

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЖУКОВЕЦЬКА ОЛЕНА МИХАЙЛІВНА

УДК 543.33:543.422.3-76

ДИСЕРТАЦІЯ
ХІМІЧНО-ІНІЦІЙОВАНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТА ЇЇ
ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ
ГЕРМАНІЮ(IV) СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

102 Хімія
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О. М. Жуковецька

Науковий керівник: Гузенко Олена Михайлівна, кандидат хімічних наук,
доцент

Одеса – 2024

АНОТАЦІЯ

Жуковецька О. М. Хімічно-ініційована міцелярна екстракція та її застосування для концентрування і визначення Германію(IV) спектроскопічними методами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія». Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2024.

Дисертацію присвячено вивченню особливостей утворення хімічно-індукованих міцелярних фаз нейногенних поверхнево-активних речовин (ПАР), встановленню їх екстракційної здатності щодо комплексів Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та розробці відповідних комбінованих спектроскопічних методик його визначення.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, систематизовані дані літературних джерел щодо сучасного стану та перспектив розвитку методів рідинної екстракції. Особливу увагу зосереджено на міцелярно-екстракційному концентруванні та відповідних сучасних модифікаціях.

У **другому розділі** наведено опис використаних реактивів, характеристики устаткування та обладнання, які застосовували у роботі. Представлені методики синтезу та ідентифікації похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, які використовувались в даній роботі. Наведено методики, умови й основні етапи експериментальних досліджень.

Третій розділ присвячено вивченню сольватохромних властивостей ряду похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію та 6,7-

дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію. Вплив природи органічних розчинників досліджено на прикладі метанолу, етанолу, н-пропанолу, ізо-пропанолу, н-бутанолу, ізо-бутанолу, н-пентанолу, ізо-пентанолу, н-гексанолу, н-гептанолу, н-нонанолу, деканолу, диметилформаміду, диметилсульфоксиду, тетрагідрофурану, ацетонітрилу, бутилацетату, толуену та хлороформу. Показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0,795-0,993$) між положенням максимуму поглинання барвника і величинами параметру Хансена, Камлета-Тафта, донорним та акцепторним числом за Гутманом.

Четвертий розділ присвячено дослідженню комплексоутворення Германію(IV) з низкою алкіл- та феніл- похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Склад комплексів $\text{Ge(IV):R} = 1:2$ встановлено класичними спектрофотометричними методами. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Показано, що комплексоутворювачем є катіон Ge(OH)_2^{2+} , а ліганд взаємодіє у формі ангідрооснови. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірілієвого фрагмента призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Із використанням солей 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію розроблено методику визначення Германію(IV) після його екстракційного відділення у вигляді тетрахлориду.

Окрему увагу приділено дослідженню будови найбільш ефективної аналітичної форми на основі продукту взаємодії Германію(IV) з катіоном 6,7-

дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію. Із залученням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини запропоновано найбільш ймовірну структуру комплексу, а із залученням індексів молекулярної полярності обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої аналітичної форми.

П'ятий розділ присвячено дослідженню ініціаторів низькотемпературної міцелярної екстракції. В даному розділі наведено результати визначення констант іонізації (рКа) бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100 при різних концентраціях останнього в системі методом потенціометричного титрування. 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.

У **шостому розділі** висвітлено нові комбіновані спектрофотометричні (атомно-абсорбційні) методики визначення слідових кількостей Германію(IV) після його низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.

Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм після його міцелярної екстракції. За оптимальних умов визначення: рН 1, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8-2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції (бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.% градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4–490 мкг/л, а межа виявлення становить 1,2 мкг/л.

Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм після його міцелярної екстракції. Встановлено оптимальні умови визначення: рН 1,5, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8-2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції (бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.%. За вказаних умов градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4,36–472 мкг/л, а межа виявлення становить 1,31 мкг/л.

Зазначено, що комплекс Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилієм придатний до розробки відповідної комбінованої методики, проте за своїми аналітичними характеристиками поступається розглянутим.

Вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм у міцелярну фазу неіоногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100. Показано, що введення в систему бензоату амонію при рН 1 та концентрації тритону Х-100 0,5 об.% призводить до ініціювання утворення міцелярної фази за кімнатної температури.

Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,05-5,5 мг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,015 та 0,5 мг/л. Запропонована методика апробована при аналізі стандартних зразків геологічних матеріалів, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4,9%.

Запропоновані методики характеризуються низкою переваг, а саме застосування невеликої кількості реагентів, зокрема органічних розчинників, що суттєво зменшує забруднення навколишнього середовища, а проведення запропонованого варіанту низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування не потребує спеціального устаткування й додаткових етапів ініціювання утворення міцелярної фази (тривалого нагрівання, опромінення

ультразвуком тощо).

В цілому, розроблені комбіновані методики спектрофотометричного (атомно-абсорбційного) визначення Ge(IV) з його попереднім низькотемпературним міцелярно-екстракційним концентруванням є швидкими, чутливими й відповідають принципам «зеленої хімії», а також придатні для визначення слідових кількостей Ge(IV).

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: похідні 6,7-дигідроксибензопірилію, ініціатори, карбонові кислоти, спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектрофотометрія, Германий, координаційні сполуки, синтез, міцелярна екстракція, поверхнево-активні речовини, Тритон X-100, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, DFT-розрахунки.

Список публікацій здобувача

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Жуковецька О.М.,** Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2023). Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. Вісник ОНУ. Хімія, 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) (Фахове видання, Категорія Б)
2. Snigur, D., Azooz, E. A., **Zhukovetska, O. M.,** Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023b). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. TrAC. Trends in Analytical Chemistry, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
3. **Жуковецька О.М.,** Гузенко О.М., Марійчук Р.Т., Снігур Д.В. (2023). Комплексоутворення Ge(IV) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його

- аналітичне застосування. *Journal of Chemistry and Technologies (Print)*, 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489> (Scopus, Q4)
4. **Жуковецька О. М.**, Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Снігур Д. В. (2023). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.*, 89(8), 117–126 <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.08.2023.117-126> (Фахове видання, Категорія Б)
5. Snigur, D., Azooz, E. A., **Zhukovetska, O.**, Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023). Low-density solvent-based liquid-liquid microextraction for separation of trace concentrations of different analytes. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 167, 117260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117260> (Scopus, Q1)

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **Жуковецька О.М.**, Тодорова Ю.С., Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2020). Визначення констант йонізації деяких ароматичних карбонових кислот в організованих середовищах НПАР. Тези доповідей VII наукового семінару студентів, аспірантів і молодих учених. Львів. 15-16 жовтня 2020, С.16.
7. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2022). Спектрофотометричне визначення Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – 2022: Збірник наукових праць. Житомир, С.11.
8. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2022). Іонізація ароматичних карбонових кислот у водних розчинах нейногенних пар. II інтернет-конференція «Перспективи хімії в сучасному світі» – 2022: Збірник матеріалів конференції. Житомир, С.53.
9. **Жуковецька О.**, Снігур Д., Гузенко О. (2023). Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне

застосування. **XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”**, 29–31 травня, А10.

10. **Жуковецька О.**, Снігур Д., Гузенко О. (2023). Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне застосування. XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, 29–31 травня, А10.

11. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2024). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення – 2024». Вінниця, С.19.

SUMMARY

Zhukovetska O.M. Chemically initiated cloud point extraction and its application for preconcentration and determination of Germanium(IV) by spectroscopic methods. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, 2024.

The dissertation is devoted to the study of the peculiarities of the formation of chemically induced micellar phases of non-ionic surfactants, the establishment of their extraction capacity for Ge(IV) complexes with 2,4-substituted derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyryllium and the development of appropriate combined spectroscopic methods for its determination.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic of the dissertation, formulates the purpose and objectives of the research, indicates the scientific novelty and practical significance of the results obtained.

The **first section** presents a review of the literature, systematized data of literary sources on the current state and prospects for the development of liquid extraction methods. Particular attention is paid to cloud point extraction(CPE) concentration and corresponding modern modifications.

The **second section** provides a description of the reagents used, the characteristics of the equipment used in the work. Methods of synthesis and identification of 6,7-dihydroxybenzopyryllium derivatives used in this work are presented. Methods, conditions and main stages of experimental research are presented.

The **third section** is devoted to the study of solvatochromic properties of a number of derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyryllium perchlorate: 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyryllium, 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyryllium and 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium. The influence of the nature of organic

solvents was investigated on the example of methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, iso-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-nonanol, decanol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran, acetonitrile, butyl acetate, toluene and chloroform. It is shown that when a polar solvent is replaced by a less polar one, a bathochromic shift in the maximum absorption band of 6,7-dihydroxybenzopyryllium derivatives is observed, which corresponding to the $n \rightarrow \pi^*$ electron transition. It was noted that there is a satisfactory correlation ($R = 0,795-0,993$) between the position of the maximum absorption of the dye and the values of the Hansen, Camlet-Taft parameter, donor and acceptor number according to Gutmann.

The **fourth section** is devoted to the study of the complexation of Germanium(IV) with a number of alkyl- and phenyl- derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyryllium. The composition of the Ge(IV):R = 1:2 complexes was established by classical spectrophotometric methods. On the basis of data collected, the chemistry of complexation is proposed. It is shown that the complexing agent is the $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ cation, and the ligand interacts in the form of an anhydrobase. The chemical and analytical characteristics of the complexes were determined and it was noted that the most intensely colored and stable complexes are Ge(IV) complexes with salts of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyryllium. It has been shown that the introduction of phenyl substituents in positions 2 and 4 of the benzopyryllium fragment leads to a shift of complexation to a more acidic region, an increase in the stability of interaction products and an increase in their molar coefficients of light absorption. Using 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyryllium salts, a method for determining Germanium(IV) after its extraction separation in the form of tetrachloride has been developed.

Particular attention is paid to the study of the structure of the most effective analytical form based on the product of the interaction of Germanium(IV) with the 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium cation. With the involvement of

quantum-chemical calculations within the framework of the density functional theory, the most probable structure of the complex is proposed, and with the involvement of molecular polarity indices, the high extraction affinity of the proposed analytical form is substantiated.

The **fifth section** is devoted to the study of the initiators of room-temperature cloud point extraction. This section presents the results of determination of ionization constants (pKa) of benzoic, 4-chlorobenzoic, o-nitrobenzoic, 2,4-dihydroxybenzoic, o-, m-, p-toluylic and salicylic acids in aqueous solutions and organized media based on the non-ionic surfactant Triton X-100 at different concentrations of the latter in the system by potentiometric titration. It is shown that the nature and degree of change in the acid-base properties of the studied compounds are influenced by their nature and physicochemical properties of the environment. Criteria for selecting initiators of cloud point extraction allowing analytical concentration at room temperature, are proposed.

The **sixth section** covers new combined spectrophotometric (atomic absorption) methods for determining trace amounts of Germanium(IV) after its RT-CPE concentration in the form of complexes with 6,7-dihydroxybenzopyryllium derivatives.

A spectrophotometric method for determining Germanium(IV) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium after its room-temperature cloud point extraction has been proposed. Under optimal determination conditions: pH 1, content of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, content of cloud point extraction initiator (ammonium benzoate) 0,12 mol/L, concentration of Triton X-100 1 vol.%, the calibration graph is linear in the range of Germanium(IV) concentrations of 4–490 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection is 1,2 $\mu\text{g/L}$.

A spectrophotometric technique for determining Germanium(IV) with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyryllium after its room-temperature cloud point extraction has been proposed. Optimal conditions for determination were established: pH 1,5, content of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, concentration of ammonium benzoate 0,12 mol/L, concentration of Triton X-100 1 vol.%, the calibration graph is linear in the range of Germanium(IV) concentrations of 4–490 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection is 1,2 $\mu\text{g/L}$.

$2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, content of cloud point extraction initiator (ammonium benzoate) 0,12 mol/L, concentration of Triton X-100 1 vol.%. Under these conditions, the calibration graph is linear in the range of Germanium(IV) concentrations of 4,36–472 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection is 1,31 $\mu\text{g/L}$.

It is noted that the Germanium(IV) complex with 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyryllium is suitable for the development of an appropriate combined technique, but in its analytical characteristics it is inferior to those under consideration.

