

УДК: 543.4:535.6

**О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, П. К. Коломоєць, Є. О. Шевченко,  
Т. М. Щербакова, Д. В. Снігур**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, 270892denis@gmail.com**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА  
ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 2:  
КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ  
ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ(IV)**

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) у вигляді комплексу з бромідом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію у міцелярну фазу неіоногенного ПАР тритону X-100. Показано, що введення в систему бензоату амонію при рН 1.0 та концентрації тритону X-100 0.5 об.% призводить до ініціювання утворення міцелярної фази за кімнатної температури. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 4,36–472 мкг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 1,31 та 4,36 мкг/л. Запропонована методика апробована при аналізі модельних розчинів та біологічно-активної добавки, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5,1%.

**Ключові слова:** міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні карбонові кислоти, спектрофотометрія, Германій(IV).

Застосування міцелярної екстракції (СРЕ) для попереднього концентрування та подальшого визначення різноманітних аналітів в останні роки привертає особливу увагу [1, 2]. Здатність розширюватися на дві фази мають водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) усіх типів, проте найбільш часто застосовується СРЕ фазами неіоногенних ПАР. Відповідна хімічна система існує як псевдооднорідний міцелярний розчин при низьких температурах, але при нагріванні вище певної критичної температури («точки помутніння») стає каламутним і розширюється на дві фази: одна з них, збагачена ПАР, – (міцелярна фаза), а інша – водна фаза [3]. 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 [4].

Для посилення ефекту розширення в СРЕ пропонуються також інші фізичні методи, такі як ультразвук [5] або мікрохвильове опромінення [6]. На відміну від температурного ініціювання, при якому виділення міцелярної фази починається через 15–60 хвилин, ультразвук дозволяє скоротити час виділення міцелярної фази до 5–30 хвилин (при температурах 30–70 °С). А при мікро-

хвильовому опроміненні потужністю 300–600 Вт розшарування починається через 5–10 хвилин [3, 4].

Попередню роботу було присвячено особливостям ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури дією ароматичних карбонових кислот та їхніх солей [7–9]. Метою даної роботи є вивчення умов утворення міцелярної фази, екстракції комплексу бромиду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) з Германієм(IV) та встановленні аналітичних характеристик комбінованої екстракційно-спектрофотометричної методики його визначення.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300–600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, USA) в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106–03.

Реагент МФДОХ синтезували аналогічно до інших похідних цього [10] конденсацією еквімолярних кількостей пірогаллолу А та бензоїлацетону в присутності бромідної кислоти.

Вихідний розчин МФДОХ з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі. Стандартний 1 мг/мл розчин Ge(IV) готували розчиненням 0,1441 г оксиду (ос.ч.) у розчині луку, який нейтралізували хлоридною кислотою та розбавляли дистильованою водою до 100 мл. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Розчин амоній бензоату із концентрацією 0,50–0,75 М готували розчиненням відповідної наважки у воді. Розчин Тритону X-100 із концентрацією 10 об. % готували наступним чином: 25 мл Тритону X-100 (з густиною 1,001 г/мл) вносили в мірну колбу місткістю 250 мл та розбавляли дистильованою водою. У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж «х.ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Для оптимізації умов міцелярної екстракції у поліпропіленових пробірках змішували розчини Ge(IV) та МФДОХ з концентрацією в інтервалі  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, варіюючи кислотність середовища інтервалі рН 1 ÷ 9, вміст нейногенної ПАР Тритону X-100 (0–3 об. %), концентрацію ініціатору (амоній бензоату) в інтервалі концентрацій 0–0,15 моль/л. Для інтенсифікації відділення міцелярної фази використовували центрифугування, варіюючи час (2–10 хв) та швидкість (1000–2500 об./хв). Водну фазу видаляли декантацією, а в'язку міцелярну фазу розбавляли розчинником.

Для визначення Ge(IV) методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) застосовували спектрометр Optima 2100DV (Perkin-Elmer) із кварцовим пальником. Вимірювання аналітичного сигналу проводили за наступних операційних параметрів: потужність 1300 Вт, витрати аргону (подача проби – 0,8 л/хв, допоміжний потік – 0,2 л/хв, плазмоутворюючий потік – 15 л/хв), аксіальне спостереження плазми, швидкість введення аналізованого розчину – 1,5 мл/хв, час розпилення досліджуваного розчину – 45 с, аналітична лінія Ge 209,426 нм.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено спектри поглинання комплексу Ge(IV) з МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування (рис. 1).

