



УДК 543.544.43

## Газохроматографическое определение N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот

Дёшина О.А.<sup>1</sup>, Зыков А.В.<sup>1</sup>, Крысанова Т.А.<sup>2</sup>, Котова Д.Л.<sup>2</sup><sup>1</sup>Открытое акционерное общество «Эфирное», Алексеевка<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 21.03.2016 г.

Разработана методика газохроматографического определения N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот. Определение проводили методом газовой хроматографии с применением внутреннего стандарта – тетрадекана. Для установления коэффициентов чувствительности использовали N,N-диметиламинопропиламид лауриновой кислоты в совокупности с расчетным методом. Результаты исследования представляют интерес в области аналитического контроля производства ПАВ и могут быть применены в заводских лабораториях.

**Ключевые слова:** N,N-диметиламинопропиламиды жирных кислот, амидопропилбетаины, газовая хроматография.

## Gas chromatographic determination of N,N-dimethylaminopropylamides fatty acids

Deshina O.A.<sup>1</sup>, Zykov A.V.<sup>1</sup>, Krysanova T.A.<sup>2</sup>, Kotova D.L.<sup>2</sup><sup>1</sup>Open joint stock company «EFKO», Alekseevka<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh

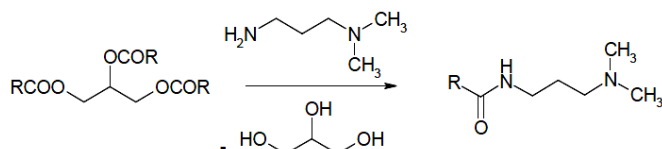
The technique of gas chromatographic determination of N,N-dimethylaminopropylamides fatty acids was developed. The assay was performed by gas chromatography with internal standard – tetradecane. To establish the sensitivity coefficients used N,N-dimethylaminopropylamide lauric acid together with the design method. The results of the study are of interest in the field of analytical control of the production of surfactants and can be used in factory laboratories.

**Keywords:** N,N-dimethylaminopropylamides fatty acids, amidopropylbetaines, gas chromatography.

### Введение

Амфотерные поверхностно-активные вещества (ПАВ), к которым относят амидопропилбетаины (АПБ) жирных кислот (ЖК), нашли широкое применение в качестве активной добавки в различные жидкие, пастообразные, моющие, стиральные и чистящие средства. АПБ на основе кокосового масла – весьма популярный компонент пеномоющих косметических продуктов, характерной чертой которого является замечательная способность очищать от жира корни волос и кожу головы [1, 2]. Как правило, процесс получения АПБ из растительных масел или метиловых эфиров ЖК включает две стадии:

- получение N,N-диметиламинопропиламидов (ДМАПА) жирных кислот, содержащих третичную аминогруппу:



где R - остаток жирной кислоты.

- алкилирование третичной аминогруппы галогенкарбоновой кислотой или ее солью с образованием бетаина [3, 4].

При производстве АПБ процесс получения ДМАПА ЖК играет немаловажную роль, поэтому аналитический контроль данного этапа синтеза категорически необходим. Известен косвенный способ определения степени завершенности синтеза ДМАПА из метиловых эфиров ЖК, основанный на установлении их остаточного содержания [5]. Информация же об определении непосредственно ДМАПА ЖК в литературе отсутствует. Таким образом, разработка легко выполнимой, экспрессной методики количественного определения ДМАПА ЖК представляется важной технологической задачей.

## Эксперимент

Определение содержания основного вещества в ДМАПА ЖК проводили методом газовой хроматографии с применением внутреннего стандарта – тетрадекана. Для установления коэффициента чувствительности использовали N,N-диметиламинопропиламид лауриновой кислоты производства SigmaAldrich (USA) с массовой долей основного вещества не менее 98.0 %.

Подготовка растворов. Готовят стандартный раствор тетрадекана концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup> в изопропиловом спирте. Для этого в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> взвешивают (2±0.1) г тетрадекана и при перемешивании доводят до метки изопропиловым спиртом.

Для приготовления градуировочных растворов в отдельные химические стаканы берут различные навески ДМАПА лауриновой кислоты от 50 до 100 мг. К навескам автоматическим дозатором добавляют 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора тетрадекана, мерным цилиндром приливают по 20 см<sup>3</sup> изопропилового спирта и перемешивают при нагревании 50-60°C на электромагнитной мешалке до полного растворения. Затем градуировочные растворы переносят в хроматографические вials объемом 2 см<sup>3</sup>.

Условия хроматографирования. Анализ проводили на газовом хроматографе Bruker 451 GC с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для разделения компонентов применялась капиллярная колонка BR-5ht (30 мх0.25ммх0.10 мкм) с неподвижной фазой – 100% диметилполисилоксан.