The conditions of room-temperature cloud point extraction concentration of Ge(IV) in the form of a complex with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyryllium in the micellar phase of the non-ionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. It has been shown that the introduction of ammonium benzoate into the system at pH 1 and Triton X-100 concentration of 0,5 vol.% leads to the initiation of the formation of the micellar phase at room temperature.

A method of electrothermal atomic absorption determination of Ge(IV) after its room-temperature cloud point extraction has been developed. The calibration graph is linear in the concentration range of 0,05–5,5 mg/L, and the detection and determination limits are 0,015 and 0,5 mg/L, respectively. The proposed method has been tested in the analysis of standard samples of geological materials, and the relative standard deviation does not exceed 4,9%.

The proposed methods are characterized by a number of advantages, mainly the use of a small amount of reagents, in particular organic solvents, which significantly reduces environmental pollution, and the proposed version of room-temperature cloud point extraction does not require special equipment and additional stages of initiating the formation of the micellar phase (long-term heating, irradiation with ultrasound, etc.).

In general, the developed combined methods of spectrophotometric (atomic absorption) determination of Ge(IV) with its room-temperature cloud point extraction preconcentration are fast, sensitive and comply with the principles of

"green chemistry", as well as suitable for the determination of trace amounts of Ge(IV).

Some materials of the dissertation work are introduced into the educational process of the Department of Analytical and Toxicological Chemistry of the Faculty of Chemistry and Pharmacy of the Odesa I.I. Mechnikov National University.

Key words: 6,7-dihydroxybenzopyryllium derivatives, initiators, carboxylic acids, spectrophotometry, atomic absorption spectrophotometry, Germanium, coordination compounds, synthesis, room temperature cloud point extraction, surfactants, Triton X-100, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, DFT calculations.

List of publications

Articles in which the principal results of the PhD thesis were published:

1. 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) (Фахове видання, Категорія Б)
2. Snigur D., Azooz E.A., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. (TrAC) Trends in Analytical Chemistry. 2023. vol. 164. 117113, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>. (Scopus, Q1)
3. Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Марійчук Р.Т., Снігур Д.В. Комплексоутворення Ge(IV) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його аналітичне застосування. Journal of Chemistry and Technologies. 2023. Т. 31(3). С. 460-467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489> (Scopus, Q4)
4. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Снігур Д. В. Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-

дигідроксибензопірилію. Укр. хім. журн., 2023. Т.89, №7. С. 117-126.

<https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.08.2023.117-126> (Фахове видання,

Категорія Б)

5. Snigur D., Azooz E.A., **Zhukovetska O.**, Guzenko O., Mortada W. Low-density solvent-based liquid-liquid microextraction for separation of trace concentrations of different analytes. (TrAC) Trends in Analytical Chemistry. 2023. vol. 167. 117260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117260>. (Scopus, Q1)

Works that additionally reflect the scientific results of the PhD thesis:

6. **Жуковецька О.М.**, Тодорова Ю.С., Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. Визначення констант йонізації деяких ароматичних карбонових кислот в організованих середовищах НПАР // Тези доповідей VII наукового семінару студентів, аспірантів і молодих учених. Львів. 15-16 жовтня 2020 – С.16
7. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію. «Сучасні проблеми хімії»: матеріали XXIII міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. (м. Київ, 2022 р.). Київ. 2022. С. 34.
8. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – 2022: Збірник наукових праць. Житомир. 2022. С. 11.
9. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. Іонізація ароматичних карбонових кислот у водних розчинах нейногенних пар. II інтернет-конференція «Перспективи хімії в сучасному світі» – 2022: Збірник матеріалів конференції. Житомир. 2022. С. 53.
10. **Жуковецька О.**, Снігур Д., Гузенко О. Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне

застосування. XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, 29–31 травня, 2023. А10.

11. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення – 2024». Вінниця. 2024. С. 19.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	14
1.1. Міцелярна екстракція: сучасний стан та перспективи розвитку.....	14
1.1.1. Міцелярна екстракція: основи та історичний огляд.....	16
1.1.2. Критичний погляд на міцелярну екстракцію: переваги та недоліки.....	17
1.2. Альтернативні модифікації міцелярної екстракції.....	18
1.2.1. Міцелярна екстракція за кімнатної температури	42
1.2.2. Змішано-міцелярна екстракція.....	43
1.2.3. Прискорена синергетична міцелярна екстракція.....	44
1.2.4. Методи зворотної та подвійної міцелярної екстракції.....	44
1.2.5. Нові поверхнево-активні речовини в міцелярній екстракції.....	45
1.3. Деякі останні досягнення міцелярної екстракції.....	46
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	50
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	73
2.1. Матеріали та реактиви.....	73
2.2. Апаратура та устаткування.....	74
2.3. Синтез 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію....	76
2.4. Методики проведення досліджень.....	77
2.4.1. Методика вивчення сольватохромних властивостей 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію.....	77
2.4.2. Оптимізація умов взаємодії 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Ge(IV): стехіометрія, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики.....	78

2.4.3.	Квантово-хімічне дослідження структурних особливостей продукту взаємодії Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм у розчинах.....	78
2.4.4.	Методика визначення величин показників констант іонізації ароматичних карбонових кислот методом потенціометричного титрування.....	79
2.4.5.	Методика визначення температури помутніння водних розчинів Тритону X-100.....	79
2.4.6.	Оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення продуктів взаємодії 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Ge(IV)	80
2.4.7.	Деякі загальні підходи до пробопідготовки германійвмісних матеріалів.....	80
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	82
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	83
	РОЗДІЛ 3. СОЛЬВАТОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ ПЕРХЛОРАТУ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ.....	86
3.1.	Спектрофотометричні характеристики 2,4-заміщених похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію.....	90
3.2.	Вплив природи розчинника на спектрофотометричні характеристики перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію.....	92
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	94
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	95
	РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Ge(IV) ІЗ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.....	98
4.1.	Взаємодія Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.....	99
4.2.	Квантово-хімічне дослідження комплексоутворення Ge(IV) з ДФДОХ.....	102
4.3.	Аналітичне застосування комплексу Ge(IV) з ДМДОХ.....	112
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	114
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	115

РОЗДІЛ 5. ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНИХ ІНІЦІАТОРІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ МІЦЕЛЯРНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ В ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	119
5.1. Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури.....	121
5.2. Кислотно-основні властивості ініціаторів утворення міцелярної фази.....	123
5.3. Вибір ініціатору міцелярної екстракції.....	126
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129
РОЗДІЛ 6. МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ Ge(IV) З ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПРИЛІО ТА ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	135
6.1. Спектрофотометричне визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування з ДФДОХ.....	137
6.2. Міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) після його з МФДОХ та ДМДОХ.....	143
6.3. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування з ДФДОХ.....	146
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	154
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	157
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- 5-Br-PADMA – 2-(5-бромо-2-піридилазо)-5-диметиламіноанілін
- AB-CPE – кислотно-індукована міцелярна екстракція
- ADP – 3-ацетил-2,5-диметилтіофен
- AgNPs – наночастинки срібла
- APDC – аммоній піролідінодитіокарбамат
- CPE – міцелярна екстракція
- СТАВ – цетилтриметиламоній бромід
- d-CPE – подвійна міцелярна екстракція
- DES – глибокоевтектичний розчинник
- ДФДОХ – 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилії бромід (хлорид, перхлорат)
- МФДОХ – 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії бромід (хлорид, перхлорат)
- ДМДОХ – 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилії бромід (хлорид, перхлорат)
- DLLME – дисперсійна рідинно-рідинна екстракція
- ДТРА – диетилентриамінопентаоцтова кислота
- DTZ – дитизон
- ECR – еріохромціанін R
- HG-AFS – атомно-флуоресцентна спектроскопія із гідридною генерацією
- HPLC – високоефективна рідинна хроматографія
- HTAR – 6-гексил-4-(2-тіазолілазо)резорцин
- ICPE – зворотна міцелярна екстракція
- ICP-OES – атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою
- IL – іонна рідина
- LLE – рідинно-рідинна екстракція
- MЗ – малахітовий зелений

MM-CPE – змішано-міцелярна екстракція

ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол

RS-CPE – прискорена синергетична міцелярна екстракція

RT-CPE – міцелярна екстракція зі кімнатної температури

SAIL – поверхнево-активна іонна рідина

SDS – додецилсульфат натрію

SPE – твердофазна екстракція

TX-100 – Тритон X-100

TX-114 – Тритон X-114

TX-405 – Тритон X-405

UHPLC – ультрависокоєфективна рідинна хроматографія

UV/Vis – спектрофотометрія

HG-AFS – Атомно-флуоресцентна спектроскопія із гідридною генерацією

CS-ETAAS – Електротермічна атомно- абсорбційна спектроскопія із джерелом суцільного спектру

CV-AAS – Атомно-абсорбційна спектрофотометрія «холодного пару»

FS-AAS – Послідовно-інжекційна полумнева атомно-абсорбційна спектрофотометрія

LVI-IPC – Іон-парна хроматографія з великим інжекційним об'ємом

SERS – Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з важливіших напрямків розвитку аналітичної хімії сьогодення є розробка нових та удосконалення відомих методів розділення та концентрування, які забезпечують високу чутливість і селективність детектування цільового аналіту. Арсенал методів розділення та концентрування є достатньо різноманітним, проте його більшість складають методи рідинної екстракції, котрі дозволяють проводити концентрування аналітів різної природи із матриць різної складності. Тим не менш, класична схема рідинної екстракції має суттєві недоліки, зокрема використання великих кількостей токсичних, вогнебезпечних та вартісних органічних розчинників, які не завжди дозволяють досягнути необхідних коефіцієнтів концентрування. На сьогоднішній день запропоновані численні модифікації рідинної екстракції, які ґрунтуються на використанні екологічно привабливих супрамолекулярних розчинників (глибоко евтектичні розчинники, розчинники із регульованою гідрофобністю, міцелярні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР), тощо), інтенсифікації екстракційного процесу дією ультразвукового опромінення або допоміжними реагентами, зокрема використання дисперсійного розчинника у рідинній екстракції, її мініатюризації та комбінуванні перелічених підходів: дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція, мікроекстракція з ультразвуковим диспергуванням та низка інших підходів. Особливе місце посідає міцелярна екстракція, яка дозволяє суттєво зменшити або повністю виключити використання токсичних органічних розчинників, мініатюризувати екстракційний процес, підвищити ефективність концентрування аналітів. Недоліком, який значно стримує розвиток та розширення аналітичного застосування міцелярної екстракції, є термічне ініціювання утворення міцелярної фази, яке потребує нагрівання аналізованих розчинів. Добре відомими є роботи із використання ультразвукового опромінення для зниження температури ініціювання

міцелярної екстракції (Altunay, Gürkan), введення неорганічних електролітів-висолювачів (Ghasemi, Sato), а також різноманітних органічних речовин, й впершу чергу фенолу (Куліченко, Дорощук). Проте, перелічені підходи лише частково дозволяють вирішити цю проблему, оскільки лише дещо знижують температури помутніння та/або тривалість нагрівання.

Контроль над вмістом Ge(IV) у зразках різної природи є важливим для напівпровідникового виробництва. З іншого боку, Ge(IV) є важливим есенційним мікроелементом, що обумовлює необхідність його визначення в об'єктах довкілля, продуктах харчування, біологічно-активних добавках тощо. Одним із основних методів визначення Ge(IV) є спектрофотометрія, проте використання реагентів класів 2,3,7-триоксифлуоронів та 3,4,5-триоксифлуоронів не дозволяє досягти селективності детектування, а реакції утворення гетерополіаніонів є малочутливими. Атомно-абсорбційна спектроскопія дозволяє селективно визначати Германій але при його помірно високому вмісті. В свою чергу, невичерпаними лишаються можливості розробки комбінованих методів аналізу. Міцелярна екстракція легко поєднується з найпоширенішими в лабораторній практиці аналітичними методами – спектрофотометрією та атомно-абсорбційною спектроскопією.

