

УДК: 543.4:535.6

О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; Email: 270892denis@gmail.com

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксibenзойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100 при різних концентраціях останнього в системі. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

Ключові слова: міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні карбонові кислоти, потенціометричне титрування, константи іонізації.

В рамках концепції зеленої аналітичної хімії [1, 2] розвиток рідинної екстракції направлено на пошук нових екологічно привабливих екстрагентів й на мініатюризацію процесу шляхом розробки різних підходів, зокрема рідинно-рідинної мікроекстракції та її модифікації, твердофазної екстракції тощо [3–12]. Особливе місце посідають екстракційні системи без «класичного» органічного розчинника, які відносяться до багатокомпонентних, а розшаровування на дві рідкі (псевдорідкі) фази спостерігається за певних концентраційних умов та, як правило, додаткового фізико-хімічного ініціювання: температурного, мікрохвильового, ультразвукового, реакційного або їх комбінації. До останніх можна віднести й супрамолекулярні системи на основі водних розчинів нейногенних поверхнево-активних речовин (ПАР), які застосовують у міцелярно-екстракційному концентруванні. Зазвичай, під міцелярною екстракцією розуміють екстракцію з водного розчину нейногенних ПАР в невелику кількість міцелярно-збагаченої фази, яка не змішується з водою та утворюється при нагріванні системи вище температури помутніння [13]. Застосування міцелярної екстракції дозволяє значно спростити пробопідготовку та зменшити або повністю виключити застосування токсичних розчинників. Переваги міцелярної екстракції під час підготовки проб в порівнянні з класичною рідинною екстракцією полягають не тільки в мініатюризації процесу та економії розчинників, але й в підвищенні ефективності концентрування аналітів. До того ж міцелярна екстракція органічно поєднується з багатьма інструментальними методами аналізу: спектрофотометрією, атомно-абсорбційною спектроскопією, хроматографією та іншими.

На нашу думку, основним недоліком міцелярної екстракції є нагрівання аналізованих розчинів, зазвичай до 60–90 °С, що значно обмежує її придатність для

концентрування термічно нестійких аналітів. Для подолання цього недоліку запропоновані різні шляхи зменшення температури помутніння дією ультразвукового [14] чи мікрохвильового опромінення [15], висолюванням [16] або їх поєднанням. Необхідно констатувати, що вказані підходи лише частково дозволяють вирішити цю проблему, а саме сприяють незначному зниженню температури помутніння та зменшенню тривалості нагрівання. Проблема фізико-хімічної (ультразвукової та мікрохвильової) інтенсифікації міцелярної екстракції присвячено чималу кількості робіт, в тому числі й оглядових, а приклади використання хімічного ініціювання міцелярної екстракції є поодинокими. Наприклад, описано ініціювання міцелярної екстракції в системах на основі аніонних ПАВ дією хлоридної кислоти [17], фенол-індуковану міцелярну екстракцію [18] та бензоат (саліцилат) індуковану міцелярну екстракцію [19, 20]. До переваг підходів із використанням бензоатів та саліцилатів для ініціювання міцелярної екстракції слід віднести зниження температури помутніння до кімнатної, швидкість утворення компактною міцелярною фазою та простоту виконання. Проте вказані системи характеризуються вузькими інтервалами рН роботи, які можуть бути пов'язані із силовими показниками (pK_a) відповідних карбонових кислот.

Таким чином, метою даної роботи є пошук нових ініціаторів міцелярної екстракції для розширення робочих інтервалів рН використання, вивчення їх кислотно-основних властивостей та обґрунтування можливості їх аналітичного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані ароматичні карбонові кислоти (бензойна, 4-хлорбензойна, *o*-нітробензойна, 2,4-дигідроксibenзойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлова, саліцилова) попередньо перекристалізували. Потенціометрична установка складалася з рН-метру рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЭСК-106-03. Для проведення потенціометричного титрування до сухого стакану вносили 20 мл 0,01 або 0,001 М розчину досліджуваної сполуки у воді або водному розчині Тритону Х-100 заданої концентрації, занурювали електроди та титрували 0,1 або 0,01 М розчином калій гідроксиду порціями по 0,1 мл, а ближче до точки еквівалентності – по 0,05 мл. У випадку важкорозчинних кислот для титрування використовували 0,01 або 0,001 М розчини їх натрієвих солей, а в якості титранту використовували 0,1 або 0,01 М розчин хлоридної кислоти. Концентрацію Тритону Х-100 варіювали в інтервалі 0–10 об.% та підтримували сталою під час титрування. Після додання кожної порції титранту очікували встановлення рівноваги та реєстрували показання приладу. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій викладених в роботі [21].

Визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100 в присутності органічних та неорганічних речовин при варіюванні їх вмісту проводили як описано у роботі [22]. Температуру розчинів вимірювали за допомогою термометру зануреного безпосередньо в пробірку з досліджуваним розчином та у водяну баню. Нагрівання проводили зі швидкістю ~ 1 °С, а температуру помутніння фіксували по появі опалесценції розчинів.

Величини діелектричної проникності водно-органічних розчинів обчислювали за рівнянням Зільберштейна, як описано у наших попередніх роботах [23–25], а ве-

личини діелектричної проникності води та водних розчинів Тритону Х-100 взяті з робіт [26, 27].

Усі використовувані в роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче за «ч.д.а.». Одержані результати піддавали обробці методами математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури

Одним із шляхів модернізації та модифікації міцелярної екстракції є пошук підходів до інтенсифікації процесу аналітичного концентрування. Авторами [22] вивчено вплив природи аліфатичної та ароматичної моно-, дикарбонової, сульфо-, аміно- та оксикислот, спиртів, ряду S- та N-вмісних субстратів та їх сольових форм на температуру помутніння розчинів неіонної ПАВ Тритону Х-100. Показано, що домінуючий вплив на величину температури помутніння має індекс молекулярного зв'язування (структура), константа міжфазного розподілу (гідрофобність), а також значення часткового заряду атома водню кислотної групи індукуючих добавок.

В свою чергу, нами вивчено дію ряду речовин неорганічної та органічної природи на температуру помутніння ($t_{\text{пом}}$) розчинів Тритону Х-100 (рис. 1).

Аналіз даних наведених на рис. 1а вказує на те, що введення в системи на основі Тритону Х-100 неорганічних солей, які широко застосовуються для інтенсифікації рідинно-рідинної екстракції (висолювання) у випадку міцелярної екстракції не має суттєвого впливу на величини температури помутніння. З іншого боку, при введенні в хімічну систему сульфатів натрію або літію спостерігається помітне зниження

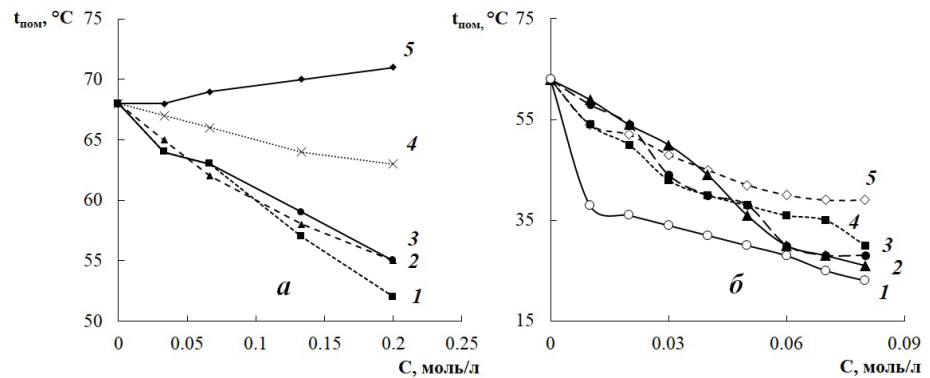


Рис. 1. Вплив на температуру помутніння 1 об.% водних розчинів Тритону Х-100: а) неорганічних електролітів (1 – натрій сульфат, 2 – літій сульфат, 3 – аммоній сульфат, 4 – натрій хлорид, 5 – калій йодид); б) органічних речовин (1 – натрій саліцилат, 2 – бензойна кислота, 3 – бурштинова кислота, 4 – саліцилова кислота, 5 – аскорбінова кислота).