Выбраны следующие условия хроматографирования: объем вводимой пробы – 1 мкл, газ-носитель – гелий, функция постоянной линейной скорости газа-носителя – 45 см/с, температура испарителя – 360°C, с делением потока 40:1. Программирование термостата: начальная температура 150°C, подъем до 350°C со скоростью 20°C/мин, конечная температура выдерживается в течение 5 минут.

Установление коэффициента чувствительности. Коэффициент чувствительности ( $f_i$ ) каждого измерения устанавливают по формуле:

$$f_i = \frac{S_{st}}{M_{st}} \div \frac{S_a}{M_a} \quad (1)$$

где  $S_{st}$  – площадь стандарта тетрадекана;  $M_{st}$  – масса стандарта тетрадекана;  $S_a$  – площадь N,N-диметиламинопропиламида лауриновой кислоты;  $M_a$  – масса N,N-

диметиламинопропиламида лауриновой кислоты.

Средний (истинный) коэффициент чувствительности находили как среднее  $n$  измерений:

$$f_x = \frac{\sum_{i=1}^n f_i}{n} \quad (2)$$

Определение массовой доли ДМАПА ЖК в анализируемом образце. В химическом стакане берут навеску образца массой  $200 \pm 30$  мг, в случае предположения о незначительном содержании ДМАПА навеску увеличивают до 500 мг. Мерным цилиндром приливают  $20 \text{ см}^3$  изопропилового спирта, дозатором добавляют  $1 \text{ см}^3$  стандартного раствора тетрадекана, и перемешивают при нагревании  $50-60^\circ\text{C}$  на электромагнитной мешалке до полного растворения. Затем вносят  $250 \pm 50$  мг хлористого кальция и снова перемешивают в течение 2 мин. Полученную суспензию фильтруют и отстаивают 5-7 мин. Раствор для хроматографического анализа отбирают с поверхности и хроматографируют не менее трех раз.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена хроматограмма калибровочного раствора, содержащего тетрадекан и ДМАПА лауриновой кислоты (С12:0).

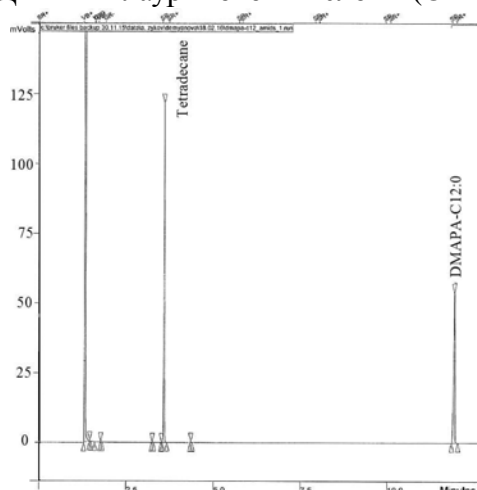


Рис. 1. Хроматограмма калибровочного раствора, содержащего тетрадекан и ДМАПА лауриновой кислоты (С12:0).

Экспериментально установленный коэффициент чувствительности  $f_{12}=1.01$  ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ). Коэффициенты чувствительности для амидов других кислот (образцов, синтезированных в лаборатории) могут быть получены расчётным способом [5-7].

Поправочный коэффициент ( $k_i$ ) для каждого амида вычисляют по формуле:

$$k_i = \frac{M_i}{(n-1) \cdot A_c}, \quad (3)$$

где  $M_i$  – относительная молекулярная масса, рассчитанная по химической формуле  $i$ -го компонента;  $n$  – количество атомов углерода в молекуле амида;  $A_c$  – относительная атомная масса углерода ( $A_c=12.01$ ).

Коэффициент чувствительности  $f_i$  для каждого амида рассчитывают по

формуле:

$$f_i = f_{12} \cdot \frac{k_i}{k_{12}} = 1.01 \cdot \frac{k_i}{1.48} \quad (4)$$

Коэффициенты чувствительности ДМАПА ЖК приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты чувствительности ДМАПА ЖК

$C_x$	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
$f_i$	1.14	1.08	1.04	1.01	0.98	0.97	0.95	0.95	0.94

На рис. 2 приведена типовая хроматограмма анализируемого образца ДМАПА ЖК. Выбранные условия хроматографирования являются оптимальными: незначительная продолжительность анализа (20 мин), высокое разрешение хроматографических пиков и эффективность колонки.