Серед різноманіття хелатуючих реагентів, що здатні до комплексоутворення з Ge(IV), уваги заслуговують похідні 6,7-дигідроксибензопірилію, препаративний синтез яких є відносно простим, а можливість введення замісників у положення 2 та 4 бензопірилієвого циклу відкриває шляхи для покращення їх хіміко-аналітичних характеристик. Особливості синтезу, будови та кислотно-основних властивостей різноманітних похідних 6,7-дигідроксибензопірилію вивчені достатньо детально, проте питання впливу природи розчинника на спектрофотометричні характеристики реагентів даного класу лишається практично не вивченим.

Отже, необхідність свідомого вибору умов ініціювання міцелярної екстракції, її раціонального поєднання із спектрофотометричним та атомно-

абсорбційними методами детектування при створенні простих, екологічно привабливих та економічно рентабельних, чутливих і вибіркових методик визначення слідових кількостей Ge(IV) обумовлює актуальність теми дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими темами, програмами, планами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми №323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (2021-2026, номер держ. реєстрації 0122/U00230).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у вивченні особливостей утворення хімічно-індукованих міцелярних фаз нейногенних ПАР, встановленні їх екстракційної здатності щодо комплексів Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та розробці відповідних комбінованих спектроскопічних методик його визначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Вивчити вплив природи розчинників (метанолу, етанолу, н-пропанолу, ізо-пропанолу, н-бутанолу, ізо-бутанолу, н-пентанолу, ізо-пентанолу, н-гексанолу, н-гептанолу, н-нонанолу, деканолу, диметилформаміду, диметилсульфоксиду, тетрагідрофурану, ацетонітрилу, бутилацетату, толуену та хлороформу) на спектрофотометричні характеристики ряду перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію;
2. Запропонувати нові ініціатори низькотемпературної міцелярної екстракції, вивчити їх кислотно-основні властивості та обґрунтувати можливості їх аналітичного використання;
3. Дослідити та оптимізувати умови комплексоутворення Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у широкому інтервалі кислотності середовища, встановити хіміко-аналітичні характеристики

комплексів та обґрунтувати вибір аналітичних форм для його прямого спектрофотометричного визначення;

4. Вивчити особливості поєднання міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксобензопірилію у хімічно-індуковані фази Тритону X-100 із спектрофотометричним та атомно-абсорбційним методами детектування й визначити аналітичні характеристики відповідних комбінованих методик аналізу;

5. Розробити нові прості, чутливі й вибіркові спектрофотометричні та атомно-абсорбційні методики визначення слідових кількостей Ge(IV) після його низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування в хімічно-індуковану фазу Тритону X-100 у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.

Об'єкт дослідження – комплексні сполуки Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та процеси їх вилучення хімічно-індукованими фазами Тритону X-100.

Предмет дослідження – хіміко-аналітичні характеристики нових комбінованих спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення Ge(IV).

Методи дослідження – спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектроскопія, потенціометрія, оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, міцелярна екстракція, квантово-хімічні розрахунки.

Наукова новизна одержаних результатів. Вивчено кислотно-основні властивості ініціаторів низькотемпературної міцелярної екстракції та запропоновано критерії для їх цілеспрямовано вибору. Вперше детально вивчені сольватохромні властивості солей низки 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$

електронному переходу. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0,795-0,993$) між положенням максимуму поглинання барвника і величинами параметрів Хансена, Камлета-Тафта, донорним та акцепторним числом за Гутманом. Вивчено комплексоутворення Германію(IV) із рядом похідних 6,7-дигідроксибензопірилію – солями: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та встановлено, що утворюються продукти взаємодії із молярним співвідношенням $\text{Ge(IV)} : R = 1:2$. Визначені хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагменту призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання. На підставі сукупності спектрофотометричних даних та результатів квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини встановлено, що комплексоутворювачем є катіон Ge(OH)_2^{2+} , а ліганд взаємодіє у формі ангідрооснови та запропоновано відповідну схему взаємодії.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано просту методику прямого спектрофотометричного визначення Германію(IV) із 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилії хлоридом (перхлоратом, бромідом), яку апробовано при аналізі фармацевтичного препарату. Обґрунтовано підходи до розробки хімічного ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури. Розроблено комбіновані методики спектрофотометричного та атомно-абсорбційного із графітовою піччю визначення Германію(IV) після міцелярно-екстракційного концентрування його комплексів з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. Розроблені комбіновані методики апробовано при аналізі

зразків коксу, геологічних матеріалів (силікатні гірські породи, донний мул), біологічно-активній (дієтичній) добавці, рослинних матеріалах (часнику) й показано, що за своїми аналітичними характеристиками вони не поступаються, а в деяких випадках і перевершують відомі аналоги. Правильність отриманих експериментальних даних підтверджена порівнянням з результатами аналізу альтернативними методами.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз літературних джерел, а також їх опрацювання виконані безпосередньо автором. Постановка мети й завдань дослідження, а також аналіз і узагальнення отриманих результатів проведені спільно із науковим керівником к.х.н., доц. О. М. Гузенко. Квантово-хімічні розрахунки проведено спільно з к.х.н., доц. М. М. Фізером (Невадський університет в Ріно, США). Автор вдячна к.х.н., доц. Р. Т. Марійчуку (Пряшівський університет, Словаччина) та к.х.н. Д. В. Снігуру за участь в обговоренні результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: VII науковому семінарі студентів, аспірантів і молодих учених (Львів, 2020); II інтернет-конференції «Перспективи хімії в сучасному світі» (Житомир, 2022); VI Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2022); XXIII міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2022 р.); XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023» (Львів, 2023); VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення – 2024» (Вінниця, 2024).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей

у фахових періодичних наукових виданнях, із них 3 у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus та 6 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованої літератури, який налічує 271 джерел, містить 25 рисунків, 14 таблиць та 2 додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 176 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Міцелярна екстракція: сучасний стан та перспективи розвитку

Етап попередньої обробки зразка є одним з ключових етапів аналізу. Запропоновано різноманітні підходи до розділення матриць або попередньої концентрації аналітів. Особливе місце належить способам екстракції. Це може бути підтверджено не лише кількістю, але і різноманіттям розроблених підходів до здійснення екстракції і попереднього концентрування речовин. Існують лише деякі з добре відомих, широко використовуваних та обговорюваних підходів, таких як рідинно-рідинна екстракція (liquid-liquid extraction, **LLE**) та її мініатюризований варіант (liquid-liquid microextraction, **LLME**), а також твердофазна екстракція (solid-phase (micro)extraction, **SP(M)E**). Крім того, були запропоновані різні супрамолекулярні системи на основі іонних рідин (ionic liquid, **IL**), поверхнево-активних речовин і глибоко евтектичних розчинників (deep eutectic solvent, **DES**) для LLE. Перераховані вище підходи обговорюються не лише в багатьох наукових роботах, але і в оглядових статтях. Я. Базель із співробітниками описали останні досягнення в (мікро)екстракції розчинниками змінної гідрофільності, і відзначили позитивну динаміку публікацій з використанням цих екологічно привабливих розчинників [1]. В останні роки особливої уваги привертають DES [2-7]. Наприклад, В. Андрух та ін. розглянули особливості застосування DES в біоаналізі [4], атомно-абсорбційній спектроскопії [5], особливості використовуваної термінології [6] та новітні досягнення [7].

В свою чергу, LLME також не залишається поза увагою. Опубліковано оглядову статтю [8], присвячену мініатюризації екстракційного концентрування із дотриманням принципів «зеленої хімії». Скорочення часу

екстракції та зменшення кількості використовуваних розчинників, а також підвищення селективності та точності сприяли збільшенню можливостей та застосувань рідинної екстракції у всіх її модифікаціях. Низку оглядових робіт присвячено мікроекстракції у плаваючу замерзаючу краплину (solidified floating organic drop microextraction, **SFODME**) [9, 10]. Особливості аналітичного застосування дисперсійної рідинно-рідинної мікроекстракції (dispersive liquid-liquid microextraction, **DLLME**) детально розглянуті у роботах [11-16].

Міцелярна екстракція (cloud point extraction, **CPE**) привертає велику увагу з моменту свого першого відкриття. Багато досліджень та оглядів було присвячено цьому методу через його екологічність та можливість застосування для концентрування навіть ультра-слідових кількостей аналітів. Міцелярна екстракція має широкий спектр можливостей для вилучення та розділення аналітів різної природи. Запропоновано чимало модифікацій, які роблять CPE ще більш екологічним, дешевим і ефективним методом. В низці оглядів обговорено можливості й особливості аналітичного застосування CPE [17-24]. Наприклад, К. Гавазов із співавторами [20] розглянули застосування наночастинок (nanoparticles, **NP**) в CPE та виділили два основні напрямки: сорбція аналітів на поверхні NP за методологією SPE і оптичне зондування з використанням AuNP як колориметричних нанозондів. Відзначається, що обидві стратегії мають великий потенціал в ультра-слідовому аналізі. Частина оглядів присвячена використанню CPE при відділенні слідових кількостей елементів [19, 21]. Загальні питання CPE і пов'язані з ними методи розглянуті в роботі [25], а вибрані досягнення в CPE представлені В. Мортада [17]. На сьогоднішній час немає критичного аналізу та широкого обговорення нетривіальних підходів CPE, за винятком однієї відносно старої оглядової роботи 2016 року [23].

1.1.1. Міцелярна екстракція: основи та історичний огляд

CPE вперше запропоновано Х. Ватанабе і Х. Танакою [26]. Метод заснований на відомій властивості міцелярних розчинів неіоногенних ПАВ утворювати нову фазу при досягненні певної критичної температури, так званої температури помутніння. Катионні та аніонні ПАВ також використовуються в CPE для формування міцелярних фаз, хоча і набагато рідше, ніж неіонні. Важко перелічити всі запропоновані методи, які включають стадію попереднього концентрування аналіту через класичну CPE, оскільки він виявився придатним для попереднього концентрування як неорганічних, так само і органічних аналітів, а також легко поєднується з різними спектроскопічними [17, 27-30] і хроматографічними [17] методами детектування. Застосування CPE дозволило досягти високих коефіцієнтів концентрування і значно підвищити вибірковість аналізу, залишаючись простою і екологічною процедурою. Одним з недоліків CPE є необхідність тривалого нагрівання розчинів, що обмежує його застосовність для попереднього концентрування нестабільних аналітів. У зв'язку з цим розроблені і запропоновані різні підходи до модифікації CPE. Вплив різних добавок (неорганічних і органічних) на CPE описано в багатьох дослідженнях. Наприклад, С. Куліченко із співробітниками [31] вивчали розділення фаз в розчинах Тритону X-100 (TX-100) в присутності фенолу. Н. Сато розробив CPE із висолуванням (salting-out assisted CPE) [32]. Для поліпшення CPE неорганічних аналітів продовжують синтезувати нові аналітичні реагенти [33-38]. Розвитку CPE сприяли дослідження, які присвячені використанню ультразвуку для інтенсифікації формування міцелярної фази, в результаті чого широкого поширення набула ультразвукова міцелярна екстракція (ultrasound-assisted CPE, **UA-CPE**) [39, 40]. Також відомою є міцелярна екстракція із мікрохвильовою ініціацією (microwave-assisted CPE, **MW-CPE**) [41].

В. Дорощуком із співавторами описано вплив заряду аналіту та його молекулярної структури на міжфазний перенос у міцелярно-екстракційних системах [42], а також досліджено ліофільні властивості міцелярних фаз неіоногенних ПАР, які утворювалися при температурі помутніння [43].

1.1.2. Критичний погляд на міцелярну екстракцію: переваги та недоліки

СРЕ розглядається як екологічно безпечна альтернативна процедура розділення та концентрування багатьох аналітів, з рядом переваг перед звичайною рідинною екстракцією. В цілому СРЕ це швидкий, дешевий, простий метод «зеленої» екстракції, оскільки в ньому не використовується взагалі або у дуже малих кількостях токсичні органічні розчинники. Традиційна стратегія СРЕ залежить від здатності неіоногенної ПАР утворювати міцелярну фазу при нагріванні її водних розчинів вище температури помутніння. Поділ фаз тоді здійснюється шляхом центрифугування, а аналіт зазвичай детектується у міцелярній фазі [44].

