объем пробы, вводимой в инжектор – 3 мкл. Хроматограммы получены на хромато-масс-спектрометре «6890B GC System / 7000C GC/MS Triple Quad» с колонкой HT8 30 м, 0.25 мм.

Fig. 4. Mass chromatograms of homologues (peaks highlighted) of methyl esters of alkylbenzenesulphonic acids with a C10 alkyl chain length (m/z 312), C11 (m/z 326), C12 (m/z 340), C13 (m/z 354), identified in samples of deep water from Lake Baikal (sampling depth was 400 m) and waste water. The volume of analysed extracts was 1 cm³. The sample volume injected into the injector was 3 μl. Chromatograms were obtained using a 6890B GC System / 7000C GC/MS Triple Quad gas chromatograph coupled to mass spectrometer with an HT8 30 m, 0.25 mm column.

C10-C12, идентифицированных в пробе отобранной в южной котловине озера Байкал на центральной пелагической станции
 глубинной воды (глубина отбора 400 м),



разреза от поселка Солзан на восточном побережье до села Маритуй на западном. В сточной воде идентифицировано 18 пиков метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот, а в пробе глубинной воды – 13 пиков. Отмечено, что содержание гомологов С13 в глубинной воде оз. Байкал ниже пределов обнаружения, содержание отдельных изомеров, отнесенных к гомологическим группам С11-С12 ниже пределов их определения, суммарное содержание гомологов С10 оценено значением 0.24 ± 0.02 мкг/дм³. Концентрация АБС в воде, полученной при таянии снега, отобранного со льда р. Крестовка в месте впадения ее в оз. Байкал (район пос. Листвянка, N 51°51.3', E 104°51.5', время отбора февраль 2023 г.) оценена значением 31.1 ± 1.0 мкг/дм³. Внутрилабораторная прецизионность определения гомологов С10 охарактеризована коэффициентом вариации $V=7.6\%$ ($m=33, n=2$).

Список литературы/References

1. Britton L.N. Surfactants and the environment. *J. of Surfactants and Detergents*, 1998; 1(1): 109-117. <https://doi.org/10.1007/s11743-998-0014-6>.
2. Moldovan Z., Avram V., Marincas O., Petrov P., Ternes T. The determination of the linear alkylbenzene sulfonate isomers in water samples by gas-chromatography/mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, 2011; 1218(2): 343-349. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.043>
3. LAS. Linear Alkylbenzene Sulphonate (CAS No. 68411-30-3). Revised Environmental Aspect of the HERA Report, February 2013. P. 1-55.
4. Linear alkylbenzene sulfonates. SIDS Initial Assessment Report for 20th SIAM. UNEP Publications, Paris, France, 19-21 April, 2005. P. 1-357.
5. Приказ № 83 от 21.02.2020 “Об утверждении нормативов предельно допустимых воздействий на уникальную экологическую систему озера Байкал и

Заключение

Установлены значения коэффициентов удерживания $R_f=0.62$ и $R_f=0.71$ зон метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот на пластинах «Kieselgel 60» (Merck, Германия) и «Sorbfil» (ИМИД, Россия) соответственно при использовании в качестве подвижной фазы смеси растворителей гексан : метанол 23 : 1 (по объему). На примере реальных проб природной, снеговой и сточной воды показана возможность использования указанных пластин в анализе АСПАВ для выделения и концентрирования узкой фракции метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот методом восходящей ТСХ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

perechnya vrednykh veshchestv, v tom chisle veshchestv, odnosyashchikhsya k kategoriyam osobo opasnykh, vysokopasnykh, opasnykh i umerenno-opasnykh, dlya unikalnoi ekologicheskoi systemy ozera Baikal” [The Order No. 83 from 21.02.2020 “On the statement of the standards of maximum permissible effects on Lake Baikal unique ecological system and the list of hazardous substances including extremely-hazardous, high-hazardous, hazardous, and moderate-hazardous substances for Lake Baikal unique ecological system]. The Ministry of Natural Resources and Ecology of Russian Federation. (In Russ.)