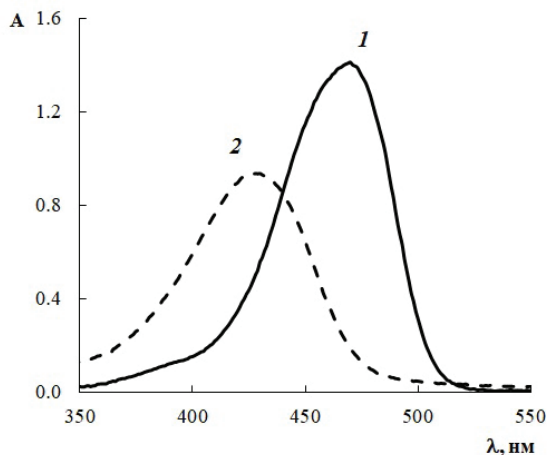


Рис. 1. Спектр поглинання комплексу Ge(IV) з МФДОХ (1) та реагенту МФДОХ (2) після міцелярної екстракції: рН 1,5,  $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l = 1$  см.

Fig. 1. Absorbance spectra of Ge(IV) complex (1) and reagent (2) after cloud point extraction: pH 1.5,  $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $l = 1$  cm.

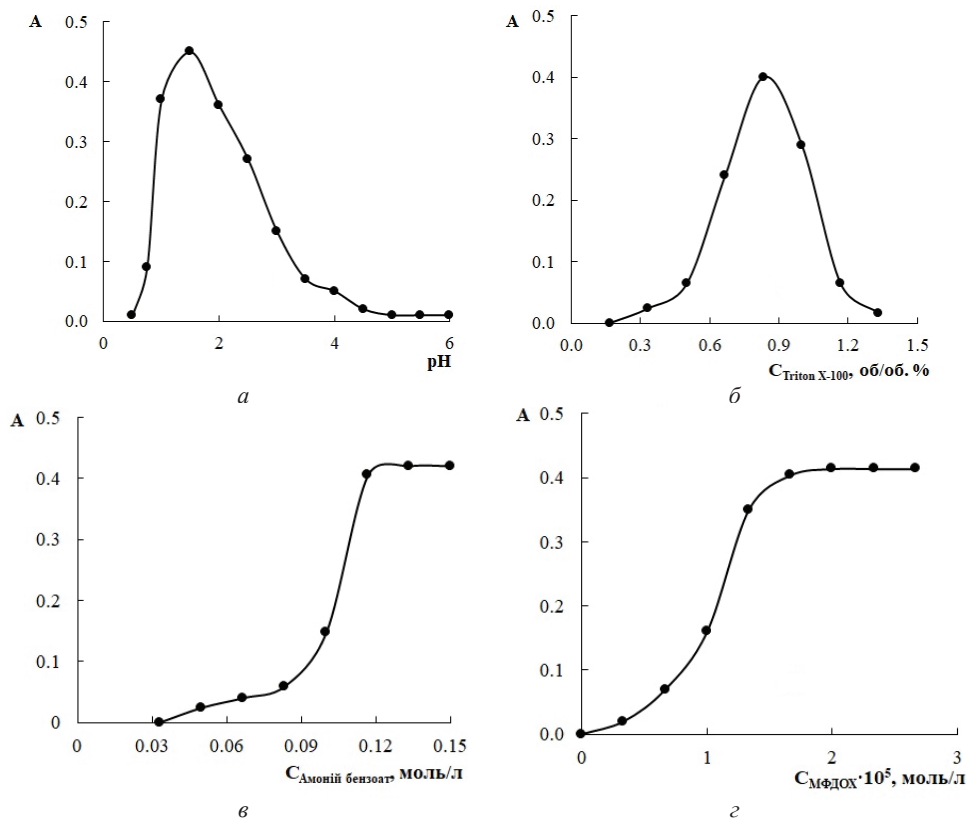
Як видно з рис. 1 реагент МФДОХ має одну інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 430 нм, при утворенні комплексу спостерігається bathochromic shift на 40 нм до 470 нм.

Досліджено вплив низки визначальних параметрів на утворення міцелярної фази Тритону X-100 та вилучення нею аналітичної форми (рис. 2).

Як видно з рис. 2а, оптимальне рН становить 1,5, а незначний зсув у більш кислу область порівняно із водними розчинами можна пояснити впливом ПАР там відповідно зміно кислотно-основних властивостей МФДОХ.

Досліджено селективність запропонованого методу. Встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів не впливають на визначення Ge (IV) за запропонованою методикою. Наступні іони не впливають на визначення Ge(IV) з МФДОХ у таких молярних співвідношеннях: 1:1200 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 1:700 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 1:400 ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 1:100 ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Визначенню заважають  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$ , які можуть бути замасковані фторидом натрію або попередньо видалені зі зразка.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його попереднього міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ, а аналітичні характеристики розробленої методики узагальнено в табл. 1.