Одним з основних недоліків СРЕ є необхідність нагрівання розчинів до бажаної температури фазоутворення, що з одного боку суперечить принципам «зеленої» хімії, а з іншого – звужує коло аналітів, які можна концентрувати за допомогою СРЕ. Внаслідок цього в останній час розроблюються модифіковані підходи СРЕ, які спрямовані на пошук шляхів зниження температури фазоутворення [45]. До того ж, висока в'язкість отриманої міцелярної фази перешкоджає її застосуванню для прямого вимірювання аналітичного сигналу, а розведення екстракту призводить до зменшення чутливості визначення. Отже, варто зазначити, що традиційна СРЕ фактично не розглядалась як метод мікроекстракції [46]. Однак більшість останніх досліджень можна віднести до мікроекстракції, про що свідчить використання мікрооб'ємів розчинів ПАР. Для цього в розчин вводять висококонцентрований розчин ПАР, при чому

концентрація його у системі досягає і, як правило, перевищує критичну концентрацію міцелоутворення [47-49]. Інші обмеження традиційного SPE включають низьку ефективність розділення полярних аналітів при використанні неіонних ПАР, малі коефіцієнти концентрування через відносно невеликі об'єми зразку, а також складність автоматизації [50].

1.2. Альтернативні модифікації міцелярної екстракції

Модифікації SPE створювались із метою зменшення використання токсичних розчинників та досягнення селективності при вилученні цільових аналітів. Запропоновано використовувати барботування розчинів, додавання ІЛ або NP, а також різноманітних інших допоміжних реагентів. Модифіковані варіанти SPE також включають використання екологічних «зелених» розчинників, які включають в себе DES, розчинники із регульованою гідрофільністю, а також засновані на застосуванні змішаних міцел ПАР або нових ПАР [39-43].

Сучасні модифікації SPE та їх використання до визначення неорганічних і органічних аналітів узагальнено в табл. 1.1 та 1.2 відповідно. Цікаво відзначити особливість SPE, яка полягає в придатності до попереднього концентрування як неорганічних, так само і органічних аналітів, що проявляється практично в однаковому розподілі кількості розроблених методик (табл. 1.1 і табл. 1.2).

Для детектування неорганічних аналітів (табл. 1.1) [51-87] найчастіше використовуються спектрофотометрія (UV/VIS), полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія (FAAS) та електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія (GFAAS) (рис. 1.1a), що пояснюється малою кількістю зразка, достатньою для вимірювання аналітичного сигналу. Інші методи детектування застосовуються рідше через необхідність більшого розведення зразка, а отже, деякої втрати чутливості, або вони рідше зустрічаються в аналітичних

лабораторіях. Що стосується об'єктів аналізу (рис. 1.1б), то увага в основному зосереджена на аналізі проб води (48%), тоді як інші матриці (проби харчових продуктів, ґрунтів та фармацевтичних препаратів) згадуються майже з однаковою частотою.

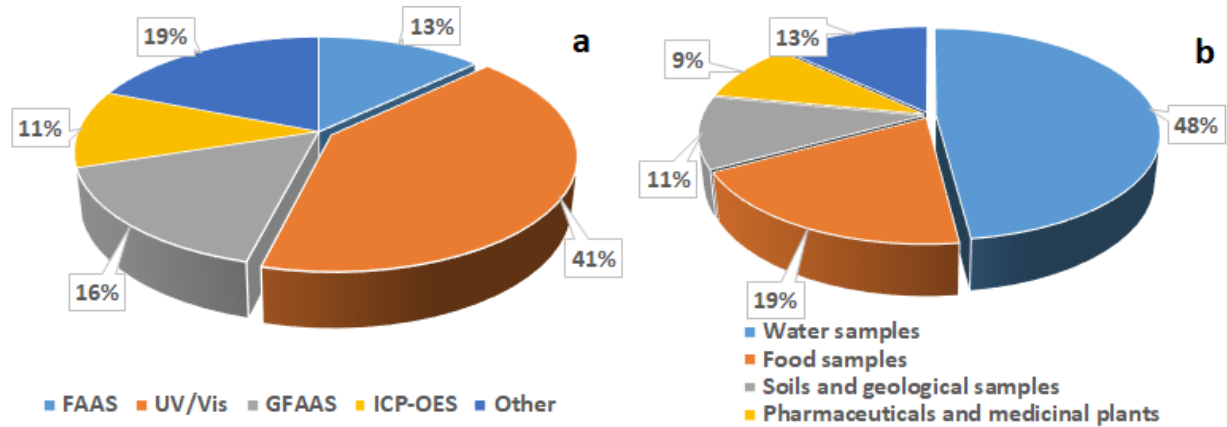


Рис. 1.1. Використання підходів СРЕ для розділення та визначення неорганічних аналітів: (а) методи детектування аналітичного сигналу; (б) застосування до реальних зразків (На підставі даних табл. 1.1).

У випадку органічних аналітів (табл. 1.2) [88-113] найбільш використовуваними є UV/VIS та високоефективна рідинна хроматографія (HPLC) (рис.1.2а), що також пояснюється необхідністю невеликої кількості зразка з одного боку, та найбільшою придатністю цих методів для виявлення органічних аналітів. Об'єктом аналізу, який найчастіше зустрічається також є вода (рис.1.2б), а частка, яка припадає на аналіз проб води, складає 40%. Інші об'єкти аналізу: зразки харчових продуктів – 24%, рослинні та біологічні матеріали – 20%, фармацевтична продукція – 13%. На інші матриці припадає близько 10%.

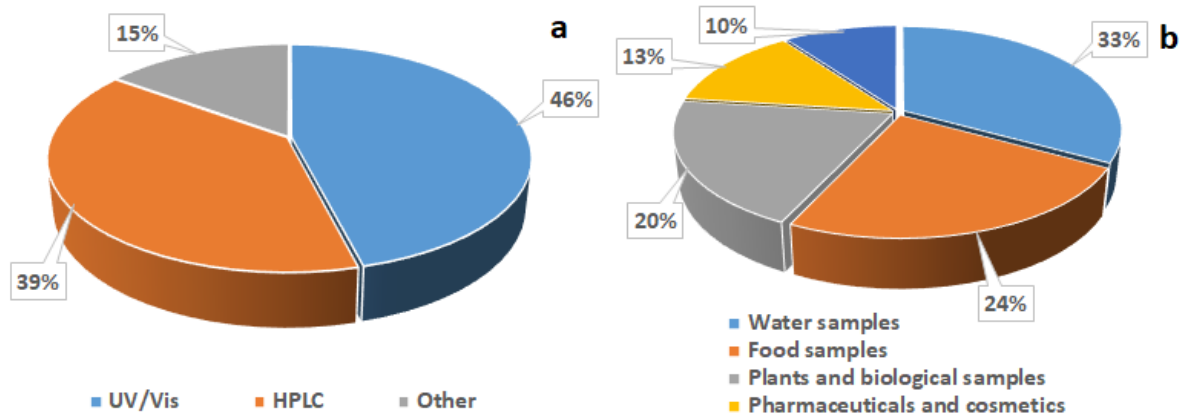


Рис. 1.2. Використання підходів СРЕ для розділення та визначення органічних аналітів: (а) методи детектування аналітичного сигналу; (б) застосування до реальних зразків (На підставі даних табл. 1.2).

Аналіз даних, наведених у табл. 1.1 та 1.2, дозволяє виділити основні підходи до модернізації СРЕ (рис. 1.3).

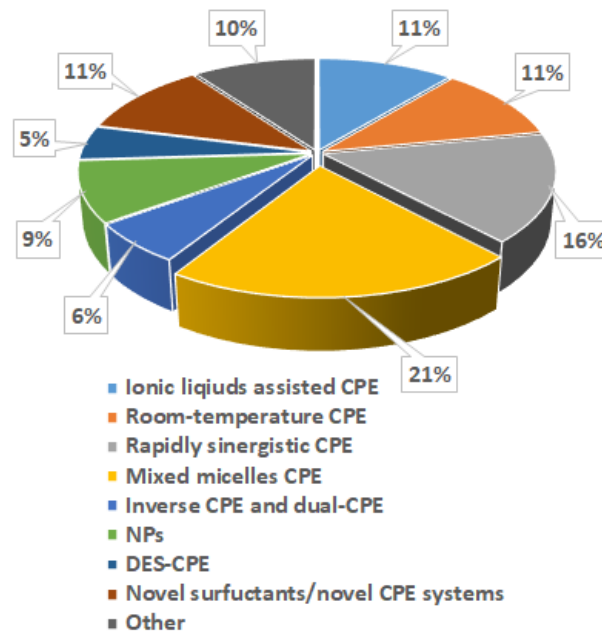


Рис. 1.3. Види і частка використання модифікацій СРЕ (на підставі даних, наведених в табл. 1.1 і 1.2).

Виділені нами основні підходи до модифікації СРЕ будуть детальніше описані нижче.

Крім того, слід відзначити деякі підходи, які використовуються для покращення СРЕ, але не є прямими модифікаціями. Запропоновано використовувати кольориметричне детектування із застосуванням офісного

сканеру та розроблено простий, швидкий, портативний, екологічний і недорогий метод визначення фенілаланіну [114] і деяких барвників [115] після їх SPE концентрування. Цікаво відзначити залучення різних методів математичного планування експерименту, наприклад методів Бокса-Бенкена та Тагучі для пошуку оптимальних умов SPE [116-124]. Запропоновано мініатюризований підхід – мікро-міцелярна екстракція (МСРЕ) для вилучення та попереднього концентрування еріохром чорного Т перед його спектрофотометричним визначенням. Для підвищення ефективності вилучення були досліджені та оптимізовані фактори, що впливають на процедуру МСРЕ, використовуючи планування експерименту за схемою Тагучі [122]. Використано дворівневе факторне планування експерименту та методологію поверхні відгуку для оцінки впливу параметрів, які визначають ефективність екстракції барвника Бемацид червоний із водного розчину [123]. Представлено новий підхід для концентрування барвника Direct Green 26 із водних розчинів, а планування експерименту проводили за Боксом-Бенкеном [124].

Також останніми роками були запропоновані нові аналітичні реагенти для SPE концентрування іонів металів [35-38, 125, 126], а також описано SPE із зворотною екстракцією у водне середовище для відділення та визначення ванадію у зразках води та харчових продуктів методом оптико-емісійної спектроскопії із індуктивно-зв'язанною плазмою (ICP-OES) [127]. Запропоновано SPE із використанням рідких іонообмінників для високоселективного детектування Fe(III) та Hg(II) [128].

Таблиця 1.1.

Приклади використання модифікованих підходів міцелярної екстракції для концентрування та визначення неорганічних аналітів.

