

УДК 543.4:535.6

**К. В. Снігур, І. В. Чиж, Є. О. Шевченко,
М. О. Вірченко, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур**
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;
e-mail: snigur@onu.edu.ua

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 3: КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У даній роботі методами спектрофотометрії та потенціометрії визначені константи іонізації (рKa) 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину) та N,N-дифенілгуанідину у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100 при варіюванні вмісту останньої в хімічній системі. Встановлено, що на характер і ступінь змін кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук істотно впливають їх хімічна природа та фізико-хімічні характеристики середовища. Запропоновано критерії цілеспрямованого вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які забезпечують можливість здійснювати аналітичне концентрування за кімнатної температури.

Ключові слова: міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні аміни, потенціометрія, спектрофотометрія, константи іонізації.

З огляду на мету та концепцію зеленої аналітичної хімії [1] розвиток методів екстракційного концентрування нерозривно пов'язаний із пошуком нових екстрагентів та на мініатюризації самого процесу концентрування [3–7]. Таким вимогам відповідають системи, в яких використовуються супрамолекулярні розчинники. В цілому, до таких можна віднести і міцелярні фази поверхнево-активних речовин (ПАР), які використовуються у міцелярній екстракції. В таких системах розшаровування фаз спостерігається не тільки за певних концентраційних умов, а й внаслідок температурного, мікрохвильового, ультразвукового, реакційного ініціювання або їх комбінації. Під класичною міцелярною екстракцією, як правило, розуміють екстракцію з водного розчину нейоногенної ПАР в міцелярно-збагачену фазу ПАР, яка утворюється при нагріванні системи вище температури помутніння [5, 6]. Використання міцелярної екстракції дозволяє не тільки мініатюризувати процес, зменшити витрати розчинників і реагентів, а й підвищити ефективність концентрування цільових аналітів. Очевидно, що нагрівання аналізованих розчинів, зазвичай до 60–90 °С для ініціювання фазоутворення, суттєво обмежує використання міцелярної екстракції, зокрема по відношенню до концентрування термічно нестійких аналітів. На сьогодні відомі різні підходи до інтенсифікації фазоутворення дією ультразвукового [8] чи мікрохвильового опромінення [9], висолюванням [10] або їх поєднанням. Зазначимо, що приклади використання хімічного ініціювання міцелярної екстракції є поодинокими [11–13]. В попередній роботі [14] нами детально досліджено кислотно-основні властивості та обґрунтовані можливості аналітичного використання солей ароматичних карбонових кислот — ініціаторів міцелярної екстракції.

Це стаття відкритого доступу за ліцензією Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).
[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2\(90\).352384](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2(90).352384)

101

© К. В. Снігур, І. В. Чиж, Є. О. Шевченко, М. О. Вірченко, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур, 2025

Дана робота є продовженням наших досліджень, метою якої є пошук нових ініціаторів міцелярної екстракції на основі солей ароматичних амінів для розширення робочих інтервалів рН використання, вивчення їх кислотно-основних властивостей методами потенціометрії та спектрофотометрії.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані солі (гідрохлориди) ароматичних амінів одержували шляхом взаємодії еквівалентних кількостей хлоридної кислоти та відповідного аміну та додатково очищували перекристалізацією. Потенціометричні вимірювання виконували із використанням рН-метру рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЭСК-106-03. Спектрофотометричні вимірювання виконували із використанням спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, США). Методики проведення досліджень та підходи до визначення величин рК детально описані в роботах [14, 15]. Концентрацію Тритону Х-100 варіювали в інтервалі 0–10 об%. Визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100 в присутності при варіюванні вмісту досліджуваних ініціаторів проводили як описано у роботі [16].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури

Одним із шляхів інтенсифікації міцелярної екстракції є пошук нових ініціаторів фазоутворення та обґрунтування критеріїв їх вибору і механізму дії. Нами вивчено дію ряду органічних сполук на температуру помутніння ($t_{\text{пом}}$) розчинів Тритону Х-100. У попередній роботі [14] було встановлено, що введення в досліджувані системи органічних речовин, зокрема, карбонових кислот і їх солей сприяє зниженню температури помутніння розчину Тритону Х-100, а найбільш істотний вплив мають бензойна й саліцилова кислоти та їхні солі. Нами встановлено, що введення 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-хлораніліну, 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину), дифеніламіну та N,N-дифенілгуанідину, а також і їх гідрохлоридів знижує температуру помутніння розчинів Тритону Х-100, що може бути основою для використання цих сполук в якості ініціаторів міцелярної екстракції.