Fig. 1. Influence on the cloud point temperature of 1 vol.% aqueous solutions of Triton X-100: а) inorganic electrolytes (1 – sodium sulfate, 2 – lithium sulfate, 3 – ammonium sulfate, 4 – sodium chloride, 5 – potassium iodide); б) organic substances (1 – sodium salicylate, 2 – benzoic acid, 3 – succinic acid, 4 – salicylic acid, 5 – ascorbic acid).

температури помутніння, проте воно не призводить до істотного покращення характеристик міцелярної екстракції, а для ініціювання утворення міцелярної фази не вдається уникнути нагрівання. З аналізу рис. 1б випливає, що введення в досліджувані системи органічних речовин, зокрема, карбонових кислот і їх солей сприяє зниженню температури помутніння розчину Тритону X-100, а найбільш істотний вплив мають бензойна кислота й саліцилова кислоти та їхні солі.

Утворення міцелярної фази відбувається при підвищенні температури за рахунок руйнування водневих зв'язків між молекулами води та атомами кисню молекул нейоногенних ПАВ і як наслідок їх дегідратації та різкого зменшення розчинності [11–13]. В даному випадку аналогічний ефект досягається введенням значної кількості ароматичної карбонової кислоти, яка утворюється в результаті реакції між сіллю відповідної кислоти та сильною мінеральною кислотою, а утворений буферний розчин додатково сприяє підтримці необхідного рН утворення аналітичної форми.

Представляє інтерес пошук інших ініціаторів міцелярної екстракції та дослідження їх кислотно-основних властивостей в організованих середовищах. Уваги заслуговують подібні до бензойної кислоти сполуки, зокрема 4-хлорбензойна, *o*-нітробензойна, 2,4-дигідроксибензойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлові кислоти, тощо.

Кисотно-основні властивості ініціаторів утворення міцелярної фази

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей ініціаторів міцелярної екстракції – ароматичних карбонових кислот, а саме бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот від вмісту Тритону X-100 у системі. Оскільки для міцелярної екстракції застосовують розчини Тритону X-100 в яких концентрація нейоногенної ПАВ перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, кислотно-основні властивості ароматичних карбонових кислот досліджували при вмісті нейоногенної ПАВ 0–10 об.%. Типові криві потенціометричного титрування та залежності величин pK_a від вмісту Тритону X-100 в хімічній системі наведено на рис. 2.

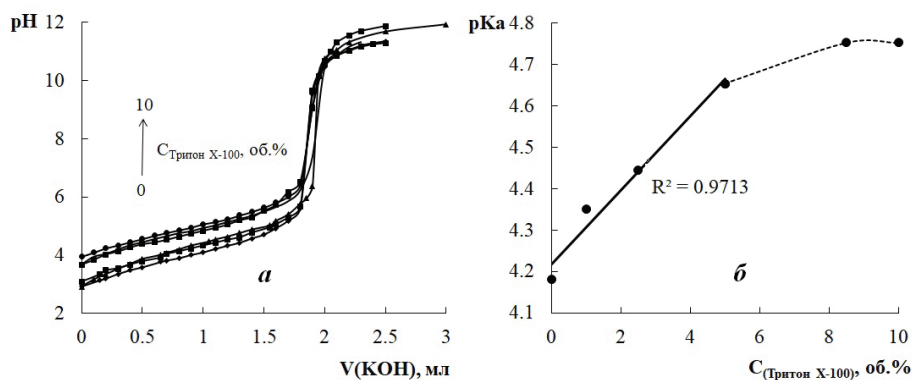


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування 0,01М розчину бензойної кислоти 0,01М розчином КОН (а) та зміна величин pK_a в залежності від концентрації Тритону X-100 (б).

Fig. 2. Potentiometric titration curves of a 0.01M solution of benzoic acid with a 0.01M solution of KOH (a) and the change in pK_a values depending on the concentration of Triton X-100 (b).