Опис	Аналіт	Матриця	Метод детектування	Лінійність	LOD	LOQ	RSD, %	PF (EF)	Ref.
Показано синергетичний підсилюючий ефект іонної рідини на СРЕ. Концентрування Cr(III) і Cr(VI) відбувається при рН 7,0 з використанням іонної рідини і неіоногенної ПАР Тритону X-100.	Cr(III) та Cr(VI)	Сік, яечний білок	FAAS	1-5 ppm	39 ppb та 18 ppb	129 ppb та 61 ppb	0,059 та 0,058	60	[51]
Розроблено процедуру визначення молібдену RT-CPE із ініціюванням саліциловою кислотою. Метод передбачає комплексоутворення Mo(VI) з МФДОХ при рН 2,0 та його екстракцію в міцелярну фазу Тритону X-100.	Mo(VI)	Зразки води	UV/Vis	0,16–1,8 мкг/л	0,05 мкг/л	0,16 мкг/л	2,7–3,8	-	[52]
Запропоновано простий та чутливий метод MM-CPE для попереднього концентрування ультраслідових кількостей нікелю та його визначення методом GFAAS. Методика заснована на реакції нікелю з 5-Br-PADMA при рН 5,0 та MM-CPE комплексу з	Ni(II)	Зразки води	GFAAS	0,1–5,5 нг/мл	0,031 нг/мл	-	2,1	200	[53]

використанням аніонної ПАР додецилсульфату натрію та неіоногенної ПАР Тритону X-114.									
Розроблено нову синергетичну сіль-та кислотну-індуковану процедуру ММ-СРЕ для одночасного попереднього концентрування Cd, Hg, Bi та Tl. Катіонні змішані міцели утворюються в результаті взаємодії міцел катіонних ПАР та неіонних ПАР, які діють як іон-парний реагент та екстрагент.	Cd(II), Hg(II), Bi(III), та Tl(III)	Зразки води	CS-ETAAS	0,01–0,3 1–20 1–15 та 0,2–4 нг/мл	0,0005 0,2 0,04 0,05 нг/мл	-	2–10	20	[54]
Запропоновано використовувати оксид графену із KBr для підвищення ефективності СРЕ V(V) та V(IV) при рН 6,0 у міцелярну фазу Тритону X-114. Міцелярна фаза безпосередньо вводиться в графітову піч.	V (V) та V(IV)	Зразки води	GFAAS	0,06–3,3 мкг/л	0,02 мкг/л	-	3,5–4,7	103	[55]
Проста та ефективна методика d-СРЕ в поєднанні з ICP-OES була розроблена для визначення As(III) та As(V). На першому етапі подвійного ME As(III) утворює гідрофобний комплекс з APDC (As-APDC), і згодом вилучається фазою, багатую поверхнево-активними речовинами TX-114 при рН 5,0, тоді як As(V)	As(III) та As(V)	Зразки води	ICP-OES	2,0–50,0 нг/мл	0,72 нг/мл	-	3,5	-	[56]

<p>залишається в водній фазі. Багата поверхнево-активними речовинами фаза, що містить комплекс As(III)-APDC, була оброблена 2,0 моль L⁻¹ азотної кислоти, а As(III) була знову екстрагована у водну фазу на другому етапі вилучення хмарної точки перед виявленням ICP-OES. Концентрація As(V) розраховувалася шляхом віднімання концентрації As(III) від загальної концентрації неорганічного миш'яку.</p>									
<p>Міцелельна фаза поверхнево-активної речовини TX-114 використовувалася як неводне середовище для генерації хімічної пари для виявлення Bi(III) HG-AFS. Bi(III) реагує з ДТЗ при рН 4,5 та екстрагується в неводні середовища з об'ємної водної фази за допомогою швидкої процедури RT-CPE, а потім безпосередньо змішується з твердим відновником KBH₄ з утворенням легкого гідриду вісмуту.</p>	Bi(III)	-	HG-AFS	до 25 мкг/л	0,08 мкг/л	-	1,7	-	[57]
<p>Запропоновано нову процедуру MM-CPE зі спектрофотометричним детектуванням для попереднього</p>	Fe(II)	Зразки води	UV/Vis	0,14-2,23 мкг/мл	5,1 нг/мл	-	-	-	[58]

концентрування та визначення Fe(II). У цьому методі Fe(II) утворював комплексну сполуку з 1,10-фенантроліном при рН 4,2 та її екстрагували у змішані міцели TX-114 та докосуату натрію.									
Запропонований метод складався з двох етапів: виділення неорганічної ртуті шляхом її взаємодії з йодидом калію та метиловим зеленим, а потім виділення метилртуті шляхом її хелатування з APDC. Як екстрагент була обрана неіоногенна поверхнево-активна речовина TX-114. Дві міцелярні фази аналізували методом HG-AFS.	Hg(II) та CH ₃ Hg	Зразки води	HG-AFS	0,2–4,0 мкг/л	0,007 та 0,018 мкг/л	-	2,7 та 2,9	15,1 та 11,2	[59]
Розроблено ММ-CPE для попередньої концентрації та визначення різних аналітів у зразках вугільного пилу зі змішаними міцелями CPB та SDS. Негативно заряджені комплекси, утворені аналітами як з бромідами, так само і з аніонним ПАР, перетворюються в іонно-парні комплекси з катіонами цетилпіридинію, а потім екстрагуються.	Cd(II), Bi(III), Tl(III), Pt(II), Au(III) та Ag(I)	Зразки вугільної золи	CS-ETAAS	0,5 – 4,75 25 – 265 25 – 307 100 – 2074 25 – 224 та 10 – 158 нг/мл	0,001588 0,02646 0,01446 0,1881 0,07832 та 0,08529 нг/мл	-	2–5	14,3	[60]

Розроблено методику d-CPE для попереднього концентрування та виділення іонів ртуті. На першому етапі d-CPE Hg(II) утворює комплекс з ДТЗ, його переносили в розчин неіоногенної ПАР TX-114. На другому етапі комплекс у фазі ПАР екстрагували водним розчином тіосечовини в азотній кислоті. Концентрація CH ₃ Hg була розрахована шляхом віднімання концентрації Hg(II) від загальної концентрації ртуті.	Hg(II) та CH ₃ Hg	Зразки води, зразки риби	GFAAS	0,40–15,0 мкг/л	0,23 мкг/л	0,80 мкг/л	4,85	17,8	[61]
RT-CPE, ініційований бензоатом амонію для попереднього концентрування Cu(II), у вигляді його комплексу з МФДОХ в міцелярній фазі TX-100. Введення бензоату амонію в систему з рН 4,5 призводить до ініціювання CPE при кімнатній температурі.	Cu(II)	Зразки води	FAAS	5,0 - 213 мкг/л	1,5 мкг/л	5,0 мкг/л	4	-	[62]
Синтезовано поверхнево-активну іонну рідину, яку у поєднанні з TX-100 застосовано в ММ-CPE для селективної екстракції комплексу Th(IV) з арсеназо III при рН 5,0.	Th(IV)	Зразки води	UV/Vis	10,0-100,0 нг/мл	77,0·10 ⁻² нг/мл	2,6 нг/мл	1,56	20	[63]
Запропоновано процедуру RT-CPE для концентрування та FAAS	Cu(II)	Гриби	FAAS	0,13–1,5 мкг/мл	3 мкг/л	8 мкг/л	6	25	[64]

визначення Cu(II). Метод заснований на вилученні комплексу Cu з ПАН при рН 7,0 у міцелярну фазу Tergitol NP-7 при 25°C з інкубаційним періодом 10 хв.									
Запропоновано ММ-СРЕ процедуру для селективного визначення Tl(I) та Tl(III) з HCl та DTPA за наявності агрегатів Aliquat-336 та TX-114. Гідрофільний Tl(III)-DTPA ₂ ⁻ , спочатку вступає в реакцію з катіонним ПАР і потым екстрагується в міцелярну фазу, а у водній фазі залишається Tl(I). Після перетворення Tl(I) в TlCl ₃ ⁻ шляхом додавання HCl, його екстрагували аналогічно.	Tl(I) та Tl(III)	Вугільна руда	GFAAS	0,5–25 нг/мл	15 нг/мл	-	2-10	25	[65]
Нова методика RS-CPE, заснована на n-октанол-індукованому утворенні міцелярної фази TX-100, для концентрування слідів срібла з родаміном при рН 4,0 для визначення за допомогою FAAS.	Ag(I)	Зразки води	FAAS	5-50 мкг/л	0,18 мкг/л	-	4,6	42	[66]
Розроблено нову швидку процедуру RT-CPE для концентрування та спектрофотометричного визначення фосфатів. Запропонований метод включає утворення жовтого	Фосфати	Зразки води	UV/Vis	1,58–63 мкг/л	0,47 мкг/л	1,58 мкг/л	3,0–4,8	-	[67]

молібдоантимонатофосфорного гетерополікомплексу та його екстракцію в мицелярну фазу TX-100, отриману при кімнатній температурі, та відновлення жовтого гетерополікомплексу розчином аскорбінової кислоти в етанолі та вимірювання світлопоглинання при 790 нм.									
Запропоновано простий, новий, чутливий метод ІЛ-СПЕ для кількісного визначення та концентрування телуру. Іонна рідина [OMIm]Cl використовувалася як добавка для підвищення ефективності вилучення неіоногенної ПАР TX-114. Te(IV) реагував з амонію піролідін дитіокарбаматом при рН 4,0 та екстрагувався за допомогою ІЛ-СПЕ, вимірювання проводилося за допомогою GFAAS.	Te(IV), Te(VI)	Зразки води, ґрунт	GFAAS	до 6,2 мкг/л	1,1 нг/л та 1,7 нг/л	3,7 нг/л та 5,7 нг/л	3,9-5,0	87	[68]
Для концентрування Hg(II) зі стічних вод використано ефективний метод СПЕ та DLLME, заснований на 4-метилсульфанілтіофенолі та іонній рідині. Помутніння розчину	Hg(II)	Зразки води	CV-AAS	0,05-6,2 мкг/л	15 нг/л	0,053 мкг/л	<5	9,8- 10,2	[69]

досягнуто іонними мицелами рідини/етанолу при рН = 7,0 та його визначення за допомогою CV-AAS.									
Запропоновано новий метод СРЕ, що базується на мицелярних особливостях SAIL. Суміш неіоногенної ПАВ TX-114 та SAIL C ₁₆ MImCl використовувалася для концентрування Cd(II) у комплексі з ДТЗ при рН 7,0 до його визначення за допомогою FAAS.	Cd(II)	Зразки води	FAAS	1–500 мкг/л	0,6 мкг/л	-	0,8	28	[70]
Запропоновано процедуру RT-CPE для концентрування Cu(II). Утворення мицелярної фази в системі, що містить неіоногенну ПАВ TX-100, Cu(II), МФДОХ та бензоат амонію, спостерігається відразу після додавання сірчаної кислоти в розчин до рН 4,5.	Cu(II)	Зразки води	UV/Vis	0,02–0,95 мкг/мл	0,006 мкг/мл	0,02 мкг/мл	3,1–4,9	-	[71]
Розроблено метод «Centrifuge-less» СРЕ для визначення слідів Cu(II) при рН 5,6 у поєднанні зі спектрофотометричним визначенням. Гідрофобний азореагент НТАР та TX-114 (2,2%) використовувався як ліганд та поверхнево-активна речовина.	Cu(II)	Зразки води	UV/Vis	4,5–254 нг/мл	1,34 нг/мл	4,5 нг/мл	-	10	[72]

Міцелярна фаза утворюється при нагріванні до 60 °С протягом 10 хв.									
Описано SPE-SS для екстракції Cu(II) із зразків харчових продуктів. Аспірин був введений як хелатний реагент у присутності KNO ₃ (0,1M) для висолювання. Міцелярна фаза утворюється при нагріванні до 85 °С протягом 20 хв.	Cu(II)	Харчові продукти	UV/Vis	0,1-40 мкг/л	0,018 мкг/л	0,06 мкг/л	0,028	-	[73]
RS-CPE методика, яка заснована на n-октанол-індукованому утворенні міцелярної фази TX-100, для концентрування слідів срібла з родаміном при рН 4,0 до визначення у FAAS.	Fe(III)	Геологічні зразки	ICP-OES	0,03–80 мг/л	-	-	-	100	[74]
Ультразвуковий метод d-CPE використовувався для вилучення ртуті з води та зразків ґрунту при рН = 9,5. Процес вилучення був розділений на два етапи. Під час першого етапу неорганічна ртуть та метилртуть утворювали хелати з діетилдітіокарбаматом натрію та були екстраговані в міцели TX-114. На другому етапі відбувається реакція заміщення між діетилдітіокарбаматом натрію / метилртуттю та L-цистеїном, а	Hg(II) та CH ₃ -Hg	Зразки води, ґрунт	HPLC-HGAFS	0,10–5,0 мкг/л	0,004 та 0,016 мкг/л	-	3,15 та 4,25	15,7 та 6.35	[75]

аналіти потрапляють у водний розчин L-цистеїну за допомогою ультразвуку.										
RT-CPE Cu(II) при рН 5,0 з використаннямДФДОХ як аналітичного реагента, ТХ-100 як екстрагента та натрієвої солі р-толуїлової кислоти як ініціатора CPE.	Cu(II)	Зразки води	UV/Vis	6,0-870,0 мкг/л	1,8 мкг/л	6,0 мкг/л	4,5	19,0	[76]	
Запропоновано селективну ультразвукову CPE процедуру для екстракції форм ртуті.	Hg(II) та CH ₃ Hg (I)	Зразки оцту	UV/Vis	1–15 та 15–150 мкг/л	0,31 та 0,30 мкг/л	1,05 та 1,01 мкг/л	3,1–7,6	62,5	[77]	
RS-CPE заснована на використанні зелених DES для екстракції Co при кімнатній температурі з використанням ПАН та ТХ-114 як реагенту та екстрагенту відповідно.	Co(II)	Лікарські рослини (<i>P. polyphylla</i> <i>var. Yunnanensis</i> та <i>S. Yunnanensis</i>)	UV/Vis	0,27-100,0 мкг/л	0,08 мкг/л	0,27 мкг/л	1,9-2,2	38,0	[78]	
Змішана ультразвукова CPE була поєднана з твердофазною екстракцією для вилучення Cd(II), Co(II), та Ni(II). Двовалентні іони були захоплені наночастинками Ag, модифікованими 2-	Cd(II), Co(II), Ni(II)	Зразки тунця	FS-FAAS	0,32-550,00 0,21–620,00 та 0,11–590,00 мкг/л	0,02 0,01 та 0,03 мкг/л	-	2,7-3,2	53,3 - 69,2	[79]	