**Рис. 2.** Вплив різних факторів на мицелярно-екстракційне концентрування 200 мкг/л Ge(IV): а) рН; б) концентрація тритона X-100; в) концентрація бензоату амонію; г) концентрація МФДОХ;  $l = 1$  см,  $\lambda = 470$  нм.

**Fig. 2.** The influence of various factors on the cloud point extraction of 200 µg/l Ge(IV): а) pH; б) concentration of Triton X-100; в) concentration of ammonium benzoate; г) reagent concentration;  $l = 1$  cm,  $\lambda = 470$  nm. Таблица 1

### АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРОБЛЕНОЇ МЕТОДИКИ

Table 1

Analytical characteristics of the developed method

Рівняння регресії	$A = 1,8581 C_{\text{Ge(IV)}} + 0,0357$
$R^2$	0,9985
Лінійність, мкг/л	4,36–472
Межа виявлення, LOD ( $3\sigma_b/b$ ), мкг/л	1,31
Межа визначення, LOQ ( $10\sigma_b/b$ ), мкг/л	4,36

Як видно з табл. 1, розроблена методика лінійна в широкому інтервалі концентрацій та характеризується низькою межею виявлення – 1,31 мкг/л. Методику апробовано при аналізі модельного розчину та біологічно-активної добавки, а результати визначення Ge(IV) узагальнено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення Ge(IV) у модельному розчині та дієтичній добавці (n = 3; P = 0,95)

Table 2

The results of the determination of Ge(IV) in the model solution and dietary supplement (n = 3; P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Знайдено пропонуваним методом	RSD, %	Знайдено ICP-OES	RSD, %
Модельний розчин*	198±10,6 мкг/л	5,1	195±12,1 мкг/л	5,9
Дієтична добавка**	19,8±0,98 мкг/мл	4,7	19,6±1,01 мкг/мл	4,9

\*модельний розчин містить 200 мкг/л Ge(IV); \*\* містить 20 мкг/мл Ge(IV) у формі цитрату.

Як видно з табл. 2, результати визначення Ge(IV) з МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування узгоджуються із результатами, одержаними методом ICP-OES, що свідчить про їх правильність, а відносна похибка визначення за розробленою методикою не перевищує 5,1%.

Таким чином, в даній роботі вивчено умови ініціювання міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для аналітичного концентрування Ge(IV) у формі його комплексу із реагентом МФДОХ. Показано, що градувальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування лінійний в інтервалі концентрацій 4,36–472 мкг/л. Запропоновану методику апробовано при аналізі модельних розчинів та біологічно-активної добавки.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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>
2. 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>
3. 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>
4. 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.– 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. 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>
6. 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>

7. Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2023. – Т. 28, № 3. – С. 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
8. 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. – P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
9. 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 // *Chem. Papers.*– 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // *Tetrahedron* – 2020. – Vol. 76, N42. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

Стаття надійшла до редакції 03.05.2024

**O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, P. K. Kolomojets, Ye. O. Shevchenko,  
T. M. Shcherbakova, D. V. Snigur**  
Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St,  
Odesa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

## LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 2: PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ge(IV)

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. It has been shown that salts of aromatic carboxylic acids can cause instantaneous formation of a surfactant-rich phase. In this work, the conditions of micellar extraction concentration of Ge(IV) in the form of a complex with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium bromide into the micellar phase of the nonionic surfactant triton X-100 were studied and optimized. It is shown that the introduction of ammonium benzoate into the system at a pH of 1.0 and a triton X-100 concentration of 0.5 vol.% leads to the initiation of the formation of a micellar phase at room temperature. The method of spectrophotometric determination of Ge(IV) with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium bromide after its micellar-extraction concentration has been developed. The calibration graph is linear in the concentration range of 4.36–472 µg/L, and the limits of detection and determination are 1.31 and 4.36 µg/L, respectively. The proposed method was tested in the analysis of model solutions and biologically active additives, and the relative standard deviation does not exceed 5.1%.

**Keywords:** cloud point extraction, initiators, aromatic carboxylic acids, spectrophotometry, Germanium(IV).

## REFERENCES

1. 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>
2. 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>
3. 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.microc.2020.105055>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. Zhukovetska O.M., Guzenko O.M., Snigur D.V. *Nyz'kotemperaturna analitychna micel'jarna ekstrakcija. Povidomlennja 1: Protolitychni vlastyvoli kyslotnyh iniciatoriv u organizovanyh seredovyshhah*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2023, vol. 28, no 3, pp. 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) (in Ukrainian)
8. 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>
9. 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*. Chem. Papers, 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>