



УДК 543.062

Определение массовой доли монохлоруксусной кислоты в амидопропилбетаинах методом ГХ-МС

Ахмадиев Р.Р.¹, Ляпун Д.В.¹, Столповская Н.В.², Зорина А.В.²,
Перельгина И.Э.², Крысанова Т.А.², Плаксина Н.И.³

¹ОАО «ЭФКО», Алексеевка

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

³Воронежский экономико-правовой институт, Воронеж

Поступила в редакцию 13.11.2015 г.

Разработан способ количественного определения монохлоруксусной кислоты в амидопропилбетаинах методом ГХ-МС-анализа. Количественное определение монохлоруксусной кислоты проводили в виде метилового эфира методом внутреннего стандарта. Разработанная методика может быть использована в технологическом процессе получения амидопропилбетаинов, а также при контроле качества данного класса поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: ГХ-МС-анализ, монохлоруксусная кислота, амидопропилбетаин, поверхностно-активные вещества.

Determination of monochloroacetic acid mass fraction in amidopropylbetaines by GC-MS analysis

Akhmadeev R.R.¹, Lyapun D.V.¹, Stolpovskaya N.V.², Zorina A.V.²,
Perelygina I.E.², Krysanova T.A.², Plaksina N.I.³

¹EFKO, Alekseevka

²Voronezh State University, Voronezh

³Voronezh Economics and Law Institute, Voronezh

The target of the research were surfactants namely amidopropylbetaines commonly used in cosmetic and medical products. Monochloroacetic acid and its inorganic salts which applied to amidopropylbetaines production process have oral toxicity and irritation action that is exactly why it is necessary to control this substances content in the product. Methodology of monochloroacetic acid quantification and its salts in amidopropylbetaines was developed by GC-MS analysis with mass-selectively detector with application of internal standard.

Methodology of analysis consists in transformation of monochloroacetic acid into methyl ester by action of methanol in the presence of sulfuric acid by liquid-liquid microextraction and further gas chromatographic definition with carbon tetrachloride as an internal standard.

Keywords: GC-MS analysis, monochloroacetic acid, surfactants.

Введение

Амфотерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) или амфолиты, к которым относятся амидопропилбетаины, находят широкое применение в косметических средствах. Особенностью бетаинов является наличие в их молекуле и анионных, и катионных групп, позволяющих проявлять данным поверхностно-

активным веществам амфотерные свойства. Такие ПАВ обеспечивают практически идеальное очищение и почти не влияют на защитный барьер кожи. Синтез бетаинов возможен в результате кватернизации атома азота третичной аминогруппы диметиламинопропиламов жирных кислот под действием монохлоруксусной кислоты (МХУК) или ее солей [1-3].

МХУК - потенциально опасный алкилирующий агент, обладающий острой пероральной токсичностью (LD50 для белых крыс 50 мг/кг). Оказывает сильное раздражающее действие при попадании в глаза и на кожу [2]. В связи с этим актуальной задачей является определение содержания МХУК в амидопропилбетаинах. Рекомендуемое содержание монохлоруксусной кислоты в таких ПАВ не более 20 мкг/г [3].

Прямое определение МХУК можно проводить методами ВЭЖХ, ионной или газовой хроматографии, капиллярного электрофореза с УФ-спектрофотометрическим или масс-спектрометрическим детектированием. Однако для достижения низких пределов обнаружения (порядка 0.5 мкг/г) необходимо предварительное концентрирование образцов [4-7].

Цель данной работы заключалась в разработке методики газохроматографического определения остаточного содержания монохлоруксусной кислоты в процессе синтеза амидопропилбетаинов.

Эксперимент

Методика количественного определения монохлоруксусной кислоты основана на превращении ее в метиловый эфир действием метанола в присутствии серной кислоты, последующей жидкостно-жидкостной экстракцией и хроматографировании с использованием раствора четыреххлористого углерода в качестве внутреннего стандарта.

В работе использовали следующие реактивы: четыреххлористый углерод (х.ч. для хроматографии, п «Компонент-Реактив»), гексан (х.ч. для хроматографии, «Криохром»), монохлоруксусную кислоту (х.ч., «Вектон»), концентрированную серную кислоту (98%, х.ч., «Вектон»), метанол (х.ч., «Вектон»), воду дистиллированную.