Збільшення вмісту нейоногенної ПАР призводить до послаблення кислотних властивостей бензойної кислоти. Величина pK_a лінійно збільшується до вмісту нейоногенної ПАР 5 об.%, а при подальшому збільшенні вмісту Тритону X-100 крива виходить на плато, а величина pK_a сягає $4,75 \pm 0,05$. Подібна поведінка характерна й для інших досліджених ініціаторів міцелярної екстракції. Відповідні константи іонізації досліджуваних сполук в організованих розчинах узагальнено в таблиці.

З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами величини pK_a ініціаторів міцелярної екстракції закономірно збільшуються зі збільшенням вмісту (об.%) Тритону X-100. Додатково зазначимо, що одержані нами величини pK_a узгоджуються з літературними даними, зокрема для бензойної та толуїлових кислот [28, 29].

Таблиця

Константи іонізації ароматичних карбонових кислот у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100 (n=5; P=0,95)

Table

Ionization constants of aromatic carboxylic acids in aqueous and Triton X-100 micellar solutions (n=5; P=0.95)

$C_{\text{TX-100}}, \%$	Бензойна кислота	o-Толуїлова кислота	m-Толуїлова кислота	n-Толуїлова кислота
0	$4,15 \pm 0,04$	$3,61 \pm 0,06$	$4,14 \pm 0,05$	$4,28 \pm 0,03$
2,5	$4,42 \pm 0,05$	$4,53 \pm 0,03$	$5,05 \pm 0,05$	$5,19 \pm 0,05$
5,0	$4,64 \pm 0,03$	$4,75 \pm 0,05$	$5,15 \pm 0,03$	$5,31 \pm 0,04$
7,5	$4,71 \pm 0,05$	$4,85 \pm 0,03$	$5,30 \pm 0,04$	$5,48 \pm 0,06$
10,0	$4,75 \pm 0,04$	$4,85 \pm 0,04$	$5,35 \pm 0,05$	$5,51 \pm 0,03$
$C_{\text{TX-100}}, \%$	2,4-дигідроксибензойна кислота	n-Хлорбензойна кислота	o-Нітробензойна кислота	Салицилова кислота
0	$4,19 \pm 0,06$	$3,95 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,04$
2,5	$4,26 \pm 0,05$	$4,15 \pm 0,03$	$2,42 \pm 0,03$	$3,29 \pm 0,04$
5,0	$4,44 \pm 0,04$	$4,35 \pm 0,05$	$2,69 \pm 0,05$	$3,42 \pm 0,05$
7,5	$4,56 \pm 0,03$	$4,48 \pm 0,04$	$2,91 \pm 0,05$	$3,59 \pm 0,03$
10,0	$4,65 \pm 0,03$	$4,53 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,04$	$3,67 \pm 0,04$

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на протолітичні властивості ініціаторів міцелярної екстракції, нами побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності, згідно рекомендацій [30]. В цілому, хід залежностей для досліджених сполук є подібним, тому на рис. 3 наведено результати на прикладі бензойної кислоти.

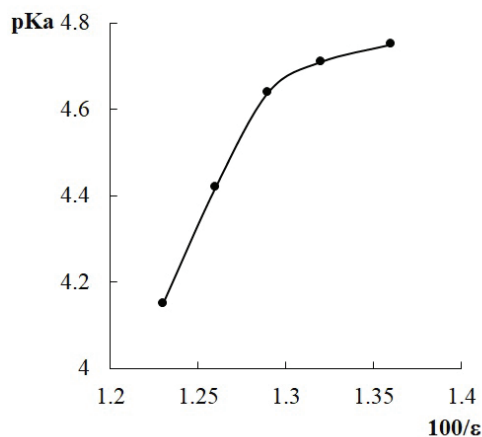


Рис. 3. Залежність pK_a бензойної кислоти від оберненої величини діелектричної проникності у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100.

Fig. 3. Dependence of pK_a of benzoic acid on the inverse dielectric permittivity in aqueous and Triton X-100 micellar solutions.