6. Приказ № 552 от 13.12.2016 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения” с изменениями от 10.03.2020 [The Order No. 552 from 13.12.2016 “On the statement of the stand-



ards of water quality of fisheries water bodies including maximum permissible concentration of toxic substances in fisheries water bodies” including corrections from 10.03.2020]. The Ministry of Agriculture of Russian Federation. Зарегистрировано в МИНЮст РФ 13.01.2017 г., рег. № 45203. (In Russ.)

7. Nikonova A.A., Mizandrontsev I.B., Bazhenov B.N. et al., Khanaev I.V., Shabalina O.V., Afanasyeva A.A., Avezova T.N., Chindyavskaya A.N., Bityutsky A.N., Kan A.Y., Karikh L.G., Dubrova K.S., Vorobyeva S.S., Glyzina O.Y. Toxic effect of anionic surfactants on freshwater sponge *Lubomirskia baikalensis* and its endosymbiotic microalgae *Chlorella* sp. *Diversity*, 2023; 15: 77. <https://doi.org/10.3390/d15010077>.

8. Belanger S.E., Bowling J.W., Lee D.M., Le Blank E.M., Kerr K.M., McAvoy D.C., Christman S.C., Davidson D.H. Integration of aquatic fate and ecological responses to linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in model stream ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002; 52: 150-171. <https://doi.org/10.1006/eesa.2002.2179>.

9. Lewis A.M. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Wat. Res.*, 1991; 25(1): 101-113. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90105-Y](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90105-Y).

10. Gouda A.M.R., Hagraas A.E., Okbah M.A., El-Gammal M.I. Influence of the linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on hematological and biochemical parameters of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2022; 29: 1006-1013. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.09.074>

11. Jorgensen E., Christoffersen K. Short-term effects of linear alkylbenzene sulfonate on freshwater plankton studied under field conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2000; 19(4): 904-911. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190417>

12. Nikonova A.A., Vorobyeva S.S. Nonspecific response of Lake Baikal phytoplankton to anthropogenic impact. *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*, 2022, 26: 467-476. <https://doi.org/10.18699/VJGB-22-57>

13. Zhou J., Wu Z., Yu D., Pang Y., Cai H., Liu Y. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate to aquatic plant *Potamogeton perfoliatus* L. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2018; 25(32): 32303-32311. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3204-7>

14. Preethi P.S., Hariharan N.M., Vickram S., Rameshpathy M., Manikandan S., Subbaiya R., Karmegam N., Yadav V., Ravindran B., Chang S.W., Awasthi M.K. Advances in bioremediation of emerging contaminants from industrial wastewater by oxidoreductase enzymes. *Bioresource Technology*, 2022; 359: 127444. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127444>

15. Bradai M., Han J., El Omri A., Funamizu N., Sayadi S., Isoda H. Effect of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on human intestinal Caco-2 cells at non cytotoxic concentrations. *Cytotechnology*, 2016; 68(4): 1267-1275. <https://doi.org/10.1007/s10616-015-9887-4>

16. Nikonova A.A., Proidakov A.G., Rokhin A.V., Chindyavskaya A.N., Dylgerova S.D., Rokhina E.F., Khanaev I.V. Efficient and green esterification approach for determining of sodium alkylbenzene sulfonates in dry extracts. *Talanta Open*, 2023; 8: 100238. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100238>

17. DIONEX. Application Note 219. Determination of linear alkylbenzene sulphate in treatment plant wastewater streams using on-line solid-phase extraction followed by HPLC with fluorescence detection. Available at: <http://www.cromlab.es/Articulos/Columnas/HPLC/Thermo/Account/SURF/81963-AN219-LC-LAS-Surfactant-05Oct2009-LPN2152.pdf> по состоянию на 18.08.2023 (accessed 25.08.2023). (In Russ.)