Для использования в качестве внутреннего стандарта готовили раствор четыреххлористого углерода в гексане концентрацией 250 мкг/см³. В качестве стандартного раствора использовали водный раствор монохлоруксусной кислоты концентрацией 3 мкг/см³. Для приготовления метилирующего агента к 17.500±0.100 г концентрированной серной кислоты при охлаждении и при перемешивании, аккуратно приливали 30 см³ метанола, затем смесь переносили в мерную колбу объемом 50 см³ и доводили до метки метанолом.

Приготовление калибровочных растворов. Готовили 10 калибровочных растворов. Помещали с помощью автоматических дозаторов в хроматографические вials объемом 10 см³ раствор внутреннего стандарта объемом 20 мкл и стандартный раствор объемом от 5±0.2 до 35±0.2 мкл. Добавляли 5 см³ метилирующего агента в каждый из калибровочных растворов, вials герметично закрывали и интенсивно встряхивали. Термостатировали при 85°C в течение 25 мин, охлаждали до комнатной температуры. В каждую вial добавляли 2 см³ гексана и 2 см³ насыщенного раствора сульфата натрия. Содержимое вial интенсивно встряхивали в течение 3 мин, затем центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5

мин. Верхний гексановый слой отбирали в хроматографические виалы объемом 1,5 см³ с помощью микродозатора и хроматографировали.

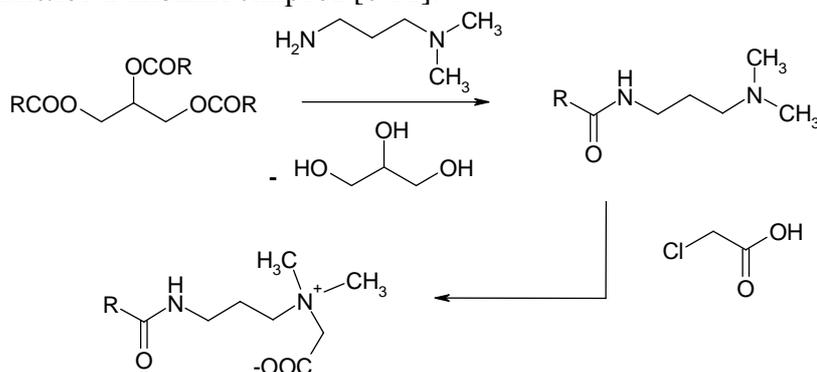
Условия хроматографирования. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890b с масс-селективным детектором Agilent 5977a. Для разделения компонентов применяли капиллярную колонку – HP-5 с неподвижной фазой – 5%-фенил-95%-метилполисилоксан. Длина колонки – 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина неподвижной фазы – 0.10 мкм. Газ-носитель – гелий, расход через колонку постоянный, 2 см³/мин. Температурный режим колонки – градиент, начальная температура 45°C, изотерма 5.0 мин, нагрев 20°/мин., до 230°C. Испаритель: деление потока 6:1, температура 250°C, объем вводимой пробы 1 мкл. Температура интерфейса детектора 280°C. Детектор: масс-спектрометрический квадрупольный Agilent 5977a, тип ионизации: электронный удар (70 эВ), температура ионного источника 230°C, масс-фильтра – 150°C. Спектр регистрировали в диапазоне 30-150 *m/z*. Программное обеспечение, применяемое для обработки результатов хромато-масс-спектрометрической информации: MassHunter Qualitative Analysis Ver., B.06.00, Agilent Tech., NIST MS Search 2.0 и библиотека масс-спектров – NIST11 от 19 мая 2011 года.

Промежутки времени регистрации выбранных ионов: стандарт – четыреххлористый углерод: 2.05 мин (ионы: 35, 47, 82, 117, 119, 121); метиловый эфир монохлоруксусной кислоты: 3.80 мин (ионы: 49, 59, 77, 108, 110).

Определение массовой доли монохлоруксусной кислоты. В хроматографической виале объемом 10 см³ взвешивали (150±10) мг анализируемого образца, с помощью микрошприца помещали в виалу 20 мкл стандартного раствора, добавляли 5 см³ метилирующего раствора, виалу герметично закрывали, интенсивно встряхивали. Термостатировали при 85°C в течение 25 минут, охлаждали до комнатной температуры. Добавляли 2 см³ гексана и 1 см³ насыщенного раствора сульфата натрия. Содержимое виалы интенсивно встряхивали в течение 3 мин, затем центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 мин. Верхний гексановый слой отбирали в хроматографическую виалу объемом 1.5 см³ с помощью микродозатора и хроматографировали. Массовую долю монохлоруксусной кислоты определяли методом внутреннего стандарта.