Фазоутворення в міцелярній екстракції відбувається при підвищенні температури за рахунок руйнування водневих зв'язків між молекулами води та атомами кисню молекул нейоногенних ПАВ, що призводить до їх дегідратації та різкого зменшення розчинності [7, 14, 16]. В даному випадку фазоутворення, аналогічно до дії кислотних ініціаторів [14], досягається введенням значної кількості ароматичного аміну, який утворюється в результаті реакції між його сіллю та сильним лугом, а утворений буферний розчин додатково сприяє підтримці оптимального рН утворення аналітичної форми.

Представляє інтерес пошук інших ініціаторів міцелярної екстракції та дослідження їх кислотно-основних властивостей в організованих середовищах. Уваги заслуговують солі ароматичних амінів та споріднених сполук: 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-хлораніліну, 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину), дифеніламіну та N,N-дифенілгуанідину, тощо.

Кислотно-основні властивості ініціаторів утворення міцелярної фази

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей деяких нових ініціаторів міцелярної екстракції, а саме 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину) та N,N-дифенілгуанідину від вмісту Тритону X-100 у системі. Оскільки для міцелярної екстракції застосовують розчини Тритону X-100 в яких концентрація нейоногенної ПАР перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, кислотно-основні властивості ароматичних карбонових кислот досліджували при вмісті нейоногенної ПАР 0–10 об%. Збільшення вмісту нейоногенної ПАР призводить до послаблення основних властивостей досліджених сполук. Відповідні константи іонізації досліджуваних сполук в організованих розчинах узагальнено в таблиці 1.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що визначенні нами величини рКа ініціаторів міцелярної екстракції закономірно зменшуються зі збільшенням вмісту (об%) Тритону X-100 та дозволяє стверджувати, що на характер і ступінь змін кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають, як їх хімічна природа, так і фізико-хімічні характеристики середовища.

Таблиця 1

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

Table 1

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

$C_{\text{TX-100}}, \%$	4-метоксианілін	4-метиланілін	4-броманіліну	N,N-дифенілгуанідин
0	5,33 ± 0,05	5,15 ± 0,04	3,95 ± 0,06	10,24 ± 0,04
2,5	5,22 ± 0,06	5,04 ± 0,05	3,81 ± 0,04	10,11 ± 0,05
5,0	5,14 ± 0,04	4,95 ± 0,04	3,75 ± 0,03	10,04 ± 0,04
7,5	5,10 ± 0,05	4,91 ± 0,03	3,67 ± 0,04	10,02 ± 0,06
10,0	5,05 ± 0,03	4,88 ± 0,04	3,61 ± 0,05	10,02 ± 0,03

Вибір ініціатору міцелярної екстракції

Рациональний вибір ініціатору фазоутворення в міцелярній екстракції залишається нетривіальною задачею, проте оперування інформацією щодо їх кислотно-основних властивостей дозволяє окреслити деякі загальні тренди. В першу чергу, потрібно враховувати оптимальне рН утворення аналітичної форми, яке має потрапляти в інтервал рН буферної дії системи «ароматичний амін — його сіль». Аналогічно до випадку із кислотними ініціаторами, для аналітичних форм, які утворюються в достатньо лужному середовищі (рН утворення яких ≤ 10) природа ініціатору втрачає виняткову роль, а до уваги потрібно брати доступність та зручність у роботі (наприклад, солі N,N-дифенілгуанідину).

Таким чином, в даній роботі методами потенціометричного титрування та спектрофотометрії визначено константи іонізації нових ініціаторів міцелярної екстракції в міцелярних розчинах Тритону X-100 при різних концентраціях нейоногенної ПАР у системі. Запропоновано критерії цілеспрямованого вибору ініціаторів міце-

лярної екстракції основної природи, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F. A., Guardia M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 2019, *116*, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
2. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2020, *55*(4), 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
3. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
4. Ojeda C., Rojas F. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim. Acta.* 2012, *177*(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
5. 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, *30*(5), 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
6. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
7. 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, *164*, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
8. 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, *32*(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
9. 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, *23*(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
10. Sato N., Mori M., Itabashi H. Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithione with a saltingout effect and its application to visual determination. *Talanta.* 2013, *117*, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
11. 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, *47*(3), 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
12. Дорошук В. А., Гонта Н. А., Куличенко С. А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100. *Украинский химический журнал.* 2008, *74*(7), 41–46.
13. 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, *142*, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
14. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Низькотемпературна аналітична мицеллярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2023, *28*(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
15. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962. 178 p.
16. Куличенко С. А., Федорчук О. И., Дорошук В. А. Влияние природы, структуры и гидрофобности иницирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100. *Доповіді Національної академії наук України.* 2008, (8), 131–138.