ацетилбензофураногіосемікарбазон ом та дисперговані в міцелярній системі TX-114 за допомогою ультразвуку.									
Ультразвукова SPE була об'єднана з твердофазною екстракцією для вилучення Sb (III). Для вилучення аналіту з водного розчину в присутності змішаних поверхнево-активних речовин (SDS/ЦПВr) використано нові амідні та імідні кополімери, модифіковані сульфатіазолом, а поділ фаз було досягнуто в ультразвуковій ванні при 40°C.	Sb(III)	Рослинні олії	UV/Vis	1,0-40,0 мкг/л при рН 2,0 та 1,0-62,5 мкг/л при рН 8,0	0,30-0,51	1,01-1,69	4,2-6,6	50,0	[80]
Запропоновано нову процедуру RS-SPE для екстракції В(III) з кислого середовища. 2-етилгексан-1,3-діол та куркумін були вперше використані як синергетична суміш. Бромна вода використовувалася як модифікатор поверхні міцели.	В(III)	Ядерне паливо на основі урану	UV/Vis	10,0-150,0 мкг/л	0,8 мкг/л	-	3,0-5,0	-	[81]
RT-SPE Cu(II) з DHMPHb при рН 4,5 з використанням бензоату амонію ініціює утворення міцелярної фази TX-100.	Cu(II)	Зразки води	GFAAS	0,31–127 мкг/л	0,09 мкг/л	0,31 мкг/л	4,1-5,7	-	[82]

RS-CPE використовує DES на основі L-ментолу та n-гексанової кислоти/ТХ-114 як екстракційну систему для концентрування Cd(II) та Ni(II).	Cd(II), Ni(II)	Зразки <i>S. Yunnanensis</i>	ICP-OES	-	0,01 0,05 мкг/л	0,04 0,16 мкг/л	1,24- 4,38	33,0 30,0	[83]
Процедура SAIL-CPE з використанням водорозчинної поверхнево-активної іонної рідини C ₁₆ MImCl розроблена для концентрування іонів Co(II) з APDC при рН 6,0 у міцелярну фазу ТХ-114.	Co(III)	Фарм. виробу	UV/Vis	0,01 – 5,5 мг/л	5,0 мкг/л	-	0,9	20,4	[84]
Запропоновано centrifuge-less CPE з використанням гідрофобного азобарвника НТАР для концентрування Co(III) у фазу, багату ПАР ТХ-114 при рН 7,8.	Co(III)	Сталь, сплави, зразки води, фармацевтика.	UV/Vis	5,4–189,0 мкг/л	1,64 мкг/л	-	1,2-1,7	10,8	[85]
Магнітний наноккомпозит на основі аміно-функціоналізованого рН-чутливого полі(стирол-ко-малеїнового ангідриду) кополімеру в поєднанні з ультразвуковою CPE.	Ag(I), Cu(II)	Харчові рослинні олії	UV/Vis	0,8–110 1,0–120 мкг/л	0,25 0,41 мкг/л	0,77 1,23 мкг/л	2,9-6,8	62,5	[86]
Описано CPE з повітряним перемішуванням для Sm(III) з використанням Morin у вигляді ліганду та ТХ-114 як ПАР при рН 2,5.	Sm(III)	Зразки стічних вод та гірських порід	ICP-OES	0,2 – 200,0 мкг/л	0,06 мкг/л	0,2 мкг/л	1,8-2,4	102, 0	[87]

Таблиця 1.2.

Приклади використання модифікованих підходів міцелярної екстракції для концентрування та визначення органічних аналітів.

Опис	Аналіт	Матриця	Метод детектування	Лінійність	LOD	LOQ	RSD, %	PF (EF)	Ref.
Була запропонована нова стратегія ICPE для ефективного визначення слідів меламіну в молочних продуктах.	Меламін	Зразки молока, йогурту та сухого молока	LVI-IPC	2–8000 нг/мл	0,57 нг/мл	1,9 нг/мл	1,6–5,2	-	[88]
ММ-CPE азокарміну G посилюється за допомогою змішаних міцел TX-114 та докусатно-натрієвої солі при рН 4,6.	Азокармін G	Зразки води	UV/Vis	0,0–23,18 мкг/мл	0,0041 мкг/мл	-	-	20	[89]
Запропоновано два типи систем CPE на основі поліетиленгліколю/β-циклодекстрину з гідроксидом натрію (ME-(PEG/β-CD)-NaOH) та солями гідрокарбонату натрію як індукуючих фазорозділювачів. ME-(PEG/β-CD)-NaOH використовувався для вилучення пропілпарабену з косметичних зразків.	Пропілпарабен	Косметичні зразки	UV/Vis	0,04-2,00 мг/л	0,003 мг/л	-	-	-	[90]

Запропоновано процедуру СРЕ для концентрування парабенів при рН 7 з низьков'язкою ПАР Sylgard 309 у поєднанні з детектуванням HPLC. Було відзначено, що поверхнево-активна речовина Sylgard 309 має великий потенціал для вилучення органічних забруднювачів у різних зразках.	Парабени	Різні зразки	HPLC	0,2-1,0 мг/л	0,01-0,02 мг/л	0,04-0,07 мг/л	< 6,0	-	[91]
Розроблено два методи СРЕ на основі TX-100/ β -циклодекстрину з використанням електролітів гідроксиду натрію та карбонату натрію як індуючих агентів розділення фаз відповідно. Найвища ефективність екстракції фенолу на ME-(TX- β CD)-NaOH становить 80,97 % та ME-(TX- β CD)-Na ₂ CO ₃ становить 79,95 % при рН 7.	Фенол	Зразки води	UV/Vis	1,0-3,0 мг/л	-	-	-	-	[92]
Розроблено новий спектрофторометричний метод аналізу антигепатиту С велпатасвір.	Велпатасвір	Фарм. Препарати, зразки рідин людини	UV/Vis	0,5–45 нг/мл	0,040 нг/мл	0,112 нг/мл	1,73-2,57	-	[93]
Запропоновано ММ-СРЕ з аніонним ПАР натрію додецилсульфатом (SDS) та	п-амінофенол	Фарм. препарати	UV/Vis	50-1000 нг/мл	30 нг/мл	-	1,4	10	[94]

неіоногенним ПАР ТХ-114 для відділення пара-амінофенолу від фармацевтичних препаратів. Аналіт реагував з 4-диметиламінбензальдегідом в кислих середовищах, утворюючи основу Шиффа, яку вилучали.									
Встановлено новий RS-CPE для концентрування ізокверцитрину методом HPLC. Запропонований метод виконано при кімнатній температурі за 1 хв з використанням неіоногенного ПАР тергітолу ТМН-6 як екстрагента та n-октанолу як ініціатора.	Ізокверцитрин	Плазма щурів	HPLC	5-500 нг/мл	1,6 нг/мл	5 нг/мл	3,5-6,7	126	[95]
Розроблено просту та нову процедуру ММ-CPE для екстракції синього барвника Meldola. Для екстракції барвника використовувалася змішана міцела, що складається з ТХ-114 та докузату натрію при рН 4,5 в присутності Na ₂ SO ₄ .	Синій барвник Meldola	Зразки води	UV/Vis	0,0-11,17 мкг/мл	0,00311 мкг/мл	-	-	20	[96]
Для концентрування фталатів за допомогою CPE запропоновано неіонну силіконову поверхнево-активну речовину DC193C.	Діетилгексилфталат; Дибутилфталат	Екологічні зразки	UV/Vis	1-500 мкг/л	-	-	< 10,39	-	[97]

Запропоновано просту та швидку процедуру ММ-СРЕ з ТХ-114 та ЦПВг у вигляді змішаної міцели для концентрування сальбутамолу при рН 6,4.	Сальбутамол	Стічні води, корми для свиней, свинина	UV/Vis	0,05-10 мг/л	0,01 мг/л	0,03 мг/л	1,34-7,31	8	[98]
Встановлено процедуру АВ-СРЕ в поєднанні з HPLC для екстракції АДФ у зразках харчових продуктів. Метод АВ-СРЕ базувався на рН-залежній фазі шляхом додавання NH ₄ OH та HCl у присутності n-октанової кислоти та неіоногенної ПАР TMN-6.	АДФ	Зразки локшини швидкого харчування	HPLC	0,5-100 мкг/мл	0,06 мкг/г	0,2 мкг/г	2,6-4,8	-	[99]
У цьому методі DES-СРЕ, DES приготувані з середньооланцюгових насичених жирних кислот (C8-C12) та ментолу, є рН-залежними фазами, а кислотно-лужні реакції можуть здійснюватися виключно шляхом коригування рН розчину.	Ультрафіолетовий абсорбент	Пакувальні пакети для харчових продуктів	HPLC	1-100 мкг/мл	0,05-0,17 мкг/мл	0,18-0,52 мкг/мл	0,93-2,65	10	[100]
Розроблено RS-СРЕ для дев'яти алкілфенолів, поєднаних з HPLC з визначенням флуоресценції. Екстрагентом був обраний поліетиленгліколь 6000, а ацетонітрил використаний як реульсант і синергетичний реагент з сульфатом натрію для СРЕ при	Алкілфеноли	Зразки води	HPLC	0,6-200 мкг/л для восьми алкілфенолів та 1,8-600 мкг/л	0,18-0,42 мкг/л	0,56-1,3 мкг/л	4,98	4,7-5,0	[101]

кімнатній температурі. Використано розрахункову модель Бокс-Бенкен для оптимізації умов RS-CPE.				для нонілфенолу					
Запропоновано чутливу RS-CPE у поєднанні з частковими найменшими квадратами для екстракції та одночасного визначення слідових кількостей фенолу та хлорфенолів. n-пентанол був запропонований як синергетичний індуктор при рН 4,0, а неіоногенна ПАР тергітол 15-S-7 використовувалася для CPE.	Фенол та його похідні	Зразки води	UV/Vis	0,5-15 мкг/мл для 2-хлорфенолу та 0,5-20 мкг/мл для інших аналітів	0,275-0,419 мкг/мл	-	2,04-3,57	15,4	[102]
Розроблено просту CPE, поєднану з реакцією метатезу in-situ методу DES для швидкого визначення залишків неонікотинної інсектицидів. Метод заснований на використанні в якості розчинника диспергатора хлориду холіну – фенолу DES та TX-114.	Залишки неонікотинної інсектицидів (тіаметоксам, клотіанідин, імідаклоприд та тіаклоприд)	Зразки води, зразки ґрунту та сечі	HPLC	1-1000 мкг/л	0,3-1,0 мкг/л	1,0-3,0 мкг/л	< 10,0	50–250	[103]
Mixed micelles CPE. TX-114 та ЦПВг використовувалися для вилучення двох барвників зі стічних вод. Оптиміальними умовами були рН 7,0; 2,2% мас./об	Арсеназо-III, Магдала Червона	Зразки води	UV/Vis	0-31,05 0-16,6	6,40 4,96 нг/мл	-	-	-	[104]