Обсуждение результатов

Процесс получения амидопропилбетаинов основан на реакции алкилирования N,N-диметиламинопропиламидами жирных кислот монохлоруксусной кислотой или ее неорганическими солями. N,N-диметиламинопропиламиды в свою очередь получают из жирных кислот, галогенангидридов, триглицеридов растительных масел или эфиров жирных кислот и низших спиртов [8-11].



Среди коммерчески доступных амидопропилбетаинов наибольшее распространение получили продукты на основе кокосового масла. Одной из качественных характеристик для амидопропилбетаинов такого рода является содержание монохлоруксусной кислоты. Необходимо отметить, что не все производители регламентируют в паспортах качества данный показатель.

Наиболее распространённым методом определения галогенуксусных кислот является газовая хроматография с детектором электронного захвата или масс-селективным детектором. Из-за сильной полярности и необратимой сорбции в газохроматографических колонках, необходимо проведение дериватизации. Галогенуксусные кислоты чаще всего переводят в метиловые эфиры действием диазометана, диметилсульфата или метанола. Этерификацию проводят в присутствии катализаторов – трифторида бора, концентрированной соляной или серной кислот [12]. В работе [13] подробно описана методика определения монохлоруксусной кислоты в моче для концентраций от 0.01 мкг/см³. Аттестованные методики по определению МХУК в ПАВах отсутствуют.

В настоящей работе разработан способ газохроматографического определения МХУК в амидопропилбетаинах. Для использования в качестве внутреннего стандарта были апробированы следующие хлорсодержащие органические соединения: 1,1-дихлорэтан; 1,2-дихлорэтан; хлороформ; четыреххлористый углерод, аллил хлористый. Экспериментально было установлено, что наиболее подходящим является четыреххлористый углерод.

Выбор регистрируемых ионов проводили исходя из масс-спектрограмм градуировочных растворов в SCAN режиме с использованием функции Peak Purity программы ChemStation. Типовая хроматограмма приведена на рис. 1.

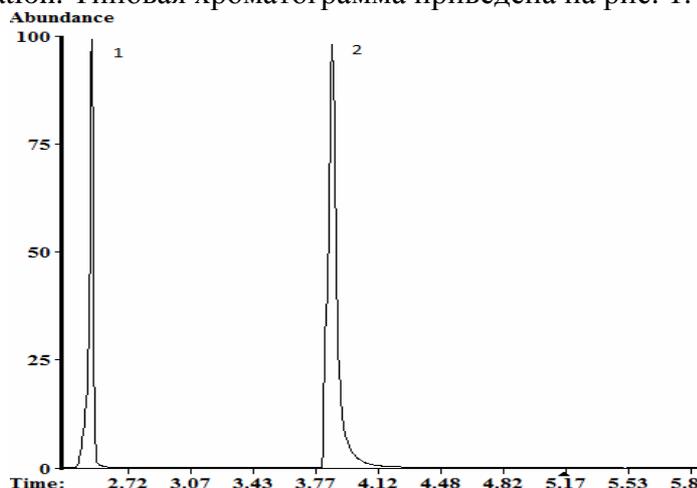


Рис. 1. Хроматограмма пробы амидопропилбетаина CRODATERIC CAB30-LQ в режиме SIM: 1 - пик четыреххлористого углерода, 2 - пик метилового эфира монохлоруксусной кислоты

Калибровочную функцию монохлоруксусной кислоты рассчитывали по следующей формуле, полученной из экспериментальных данных, при использовании метода линейной регрессии:

$$\frac{m_{mca}}{m_{st}} = a \frac{S_{mca}}{S_{st}} + b,$$

где m_{mca} - масса монохлоруксусной кислоты, г; m_{st} - масса внутреннего стандарта, г; S_{mca} - площадь пика монохлоруксусной кислоты; S_{st} - площадь пика внутреннего стандарта; a и b - константы регрессионной зависимости для монохлоруксусной

кислоты (различные значения констант наблюдаются при определении МХУК по данной методике на разных приборах).

Экспериментальные данные представляли собой значения отклика прибора в зависимости от концентрации монохлоруксусной кислоты (рис. 2). Коэффициент корреляции полученных результатов с калибровочной функцией составил $R^2=0.9979$.