18. Ding W.H., Chen C.T. Analysis of linear alkylbenzene sulfonates in water samples by large-volume injection-port derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1999; 857: 359-364. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00722-0)
19. Ding W.H., Lo J.-H., Tzing S.-H. Determination of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation products in water samples by gas chromatography with ion-trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1998; 818: 270-279. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00550-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00550-0)
20. Waters J., Garrigan J.T. An improved microdesulphonation/gas liquid chromatography procedure for the determination of linear alkylbenzene sulphonates in U.K. rivers. *Water Res.*, 1983; 17: 1549-1562. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90011-8)
21. Reemtsma T. Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 1996; 733: 473-489. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00738-5](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00738-5)
22. Guo P., Guan Z., Wang W., Chen B., Huang Yu. Determination of linear alkylbenzene sulfonates by ion-pair solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 2011; 84(2): 587-92. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.01.014>
23. Kirchner J.G. Thin layer chromatography. New York – Chichester – Brisbane – Toronto, John Wiley & Sons, Inc., 1978, 788 p.
24. Bhawani S.A., Sulaiman O., Hashim R., Mohamad Ibrahim M.N. Analysis of surfactants by thin-layer chromatography: A Review. *Tenside Surf. Det.*, 2011; 47(2): 73-80. <https://doi.org/10.3139/113.110054>
25. Voogt P., Knepper T.P. Quantification and quality assurance in surfactant analysis. Chapter 4. In: *Comprehensive Analytical Chemistry XL*. Eds by Knepper T.P., Barcelo D., and Voogt P. Elsevier Science B.V. 2003. P. 443-523. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)40007-X](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)40007-X)
26. Dyer S.D., Bernhard M.J., Cowan-Ellsberry C., Perdu-Durand E., Demmerle S., Cravedi J.-P. *In vitro* biotransformation of surfactants in fish. Part I: Linear alkylbenzene sulfonate (C12-LAS) and alcohol ethoxylate (C13EO8). *Chemosphere*. 2008; 72: 850-862. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.019>
27. Claben D., Ackermann J., Schaeffer A. Fate and behavior of ¹⁴C-labelled ionic compounds in a soil simulation test. *Science of the Total Environment*. 2021; 768: 144970. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144970>
28. Lawrence J.G. Chapter III. Surfactants. Chromatography. In: *Encyclopedia of separation science*. Ed. by Wilson I.D. Academic Press, 2000: 4310-4327.
29. Stauffer E., Dolan J.A., Newman R. Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Fire Debris Analysis*, 2008: 235-293. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50012-9>

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Никонова – гл. специалист по хромато-масс-спектрометрии лаб. хроматографии, к.х.н., Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия

Е.Ф. Рохина – доцент кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, к.х.н., Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

A.A. Nikonova – Chief Specialist in chromatography-mass spectrometry of the Laboratory of Chromatography, Dr. of Sci. (Chemistry), Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: alenaxis@list.ru

E.F. Rokhina – Associate Professor of the Department of Theoretical and Applied Organic Chemistry and Polymerization Processes, Dr. of Sci. (Chemistry), Irkutsk State University, Irkutsk, Russia, e-mail: lady.rokhina2017@yandex.ru



О.Ю. Глызина – рук. группы экспериментальной гидробиологии, с.н.с., к.б.н., Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия

С.Д. Дылгерова – студент химического факультета Иркутского государственного университета и практикант в лаборатории хроматографии Лимнологического института СО РАН, Иркутск, Россия

А.Н. Чиндявская – студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва) и практикант в лаборатории хроматографии Лимнологического института СО РАН, Иркутск, Россия

А.В. Рохин – профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, д.х.н., Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

А.Г. Пройдаков – профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, д.х.н., Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

O.Yu. Glyzina – Head of the Team of Experimental Hydrobiology, Senior Researcher, Dr. of Sci. (Biology), Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia,

S.D. Dylgerova – student of the Faculty of Chemistry of Irkutsk State University and intern in the Laboratory of Chromatography of the Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia

A.N. Chindyavskaya – student of the Faculty of Chemistry of Irkutsk State University and intern in the Laboratory of Chromatography of the Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia

A.V. Rokhin – Prof. of the Department of Theoretical and Applied Organic Chemistry and Polymerization Processes, Dr. of Sci. (Chemistry), Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

A.G. Proidakov – Prof. of the Department of Theoretical and Applied Organic Chemistry and Polymerization Processes, Dr. of Sci. (Chemistry), Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

Статья поступила в редакцию 01.09.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2024; принята к публикации 17.04.2024.

The article was submitted 01.09.2023; approved after reviewing 03.04.2024; accepted for publication 17.04.2024.