Залежності величини pK_a ароматичних карбонових кислот від оберненої діелектричної проникності в цілому подібні й мають дві практично лінійні ділянки, що найбільш виразно проявляється у випадку бензойної кислоти. Такий вид залежності є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів організованого середовища і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності міцелярного розчину призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних ароматичних карбонових кислот. Варто відзначити, що подальше збільшення вмісту Тритону X-100 мало впливає на величини досліджених ініціаторів, а відповідні залежності силових показників кислот від концентрації Тритону X-100 (рис. 2б) та оберненої діелектричної проникності середовища (рис. 3) виходять на плато.

Вибір ініціатору міцелярної екстракції

Цілеспрямований вибір ініціатору для міцелярної екстракції є достатньо складною задачею, проте дещо спростити її дозволяють дані щодо їх кислотно-основних властивостей у організованих середовищах. На нашу думку потрібно брати до уваги оптимальне рН утворення аналітичної форми, яке має потрапляти в інтервал рН буферної дії системи «ароматична карбонова кислота – її сіль», який складає приблизно $pK_a \pm 1$. Варто зазначити, що для аналітичних форм, які утворюються в достатньо кислому середовищі (рН утворення яких ≤ 2) природа ініціатору втрачає виняткову роль, а до уваги потрібно брати доступність та зручність у роботі (солі бензойної та саліцилової кислот).

Таким чином, в даній роботі методом потенціометричного титрування визначено константи іонізації ініціаторів міцелярної екстракції (бензойна, 4-хлорбензойна, 3-нітробензойна, 2,4-дигідроксibenзойна, *o*-, *m*-, *n*-толуїлова та саліцилова кислоти) в міцелярних розчинах Тритону X-100 при різних концентраціях нейоногенної

ПАР у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Galuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J.* The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices // *Trends Anal. Chem.*– 2013. – Vol. 50. – P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. *Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F.A., Guardia M.* Green extraction techniques in green analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.*– 2019. – Vol. 116. – P. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
3. *Camel V.* Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochim Acta Part B.*– 2003. – Vol. 58. – P. 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
4. *Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V.* Liquid-phase microextraction // *Appl. Spectrosc. Rev.*– 2020. – Vol. 55. – P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
5. *Campillo N., Vicas P., Šandrevič J., Andruch V.* Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques // *Appl. Spectrosc. Rev.*– 2017. – Vol. 52. – P. 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
6. *Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y.* Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements // *Microchem. J.*– 2020. – Vol. 157. – P. 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
7. *Samaddar P., Sen K.* Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation // *J. Ind. Eng. Chem.*– 2014. – Vol. 20. – P. 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
8. *Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.* Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review // *Talanta.*– 2013. – Vol. 110. – P. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
9. *de Almeida B., Arruda M., Ferreira S.* Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review // *Appl. Spectrosc. Rev.*– 2005. – Vol. 40. – P. 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
10. *Ojeda C., Rojas F.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // *Microchim. Acta.*– 2012. – Vol. 177. – P. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
11. *Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S.* Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point // *J. Water. Chem. Technol.*– 2008. – Vol. 30. – P. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
12. *Mortada W.I.* Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review // *Microchem. J.*– 2020. – Vol. 157. – P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
13. *Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W.* Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure // *Trends Anal. Chem.*– 2023. – Vol. 164. – P. 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
14. *Altunay N., Gürkan R., Orhan U.* A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry // *Food Addit. Contam. Part A.*– 2015. – Vol. 32. – P. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
15. *Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A.* Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products // *J. Anal. Atom. Spectrom.*– 2008. – Vol. 23. – P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
16. *Sato N., Mori M., Itabashi H.* Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a saltingout effect and its application to visual determination // *Talanta.*– 2013. – Vol. 117. – P. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
17. *Xia Q., Yang Y., Liu M.* Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples // *Spectrosc. Lett.*– 2014. – Vol. 47. – P. 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
18. *Дорошук В.А., Гонта Н.А., Куличенко С.А.* Фенол-индуцированная мицелярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100 // *Укр. хім. журн.*– 2008. – Т. 74. – С. 41–46.

19. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // *Microchem. J.*– 2018. – Vol. 142. – P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
20. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // *Chemical Papers.*– 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
21. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.– 178 с.
22. Куличенко С.А., Федорчук О.И., Дорожук В.А. Влияние природы, структуры и гидрофобности иницирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100 // *Доповіді НАН України.*– 2008.– № 8.– 131–138.
23. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2012. – Т. 17, № 3. – С. 29–36.
24. Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е.М., Чумак Н.В., Снигур Д.В. Электронодонорные свойства азотсодержащих органических оснований в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2018. – Т. 23, № 3. – С. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865)
25. Чеботарёв О.М., Рахлицька О.М., Снигур Д.В., Щербакова Т.М., Бевзюк К.В., Снигур К.В. Іонізація деяких нітрогеновмісних органічних основ у водно-етанольних і водно-ацетонових розчинах // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2020. – Т. 25, № 2. – С. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
26. Hansen C. M. Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
27. Asami K. Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures // *J. Phys.: Condens. Matter.*– 2007. – Vol. 19.– 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
28. Gerakis A.M., Koupparis M.A., Efstathiou C. E. Micellar acid – base potentiometric titrations of weak acidic and/or insoluble drugs // *J. Pharm. Biomed. Anal.*– 1993. – Vol. 11. – P. 33–41. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(93\)80146-R](https://doi.org/10.1016/0731-7085(93)80146-R).
29. Strong L.E., Copeland T.G., Darragh M., Waes C.V. Ionization of aqueous toluic acids: Conductance and thermodynamics // *J. Solution Chem.*– 1980.–Vol. 9. – P. 109–128 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00644483>
30. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: Изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004.– 326 с.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2023

O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, D. V. Snigur

Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; E-mail: 270892denis@gmail.com

LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 1: PROTOLYTIC PROPERTIES OF ACIDIC EXTRACTION INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA

Cloud point extraction is a powerful tool for the analytical preconcentration of trace amounts of analytes. The standard cloud point extraction procedure requires prolonged heating of the solution, which is not always appropriate in the case of thermally unstable analytes or analytical forms and significantly limits the capabilities of the method. One of the ways to modify cloud point extraction is to find approaches to intensifying the process of analytical concentration. The main disadvantage of cloud point extraction is the need for thermal, ultrasonic, infrared or any other initiation of the formation of the surfactant rich phase. The difficulty lies in the fact that such influence on the system is not always appropriate and possible, and can also negatively affect the formation of the target analytical form. The purpose of this work is to search for new initiators of cloud point extraction and justify the possibility of their analytical use. In the current paper, the ionization constants (pK_a) of some cloud point extraction initiators such as aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids) in water and Triton X-100 micellar solutions at various concentrations of surfactant in the

studied systems have been determined by the potentiometric titration method. It was found that the values of pK_a of aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids) in water and Triton X-100 micellar solutions naturally increase with increasing concentration of surfactant in the system. It is shown that the nature and the physico-chemical properties of the environment influence the nature and degree of change in the acid-base properties of the studied aromatic carboxylic acids (benzoic, 4-chlorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, *o*-, *m*-, *p*-toluic and salicylic acids). Criteria for the selection of cloud point extraction initiators are proposed, which allow analytical concentration to be carried out at room temperature.