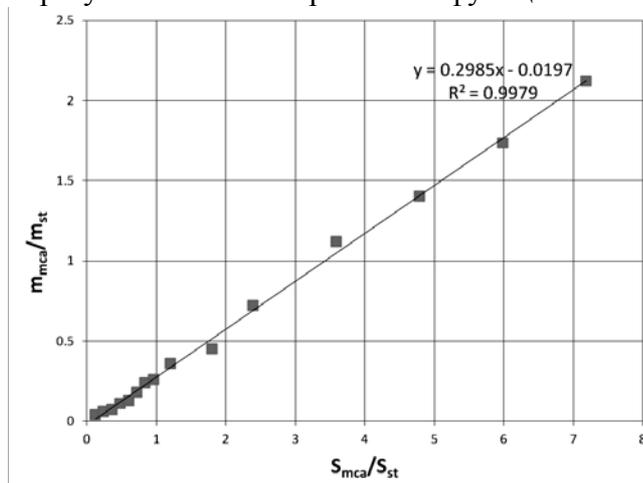


Рис. 2. Калибровочный график для определения монохлоруксусной кислоты по площади хроматографического пика

Далее параметры интегрирования вводились в ПО Chemstation. По полученным хроматографическим данным рассчитывалось содержание монохлоруксусной кислоты (ω_{mca} , мкг/г) в анализируемом образце по формуле:

$$\omega_{mca} = \left(a \frac{S_{mca}}{S_{st}} + b \right) \left(m_{st} \cdot \frac{1000}{m_x} \right),$$

где m_x – масса образца, мг.

По предложенному способу проанализированы 7 коммерческих образцов кокоамидопропилбетаинов различных производителей, в том числе:

- TEGO Betain производства компании Goldchmidt AG (Германия) с содержанием основного вещества 50%;

- Eco Betaine Matrix OT-30 и Eco Betaine Matrix OT-45 производства компании Matrix Oleochem Sdn Bhd (Малайзия) с содержанием основного вещества 30% и 45 %, соответственно;

- TINCI CAB-30 и TINCI CAB-45 производства компании Tinci Materials Technology Co (Китай) с содержанием основного вещества 30 и 45 %, соответственно;

- CRODA CAB35 и CRODATERIC CAB30-LQ производства компании Croda Singapore Pte Ltd (Сингапур) с содержанием основного вещества 35 и 30%, соответственно.

Полученные результаты представлены в табл. 1, регламентированные значения (ω_{pas}) указаны только для тех коммерческих образцов, в паспортах которых представлены данные о содержании монохлоруксусной кислоты.

В образцах: TEGO Betain, Eco Betaine Matrix OT-30, Eco Betaine Matrix OT-45 установленное содержание МХУК соответствует значениям, заявленным в паспортах качества. В паспортах образцов TINCI CAB-30, TINCI CAB-45, CRODA CAB35, CRODATERIC CAB30-LQ содержание МХУК не регламентируется, но установлено, что в этих образцах содержание МХУК высокое – более 30 мкг/г.

Таблица 1. Результаты количественного определения монохлоруксусной кислоты в коммерческих кокоамидопропилбетаинах (n=3; P=0.95)

Кокоамидо-пропилбетаин	TINCI CAB-30	TINCI CAB-45	TEGO Betain	CRODA CAB35	Eco Betaine Matrix OT-30	Eco Betaine Matrix OT-45	CRODA-TERIC CAB30-LQ
$\omega_{\text{мса}}$, мкг/г	32.7±1.8	50.4±2.1	1.9±0.2	88.5±2.7	6.8±0.3	20.7±1.2	124.8±4.3
$\omega_{\text{пас}}$, мкг/г	Н.Д.	Н.Д.	< 5	Н.Д.	< 20	<20	Н.Д.

$\omega_{\text{мса}}$ - среднее найденное значение содержания монохлоруксусной кислоты, мкг/г; $\omega_{\text{пас}}$ - паспортные значения содержания монохлоруксусной кислоты, мкг/г.

Выполненное исследование представляет интерес для специалистов в области аналитического контроля производства амидопропилбетаинов и композиций ПАВ на их основе, полученные результаты могут быть применены в заводских лабораториях.