TX-114; 0,2% мас./об СТАВ; 0,6% мас./об NaCl; температура 70°C; Час 20 хв.									
RCPE-IL був розроблений для екстракції п'яти монотерпенових глікозидів у зразках квіток <i>Paeonia suffruticosa</i> перед UHPLC аналізом. Використано ПАР C13E8, також була застосована гідрофільна іонна рідина [C8MIM] Br для посилення SPE. Для утворення каламутного розчину його нагрівають до 20 °C протягом 1 хв.	оксипаєоні флорин, альбіфлорин, паєонін, паєоніфлорин, Бензоїлпаєоніфлорин	Зразки квіток <i>Paeonia suffruticosa</i>	UHPLC	0,1-100 нг/мл	0,1 нг/мл	-	6,20	-	[105]
Встановлено метод RS-SPE для концентрування та визначення п'яти полярних фенольних сполук. В якості синергетичного реагенту використовувався N-пентанол – спирт з високою полярністю та ефектом зменшення температури помутніння, а екстрагентом – неіоногенна ПАР з прямим ланцюгом Тергітол 15-S-7.	Фенол та його похідні	Зразки води	HPLC	0,25-480 мкг/л	0,061-0,166 мкг/л	0,204-0,554	1,7-5,0	-	[106]
Розроблено SPE з AgNPs для одночасної реалізації прекоцентрації МЗ та сполук SERS у зразках води при рН 4,5.	МЗ	Зразки води	SERS	0,1-5,0 нмоль/л	0,03 нмоль/л	0,09 нмоль/л	0,974	2,38·10 ⁶	[107]

In-situ механохімічна екстракція SPE з іонними п'яти алкалоїдів при рН 7,73, а саме: ліенсинін, ізоліенсинін, неферин, О-деметилнуциферин та нуциферин та їх визначення за допомогою HPLC. Порошкоподібний зразок був механічно подрібнений іонною рідиною [DDMIM][Br], а потім була розпочата процедура SPE з використанням TX-100 як нейтральної ПАР.	Алкалоїди	Лист лотоса	HPLC	0,5-100 мг/л	8,0-11,2 мкг/л	26,6-37,3 мкг/л	4,45	-	[108]
Дисперсійна твердофазна екстракція з використанням наночастинок залізо-дубильної кислоти за допомогою SPE в екстракції в одній пробірці та в поєднанні з HPLC для визначення тетрациклінів.	Окситетрациклін, тетрациклін, хлортетрациклін та доксициклін	Зразки харчових продуктів	HPLC	1000 мкг/л	1,06-3,19 мкг/л	2,63-10,65 мкг/л	<10,0	33,0-90,2	[109]
Екстракція з лужним розкладанням, центрифугуванням та SPE, а з синтезом та маркуванням наночастинок золота на поверхнях відновлених НП.	Полістирольні нанопластики	Зразки бактерій з шипами, водоростей, нематод та дощових черв'яків	HPLC	-	0,02-2,5 мкг/г	-	4,0-26,0	-	[110]

<p>Був запропонований ІІ-СРЕ. Додано аліквоту води та 50 мкл ІІ [С8МІМ] [PF6] та відцентрифуговано. Змішаний розчин доводили до рН 5 та додавали 0,4 г (NH₄)₂SO₄. Змішаний розчин обробляли ультразвуком при 100 Вт та 50 °С протягом 5 хв. Після центрифугування відбувалося явне розділення фази і верхня фаза відділялася, розбавлялася і аналізувалася HPLC.</p>	<p>Фосфор-органічні пестициди (трихлорфон, хлорпірифос, фоксим, фентіон та діазинон)</p>	<p>Зразки зернових</p>	<p>HPLC</p>	<p>10,0-500 нг/г</p>	<p>2,0-4,3 нг/г</p>	<p>6,7-14,3 нг/г</p>	<p>1,8-5,2</p>	<p>-</p>	<p>[111]</p>
<p>Розроблено ММ-СРЕ з використанням змішаної системи поверхнево-активних речовин (ТХ-114/SDS) після конденсації новокаїну з р-диметиламінобензальдегідом.</p>	<p>Новокаїн</p>	<p>Фармацевтичні препарати</p>	<p>UV/Vis</p>	<p>38-4800 мкг/л</p>	<p>19,0 мкг/л</p>	<p>-</p>	<p>4,0-6,3</p>	<p>-</p>	<p>[112]</p>
<p>Для концентрування куркуміну розроблено процедуру RS-СРЕ з використанням ТХ-405 та 1-пентанолу як поверхнево-активної речовини та синергетичного агента відповідно.</p>	<p>Куркумін</p>	<p>Зразки харчових продуктів</p>	<p>UV/Vis</p>	<p>до 10,000 мкг/л</p>	<p>12,0-27,0 мкг/л</p>	<p>41,0-90,0 мкг/л</p>	<p>2,6-7,5</p>	<p>-</p>	<p>[113]</p>

1.2.1. Міцелярна екстракція за кімнатної температури

Все більш привабливими стають енергоефективні процедури CPE, особливо ті, що виконуються при кімнатній температурі. У класичному варіанті збагачена поверхнево-активною речовиною фаза утворюється при нагріванні розчину неіоногенної ПАР за рахунок дегідратації і значного зниження її розчинності. Запропоновані різні підходи, які засновані на введенні в розчин допоміжних реагентів, які сприяють дегідратації та ініціюють більш швидке фазоутворення. Як правило, додавання неорганічних електролітів не призводить до значного зниження температури помутніння розчинів неіоногенної ПАР, хоча ефект висолювання підвищує ефективність попереднього концентрування аналітів [32]. Відомі приклади, де ефективність дії висолювання настільки висока, що CPE відбувається за кімнатної температури [129]. Запропоновано процедуру міцелярної екстракції за кімнатної температури (room-temperature cloud point extraction, **RT-CPE**) для попереднього концентрування Cu(II) з ПАН та FAAS-детектуванням [64]. CPE у фазу тергітолу NP-7, перебігає при 25°C із інкубаційним періодом 10 хв. Необхідно враховувати не лише сам ефект висолювання, але й гідрофобність, розчинність і структуру субстрату, а також властивості використовуваної неіоногенної ПАР.

Можна виділити підходи до RT-CPE, які ґрунтуються на ініціації формування міцелярної фази за допомогою утвореними «in situ» ароматичними карбоновими кислотами. У розчин, що містить неіоногенну ПАР, субстрат (цільовий аналіт або гідрофобний хелат) і добре розчинну натрієву або амонійну сіль ароматичної карбонової кислоти (бензойної, саліцилової) вводять розчин сульфатної кислоти. У такому розчині утворюється ароматична карбонова кислота, яка з одного боку сприяє дегідратації ПАР, а з іншого виступає компонентом відповідного буфера, що підтримує необхідну кислотність середовища. В такому випадку відразу

починається виділення міцелярної фази. Описаний ефект лежить в основі високочутливих методик попереднього концентрування та визначення Cu(II) спектрофотометричним методом [71, 76], атомно-абсорбційним із полумневою [62] або електротермічною атомізацією [82], а також спектрофотометричного визначення Mo(VI) [52, 130]. Варто відзначити підхід, який був реалізований при визначенні фосфатів, де відновлення жовтого гетерополікомплексу здійснювалося аскорбіною кислотою безпосередньо в міцелярній фазі [67].

1.2.2. Змішано-міцелярна екстракція

Змішані міцелярні середовища також ефективно використовуються в методах CPE (mixed micelles CPE, **ММ-CPE**), оскільки суміш іонних і неіонних ПАР покращує ефективність вилучення заряджених аналітів [46]. Часто відзначається, що оксиетильовані неіонні ПАР (Тритон X-114, Тритон X-100) використовуються в комбінації з різними іонними ПАР. Найбільш використовуваними серед останніх є бромід цетилтриметиламонію (**СТАВ**) [44, 74, 131, 132], додецилсульфат натрію (**SDS**) [132, 133] і бромід цетилпіридинію (**CPB**) [134]. ММ-CPE підхід був розроблений як альтернатива для концентрування полярних зразків. Для підвищення ефективності екстракції необхідно, щоб іонна ПАР нейтралізувала заряд аналіту, внаслідок чого утворюється достатньо гідрофобний іонний асоціат. Запропоновано змішану систему на основі катіонної та аніонної ПАР, тобто CPB і SDS для концентрування Cd(II) , Bi(III) , Tl(III) , Pt(II) , Au(III) і Ag(I) із зразків вугільного пилу [60]. Негативно заряджені ацидокомплекси, які утворюються іоном металу, перетворюються в іонно-парні комплекси з катіонами цетилпіридинію, а потім екстрагуються.

1.2.3. Прискорена синергетична міцелярна екстракція

Як вдосконалена модифікація традиційної CPE, прискорена синергетична міцелярна екстракція (rapidly synergistic CPE, **RS-CPE**) була розроблена Веном із співробітниками. [135]. В такій модифікації CPE як синергічні реагенти виступають деякі спирти, такі як н-октанол, н-пентанол і деякі інші. Це дозволяє знизити температуру помутніння неіоногенної ПАР та реалізувати стадію попереднього концентрування при кімнатній температурі без нагрівання. Описана процедура RS-CPE для екстракції Co(II) з ПАН за кімнатної температури, яка заснована на використанні DES і Тритону X-114 [78]. У цьому випадку DES діє як ревульсант, а Тритон X-114 утворює міцелярну фазу. Аналогічна процедура описана також для визначення Cd(II) [83]. Цікаво відзначити, що RS-CPE частіше пропонується для попереднього концентрування органічних аналітів [95, 101, 102, 106, 113]. Слід також зазначити, що замість ПАР, які зазвичай використовуються в RS-CPE (Тритон X-100, Тритон X-114), були запропоновані нові, такі як Тритон X-405 [113], Tergitol 15-S-7 [102, 106] і Tergitol TMN-6 [95]. Інші аспекти використання нових ПАР в CPE будуть розглянуті нижче.

1.2.4. Методи зворотної та подвійної міцелярної екстракції

Підхід зворотної міцелярної екстракції (inverse cloud point extraction, **ICPE**) був запроваджений у 2018 році. Цей метод заснований на протилежності загальноприйнятій концепції CPE. На відміну від звичайної методології CPE, водна фаза є екстрагентом для гідрофільних аналітів під час ICPE, тоді як міцелярна фаза ПАР використовувалася для видалення матриці зразка. ICPE є вибіркоvim, швидким, економічно та екологічно привабливим підходом до вилучення гідрофільних сполук [88]. Техніку ICPE було використано для ідентифікації меламіну в молоці та молочних продуктах [88].

Техніка подвійної міцелярної екстракції (dual cloud point extraction, **d-CPE**) включає два етапи. Аналіти вилучаються міцелярною фазою на першому етапі розділення, а потім реекстрагуються у водний розчин розчинами соляної або азотної кислот, L-цистеїну, тіосечовиною тощо [136]. Такий підхід дозволяє ефективно усувати матричні перешкоди [56, 75].

Наприклад, у роботі [137] використовували FAAS для визначення свинцю в підземних водах після його d-CPE концентрування. На першому етапі комплекс Pb(II) з 8-оксихіноліном вилучається міцелярною фазою нейоногенної ПАР. На наступному етапі до суміші додаються HCl і HNO₃. Для поділу фаз суміш збовтували і центрифугували, а водний шар піддавали аналізу. За допомогою ультразвукового d-CPE [138], розроблено метод одночасного визначення форм ртуті в ґрунтах з використанням HPLC-HG-AFS. Аналогічний підхід було запропоновано для визначення форм ртуті із електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням [61].

1.2.5. Нові поверхнево-активні речовини в міцелярній екстракції

Одним з напрямків розвитку методів CPE є пошук нових ПАР і супрамолекулярних систем для підвищення ефективності процесу концентрування аналітів. Цікаво відзначити, що такий підхід в основному ґрунтується на одержанні псевдонеіоногенної ПАР шляхом взаємодії катіонних та аніонних ПАР [60, 80]. Суміш CPB і SDS використовувалася для CPE іонів Sb(III) та подальшого спектрофотометричного детектування [80]. Так, були запропоновані системи для CPE на основі Тритону X-100 і β-циклодекстрину для попереднього концентрування пропілпарабену і фенолу з косметичних засобів і зразків води [90, 92]. Описано процедуру CPE для попереднього концентрування парабенів низьков'язкою ПАР Sylgard 309 із подальшим їх визначенням методом HPLC [91].