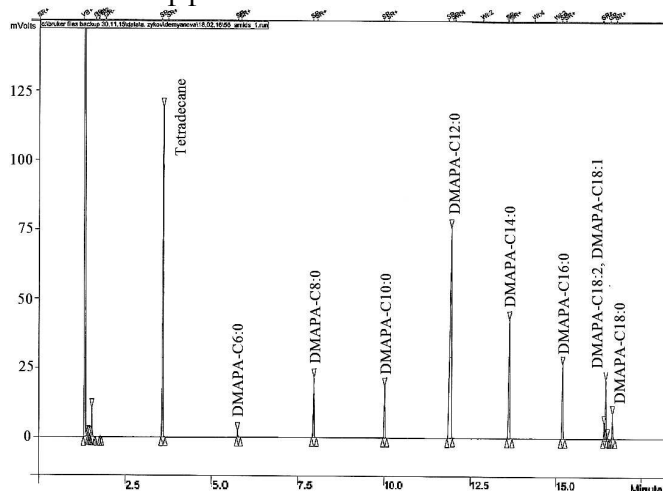


Рис. 2. Хроматограмма N,N-диметиламинопропиламидов ЖК

Из таблицы 2 видно, что относительное стандартное отклонение между результатами трех независимых единичных определений, выполненных при использовании одного метода, на идентичном испытуемом материале, в одной лаборатории, одним аналитиком, на одном оборудовании, за короткий промежуток времени не превышает 3 %.

Таблица 2. Результаты внутрिलाбораторных испытаний образцов ДМАПА ЖК

Образец	$\omega$ , %				$s(x)$	$s_r(x)$ , %
	1	2	3	$\omega_{\text{ср}}$ , %		
1	88.07	87.35	86.25	87.22	0.91	1.05
2	90.90	92.16	91.85	91.63	0.65	0.72
3	89.44	85.21	85.68	86.77	2.31	2.67
4	87.44	85.16	85.00	85.87	1.36	1.59

где  $s(x)$  – стандартное отклонение;  $s_r(x)$  – относительное стандартное отклонение.

## Заключение

Разработана методика газохроматографического определения N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот. Методика позволяет оценивать не только степень завершенности синтеза ДМАПА ЖК, но и может быть использована для оценки

остаточного содержания амидов жирных кислот в готовом продукте – амидопропилбетаине. Выполненное исследование представляет интерес для специалистов в области аналитического контроля производства ПАВ, полученные результаты могут быть внедрены в заводские лаборатории.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.» (Соглашение № 14.577.21.0182, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57715X0182).*

## Список литературы

1. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: ИГХТУ, 2007. 117 с.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. 768 с.
3. Крысин М.Ю., Столповская Н.В., Картавец П.А. // *Вестник воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2013. № 2. С. 42 - 44.
4. Ахмадиев Р.Р. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 6. С. 888-894.
5. Зыков А.В., Крысанов В.А., Мокшина Н.Я. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т.81. №5. С. 22-24.
6. ГОСТ Р 54686-2011. Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли насыщенных жирных кислот. М., 2013. 12 с.
7. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. М., 2005. 11 с.

## References

1. Nikolaev P.V., Kozlov N.A., Petrova S.N., *Osnovi chemistry and technology of synthetic detergents*, Ivanovo, IGKhTU, 2007. 117 p.
2. Surfactants and compositions. Directory / Ed. M.Yu. Pletneva. Moscow, "Firma Klavel", 2002. 768 p.
3. Krysin M.Yu., Stolpovskaya N.V., Kartavtsev P.A., *Vestnik Voronezh State University. Series: Chemistry. Biological. Pharmacy*, 2013, No 2, pp. 42-44.
4. Akhmadeev R.R. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 6, pp. 888-894.
5. Zykov A.V., Krysanov V.A., Mokshina N.Ya., *Factory laboratory. Diagnostic materials*, 2015, Vol. 81, No 5, pp. 22-24.
6. State Standard 54686-2011. Confectionery. Method of determination of a mass fraction of the sated fatty acids. Moscow, Standartinform Publ. 2013. 12 p.
7. State Standard 51483-99. Vegetable oils and fats animal. Determination by gas chromatography of constituent contents of methyl esters of total fatty acid content. Moscow, Standartinform Publ. 2005. 11 p.

**Дешина Ольга Андреевна** – магистр 2 г/о ВГУ, Воронеж, начальник производственной лаборатории анализа мыловаренной продукции ОАО «ЭФКО», Алексеевка.

**Зыков Алексей Владимирович** – к.х.н., инженер-химик по внедрению инновационных методик обособленного подразделения, пос. Малобыково ОАО «ЭФКО», Алексеевка.

**Крысанова Татьяна Анатольевна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж.

**Котова Диана Липатьевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Deshina Olga A.** – student master, Voronezh State University, Voronezh, head of industrial laboratory analysis soap products ОАО “EFKO”, Alekseevka, e-mail: o.a.deshina@efko.org

**Zykov Alexey V.** – Ph.D., chemical engineer on the application of innovative techniques separatesubdivision, Malobuiukovo village “EFKO”, Alekseevka

**Krysanova Tatiana A.** - Ph.D., associate professor Chair of Analytic Chemistry Voronezh State University, Voronezh

**Kotova Diana L.** - Doctor (Chemistry), professor Chair of Analytic Chemistry Voronezh State University, Voronezh