Стаття надійшла до редакції 21.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**K. V. Snihur, I. V. Chyzh, Ye. O. Shevchenko,
M. O. Virchenko, O. M. Guzenko, D. V. Snigur**
Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: snigur@onu.edu.ua

LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 3: ACID-BASE PROPERTIES OF BASIC INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA

Cloud point extraction (CPE) is an effective and environmentally friendly technique for the analytical preconcentration of trace analytes. However, the classical CPE procedure usually requires prolonged heating to induce phase separation, which limits its applicability, especially for thermally unstable analytes and labile analytical forms. Thermal, ultrasonic, infrared, or other external stimulation is not always appropriate and may negatively affect the stability of the target species. Therefore, the development of alternative approaches for intensifying the extraction process under mild conditions is highly relevant. One promising strategy is the use of chemical initiators capable of inducing phase separation without the need for external energy input. The aim of this study was to identify new initiators of cloud point extraction and to justify their potential for analytical application. In this work, the acid-base properties of several potential initiators were investigated. The ionization constants (pKa) of aromatic amines and related compounds: 4-methoxyaniline (p-anisidine), 4-bromoaniline, 4-methylaniline (p-toluidine), and N,N-diphenylguanidine were determined in aqueous solutions and in micellar solutions of the nonionic surfactant Triton X-100 at different surfactant concentrations using potentiometric titration. It was established that the pKa values of the studied compounds decrease systematically with increasing surfactant concentration, indicating a significant influence of the micellar environment on acid-base equilibria. The results demonstrate that the nature and physicochemical properties of the medium strongly affect the magnitude and direction of these changes. Based on the data obtained, criteria for selecting effective cloud point extraction initiators were proposed, enabling analytical preconcentration to be performed at room temperature and expanding the applicability of the method.

Keywords: cloud point extraction, initiators, aromatic amines, potentiometry, spectrophotometry, ionization constants.

REFERENCES

1. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F. A., Guardia M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 2019, *116*, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
2. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andrich V. Liquid-phase microextraction. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2020, *55*(4), 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
3. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
4. Ojeda C., Rojas F. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim. Acta.* 2012, *177*(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
5. 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, *30*(5), 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
6. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
7. 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, *164*, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
8. 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, *32*(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>

9. 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, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
10. 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, 117, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
11. 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, 47(3), 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
12. Doroshuk V. A., Gonta N. A., Kulychenko S. A. Fenol-indutsyrovannaya mitsellyarnaya ekstraktsiya alifateskikh karbonovykh kislot fazami neionnogo PAV Triton X-100 [Phenol-induced micellar extraction of aliphatic carboxylic acids with nonionic surfactant phases Triton X-100]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2008, 74(7), 41–46. [in Russian].
13. 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, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
14. Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Snigur D. V. Nyzkotemperaturna analitychna mitseliarna elstraktsiia. Povidomlennia 1: Protolytichni vlastyvoli kyslotnykh initsiatoriv u orhanizovanykh seredovyshchakh [Low temperature analytical cloud point extraction. 1: Protolytic properties of acidic extraction initiators in organized media]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) [in Ukrainian].
15. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962. 178 p.
16. Kulychenko S. A., Fedorchuk O. Y., Doroshuk V. A. Vliyanie prirody, struktury i gisrofobnosti initsiuruyushchikh dobavok na temperaturu pomutneniya vodnykh rastvorov neionnogo 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]. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* [Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2008, (8), 131–138. [in Russian].

ORCID iDs

К. В. Снігур:	https://orcid.org/0009-0006-4619-3866
І. В. Чиж:	https://orcid.org/0009-0005-4616-7134
Є. О. Шевченко:	https://orcid.org/0009-0005-7013-8069
М. О. Вірченко:	https://orcid.org/0009-0007-5026-2657
О. М. Гузенко:	https://orcid.org/0000-0003-4002-2629
Д. В. Снігур:	https://orcid.org/0000-0002-4183-0321