Keywords: cloud point extraction, initiators, aromatic carboxylic acids, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Gałuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J. *The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices*. Trends Anal. Chem., 2013, vol. 50, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F.A., Guardia M. *Green extraction techniques in green analytical chemistry*. Trends Anal. Chem., 2019, vol. 116, pp. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
3. Camel V. *Solid phase extraction of trace elements*. Spectrochim Acta Part B., 2003, vol. 58, pp. 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
4. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. *Liquid-phase microextraction*. Appl. Spectrosc. Rev., 2020, vol. 55, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
5. Campillo N., Vicas P., Šandrejovč J., Andruch V. *Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques*. Appl. Spectrosc. Rev., 2017, vol. 52, pp. 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
6. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. *Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements*. Microchem. J., 2020, vol. 157, an. 105115. <https://doi.org/10.1016/j.micro.c.2020.105115>
7. Samaddar P., Sen K. *Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation*. J. Ind. Eng. Chem., 2014, vol. 20, pp. 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
8. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. *Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review*. Talanta, 2013, vol. 110, pp. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
9. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. *Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review*. Appl. Spectrosc. Rev., 2005, vol. 40, pp. 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
10. Ojeda C., Rojas F. *Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications*. Microchim. Acta., 2012, vol. 177, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
11. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. *Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point*. J. Water. Chem. Technol., 2008, vol. 30, pp. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
12. Mortada W.I. *Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review*. Microchem. J., 2020, vol. 157, an 105055. <https://doi.org/10.1016/j.micro.c.2020.105055>
13. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. *Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure*. Trends Anal. Chem., 2023, vol. 164, an 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
14. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. *A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry*. Food Addit. Contam. Part A, 2015, vol. 32, pp. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
15. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. *Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products*. J. Anal. Atom. Spectrom., 2008, vol. 23, pp. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>

16. Sato N., Mori M., Itabashi H. *Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a salting out effect and its application to visual determination*. *Talanta*, 2013, vol. 117, pp. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
17. Xia Q., Yang Y., Liu M. *Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples*. *Spectrosc. Lett.*, 2014, vol. 47, pp. 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
18. Doroshhuk V.A., Gonta N.A., Kulychenko S.A. *Fenol-ynducyrovannaja mycelljarnaja ekstrakcyja alyfatycheskyh karbonovyh kislot fazamy neyonnogo PAV Triton X-100* [Phenol-induced micellar extraction of aliphatic carboxylic acids with nonionic surfactant phases Triton X-100]. *Ukr. Chem. J.*, 2008, vol. 74, pp. 41–46. (in Russian)
19. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. *Microchem. J.*, 2018, vol. 142, pp. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
20. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. *Chemical Papers*, 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
21. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p.
22. Kulychenko S.A., Fedorchuk O. Y., Doroshhuk V.A. *Vlyjanye pryrody, struktury i gydrofobnosti iniciryujushhih dobavok na temperaturu pomutneniya vodnyh rastvorov neyonnogo PAV Triton X-100* [Influence of the nature, structure and hydrophobicity of initiating additives on the cloud point of aqueous solutions of nonionic surfactant Triton X-100]. *Dopovidi NAN Ukrainy*, 2008, no 8, pp. 131–138. (in Russian)
23. Chebotarev A.N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2012, vol. 17, no 3, pp. 29–36.
24. Chebotarev A.N., Rakhliitskaya E. M., Chumak N. V., Snigur D. V. *Jelektronodonomye svojstva azotsoderzhashhih organicheskikh osnovanij v vodno-jetanol'nyh i vodno-acetonovyh rastvorah* [Electron-donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2018, vol. 23, no 3, pp. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865) (in Russian)
25. Chebotarev A.N., Rakhliitskaya E. M., Snigur D. V., Shcherbakova T. M., Bevziuk K. V., Snihur K. V. *Ionizacija dejaknyh nitrogenovmisnyh organichnyh osnov u vodno-etanol'nyh i vodno-acetonovyh rozchynah*. *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2020, vol. 25, no 2, pp. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386) (in Ukrainian)
26. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
27. Asami K. *Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures*. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007, vol. 19, 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
28. Gerakis A.M., Koupparis M.A., Efstathiou C. E. *Micellar acid – base potentiometric titrations of weak acidic and/or insoluble drugs*. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1993, vol. 11, pp. 33–41. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(93\)80146-R](https://doi.org/10.1016/0731-7085(93)80146-R).
29. Strong L.E., Copeland T.G., Darragh M., Waes C.V. *Ionization of aqueous toluic acids: Conductance and thermodynamics*. *J. Solution Chem.*, 1980, vol. 9, pp. 109–128 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00644483>
30. Mchedlov-Petrosjan N.O. *Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. *Har'kov*, 2004, 326 p. (in Russian)