Заключение

Разработана методика газохроматографического определения содержания монохлоруксусной кислоты в амидопропилбетаинах. Предложенные условия пробоподготовки и анализа обеспечивают высокую эффективность и чувствительность, что позволяет проводить испытания при концентрациях МХУК ниже 20 мкг/г.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Клавель». 2002. 768 с.
2. www.mca.akzonobel.com
3. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: ИГХТУ. 2007. 117 с.
4. Sajid Hussan R. Narsimha S.N., Alvi R., Nageswara Rao // *J. of chromatography A*. 1992. Vol. 600. No 2. pp. 316-319.
5. S. Hashimoto // *J. of High Resolution Chromatography*. 1998. Vol. 21. No 1. pp. 55-58.
6. Ya-Wen Ko T. J. et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 366. pp. 244-248.
7. D. Martnez // *J. of chromatography A*. 1998. Vol. 808. No 1-2. pp. 229-236.
8. Dan Feng et al. // *J. Surfact. Deterg.* 2012. Vol. 15. No 5. pp. 657-661.
9. Shi-Fa Wang, Furuno T., Cheng Zhi // *J. Wood Sci.* 2002. Vol. 48. No 5. pp. 419-424.
10. Quan H., Zhang X., Lu H., Huang Zh. // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. Vol. 10. No 5. pp. 1624-1632.
11. Крысин М.Ю., Столповская Н.В., Картавцев П.А. // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация.* 2013. № 2. С. 42-44.
12. Кириченко В.Е. // *Журнал Российского химического общества им. Менделеева.* 2002. Т. XLVI, № 4. С. 18 -27.
13. Алексеенко А.Н., Журба О.М., Меринов А.В., Королёва Г.Н. // *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. № 2. С. 174-180.

References

1. Surface-active substances and compositions. Reference book. / Under edition. M.Yu. Pletnev. M.: ООО «Firma Klavel», 2002. 768 p.
2. www.mca.akzonobel.com
3. Nikolaev P.V., Kozlov N.A., Petrova S.N., Fundamentals of chemistry and production technology of synthetic detergents. Ivanovo: IGKhTU, 2007. 117 p.
4. Hussan S., Narsimha R., Alvi S.N., Nageswara Rao R., *J. of chromatography A*, 1992, Vol. 600, No 2, pp. 316-319.
5. Hashimoto S., *J. of High Resolution Chromatography*, 1998, Vol. 21, No 1, pp. 55-58.
6. Ya-Wen Ko et al., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, Vol. 366, pp. 244-248.
7. Martnez D., *J. of chromatography A*, 1998, Vol. 808, No 1-2, pp. 229-236.
8. Dan Feng et al., *J. Surfact. Deterg.*, 2012, Vol. 15, No 5, pp. 657-661.
9. Shi-Fa Wang, Takeshi Furuno, Zhi Cheng, *J. Wood Sci.*, 2002, Vol 48, No 5, pp. 419-424.
10. Quan H., Zhang X., Lu H., Huang Zh., *Cent. Eur. J. Chem.*, 2012, Vol. 10, No 5, pp. 1624-1632.
11. Krysin M.Yu., Stolpovskaya N.V., Kartavtsev P.A., *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya*. 2013, No 2, pp. 42-44.
12. Kirichenko V.E., *Gurnal Rossiyskogo Khimicheskogo obshestva im. Mendeleeva*, 2002, Vol. XLVI, No 4, pp. 18 -27.
13. Alekseenko A.N., Gurba O.M., Merinov A.V., Koroleva G.N., *Analitika I control*, 2012, Vol. 16, No 2, pp. 174-180.

Ахмадиев Радик Ревенирович - инженер-химик по внедрению инновационных методик обособленного подразделения пос. Малобуково ОАО «ЭФКО», Алексеевка

Ляпун Денис Викторович – начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобуково ОАО «ЭФКО»; Алексеевка

Столповская Надежда Владимировна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Зорина Анна Вячеславовна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Перельгина Инна Эльгуджевна – аспирант кафедры органической химии ВГУ, Воронеж

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

Плаксина Наталья Игоревна – ст преп., Воронежский экономико-правовой институт, Воронеж

Akhmadiev Radik R. - chemical engineer on the application of innovative techniques separate subdivision Malobuikovo village “EFKO”, Alekseevka, e-mail: r.ahmadiev@brc.efko.ru

Lyapun Denis V. - chief of the Bureau of the development of innovation products of the separate subdivision Malobuikovo village “EFKO”; Alekseevka

Stolpovskaya Nadezhda V. - assistant professor Chair of Organic Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Zorina Anna V. - assistant professor Chair of Organic Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Perelygina Inna E. – Ph. D. student Chair of Organic Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Krysanova Tatiana A. - assistant professor Chair of Analytic Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Plaksina Natalya I. - Voronezh Economics and Law Institute, Voronezh