Відзначено також застосування поліетиленгліколів для SPE [93, 101]. Деякі процедури SPE описані з помітно менш часто використовуваного поверхнево-активною речовиною Tergitol 15-S-7 порівняно з Тритонами X-100/114 [102, 106]. Розроблено SPE для розділення атразину за допомогою неіонної кремнійвмісної ПАР – полісилоксанового поліефіру (DC 193C та OFX 0309) [139]. Застосування біорозкладаних нейногенних ПАР для вилучення органічних ароматичних сполук описано в роботі [140]. Суміш тергітолу 15-S-7 і 1-пентанолу використовувалася для SPE концентрування та подальшого спектрофотометричного визначення Суданів [141].

1.3. Деякі останні досягнення SPE

За останні кілька років було запропоновано численні модифікації SPE для підвищення її ефективності та усунення недоліків. Одним з перспективних підходів є поєднання SPE з твердофазною екстракцією для поєднання переваг обох технік, а саме уникнення стадії нагрівання та підвищення екологічності процедури. Для підвищення ефективності вилучення свинцю розроблено методику попереднього концентрування ультраслідових кількостей As(IV), Cd(II), Cr(III), Co(II), Sb(III), Pb(II) та Tl(III) за допомогою ультразвукової міцелярної екстракції комбінованої із мікро-твердофазною екстракцією з використанням шаруватих наноконкомпозитів [142]. Розроблено ультразвукову міцелярно-екстракційну процедуру, цю комбінована із мікро-твердофазною екстракцією для концентрування Cd(II), Co(II) та Ni(II) із зразків харчових продуктів з використанням наночастинок срібла, модифікованих 2-ацетилбензофурантіосемікарбазоном [79]. Залізо-танінові наночастинок були використані для дисперсійної твердофазної екстракції у поєднанні із SPE для попереднього концентрування тетрациклінів з подальшим їх визначенням HPLC [109].

Методологія мікро-SPE була використана для визначення кверцетину в зразках харчових продуктів [117]. У мікро-SPE використання органічних розчинників зведено до кількох мкл, що робить підхід ще більш екологічним.

Найближчим часом, ймовірно, можна буде відмовитися від центрифугування. При відповідному підборі реагентів і експериментальних параметрів можливий SPE без центрифугування. У 2021 році запропоновано SPE без центрифугування для концентрування Cu(II) з використанням б-гексил-4-(2-тіазолілазо)резорцину [72]. К. Гавазов із співробітниками також застосували процедуру SPE без центрифугування для спектрофотометричного визначення Co(II) [85].

SPE з подальшою реекстракцією в інший розчинник є ефективним інструментом для уникнення матричних перешкод і деяких інструментальних похибок [127]. Розчинник, що використовується для реекстракції, повинен змішуватися з міцелярною фазою і кількісно розчиняти аналіт [143]. В. Моргада із співавторами запропонували екстрагувати V(V) із водних середовищ, використовуючи біс(3,4-дигідроксибензиліден)ізофталогідразид як ліганд у міцелярну фазу Тритону X-114, а потім реекстрагувати аналіт в розчин HNO_3 для усунення впливу органічної матриці на ICP-OES визначення [127]. Запропоновано ультразвук-підсилену реекстракцію із міцелярної фази для виявлення бромованих антипіренів [144]. Використовуючи SPE у поєднанні з мікрохвильовою зворотною екстракцією запропоновано методику визначення езопіклону методом HPLC [145].

Потрібно зазначити, що в останнє десятиріччя було запропоновано велику кількість різноманітних модифікацій SPE [146, 147]. В свою чергу, це призвело до невизначеності в назвах відповідних підходів. Відомі модифікації SPE однакові за механізмом ініціювання утворення міцелярної фази, але з різними назвами. SPE техніки, в яких допоміжний розчинник (спирт, DES, тощо) використовується як реагент, який знижує температуру помутніння і одночасно є соекстрагентом, що синергетично підвищує ефективність

попереднього концентрування аналіту, слід називати прискороною синергетичною міцелярною екстракцією (rapidly synergistic CPE, **RS-CPE**). А побудова назви модифікації CPE із назви ревульсанта, наприклад, CPE ініційована н-пентанолом (n-pentanol assisted-CPE) є некоректною.

Сімейство методів RT-CPE поєднує різні механізми ініціювання утворення міцелярної фази: ефект висолювання, гідротропні ефекти, деякі кислотно-основні взаємодії, тощо. Основою для об'єднання в один клас є досягнення найвищої енергоефективності, а саме зниження температури помутніння до кімнатної.

В цілому, модифікації CPE зараз широко використовуються в аналітичній хімії, але автори рідко детально розглядають механізм ініціювання утворення міцелярної фази. Отже, поширеним є випадок, коли модифікація CPE буде реалізована за вже відомим механізмом, проте отримуватиме від авторів унікальну назву замість більш загальної.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Узагальнено інформацію про сучасний стан вибраних технік рідинної екстракції. На прикладі міцелярної екстракції систематизовано сучасні досягнення щодо її модифікації та аналітичного застосування для визначення речовин неорганічної та органічної природи.
2. Виокремлено низку нових міцелярно-екстракційних підходів: міцелярна екстракція за кімнатної температури (room-temperature cloud point extraction), змішано-міцелярна екстракція (mixed-micelle mediated cloud point extraction), прискорена синергетична міцелярна екстракція (rapidly synergistic cloud point extraction), зворотна міцелярна екстракція (inverse cloud point extraction) та подвійна міцелярна екстракція (dual cloud point extraction). Відзначено низку інших прийомів до інтенсифікації міцелярної екстракції, а саме використання іонних рідин, наночастинок, глибоко евтектичних розчинників. Зазначено, що не втрачають актуальності підходи, які пов'язані із інтенсифікацією екстракційного процесу під дією ультразвуку та мікрохвильового опромінення. Відзначено що набувають поширення підходи, які пов'язані із використанням нових поверхнево-активних речовин.
3. Зазначено, що на сьогодні немає чіткої класифікації способів міцелярної екстракції здійснено спробу уніфікувати термінологію модифікованих міцелярно-екстракційних процедур відповідно до механізму ініціювання утворення міцелярної фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bazel', Y., Rečlo, M., & Chubirka, Y. (2020). Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchemical Journal (Print)*, 157, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
2. Ahmadi, R., Azooz, E. A., Yamini, Y., & Ramezani, A. M. (2023). Liquid-liquid microextraction techniques based on in-situ formation/decomposition of deep eutectic solvents. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 161, 117019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117019>
3. Ramezani, A. M., Ahmadi, R., & Yamini, Y. (2022). Homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 149, 116566. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116566>
4. Andruch, V., Várfalvyová, A., Halko, R., Jatkowska, N., & Płotka-Wasyłka, J. (2022). Application of deep eutectic solvents in bioanalysis. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 154, 116660. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116660>
5. Andruch, V., Halko, R., Tuček, J., & Płotka-Wasyłka, J. (2022). Application of deep eutectic solvents in atomic absorption spectrometry. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 147, 116510. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116510>
6. Andruch, V., Makoś-Chelstowska, P., & Płotka-Wasyłka, J. (2022). Remarks on use of the term “deep eutectic solvent” in analytical chemistry. *Microchemical Journal*, 179, 107498. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107498>
7. Andruch, V., Kalyniukova, A., Płotka-Wasyłka, J., Jatkowska, N., Snigur, D., Zaruba, S., Płatkiewicz, J., Zgoła-Grześkowiak, A., & Werner, J. (2023). Application of deep eutectic solvents in analytical sample pretreatment (update 2017–2022). Part A: Liquid phase microextraction. *Microchemical Journal*, 189, 108509. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108509>
8. Campillo, N., Gavazov, K. B., Viñas, P., Hagarová, I., & Andruch, V. (2019b). Liquid-phase microextraction: update May 2016 to December 2018.

Applied Spectroscopy Reviews (Softcover Ed.), 55(4), 307–326.

<https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>

9. Hussein, A. R., Gburi, M. S., Muslim, N. M., & Azooz, E. A. (2023). A greenness evaluation and environmental aspects of solidified floating organic drop microextraction for metals: A review. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 37, e00194. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00194>

10. Azooz, E. A., Tüzen, M., & Mortada, W. I. (2023). Green microextraction approach focuses on air-assisted dispersive liquid–liquid with solidified floating organic drop for preconcentration and determination of toxic metals in water and wastewater samples. Chemical Papers/Chemické Zvesti, 77(6), 3427–3438. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02714-6>

11. Mousavi, L., Tamiji, Z., & Khoshayand, M. R. (2018). Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review. Talanta, 190, 335–356. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.002>

12. Rutkowska, M., Płotka-Wasyłka, J., Sajid, M., & Andruch, V. (2019). Liquid–phase microextraction: A review of reviews. Microchemical Journal, 149, 103989. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103989>

13. Mansour, F. R., & Danielson, N. D. (2018). Solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction: a tutorial. Analytica Chimica Acta (Print), 1016, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.005>

14. Lavilla, I., Pena-Pereira, F., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2016). Liquid-phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review. Analytica Chimica Acta (Print), 936, 12–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.046>

15. Дмитриенко, С. Г., Апуари, В. В., Толмачева, В. В., & Горбунова, М. В. (2020). Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Organic Compounds: An Overview of reviews. Journal of Analytical Chemistry, 75(10), 1237–1251. <https://doi.org/10.1134/s1061934820100056>

16. Lemos, V. A., Barreto, J. A., Santos, L. V., De Assis, R. D. S., Novaes, C. G., & Cassella, R. J. (2022). In-syringe dispersive liquid-liquid microextraction. *Talanta (Oxford)*, 238, 123002. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123002>
17. Mortada, W. I. (2020). Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
18. Mandal, S., & Lahiri, S. (2022). A review on extraction, preconcentration and speciation of metal ions by sustainable cloud point extraction. *Microchemical Journal*, 175, 107150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>
19. Bezerra, M. A., Da Mata Cerqueira, U. M. F., Ferreira, S. L., Novaes, C. G., Novais, F. C., Valasques, G. S., & Da Silva, B. N. (2021). Recent developments in the application of cloud point extraction as procedure for speciation of trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews*, 57(4), 338–352. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1916516>
20. Gavazov, K. B., Hagarová, I., Halko, R., & Andruch, V. (2019). Recent advances in the application of nanoparticles in cloud point extraction. *Journal of Molecular Liquids (Print)*, 281, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.071>
21. Samaddar, P., & Sen, K. (2014). Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry - Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
22. Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2011b). Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Mikrochimica Acta*, 177(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
23. Hagarová, I., & Urík, M. (2016). New approaches to the cloud point extraction: utilizable for separation and preconcentration of trace metals. *Current*

- Analytical Chemistry, 12(2), 87–93.
<https://doi.org/10.2174/1573411011666150601204931>
24. Azooz, E. A., Ridha, R. K., & Abdulridha, H. A. (2021). The fundamentals and recent applications of micellar system extraction for nanoparticles and bioactive molecules: a review. *Nano Biomedicine and Engineering (Online)*, 13(3).
<https://doi.org/10.5101/nbe.v13i3.p264-278>
25. Yazdi, A. S. (2011). Surfactant-based extraction methods. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 30(6), 918–929.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.02.010>
26. Watanabe, H., & Tanaka, H. (1978). A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid—liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 25(10), 585–589. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80151-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80151-9)
27. Ridha, R., Azooz, E., & Tarish, S. (2022). Rapid Palladium Preconcentration and Spectrophotometric Determination in Water and Soil Samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 9(3), 251-258.
<https://doi.org/10.22036/abcr.2022.309795.1687>
28. Azooz, E.A., Moslim, J.R., & Jawad, S.K. (2020). Cloud point extraction methodology for separation, extraction and preconcentration of Mn (VII) coupled with spectroscopy for determination in different samples. *Biochem. Cell. Arch.*, 20 2641-2648. <https://doi.org/10.35124/bca.2020.20.1.2641>
29. Azooz, E. A., Shabaa, G. J., & Al-Mulla, E. a. J. (2021). Methodology for Preconcentration and Determination of Silver in Aqueous Samples using Cloud Point Extraction. *BrJAC Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 9(35).
<https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.ar-61-2021>
30. Azooz, E. A., Shabaa, G. J., Al-Muhanna, E. H. B., Al-Mulla, E. a. J., & Mortada, W. I. (2022). Displacement cloud point extraction procedure for preconcentration of iron(III) in water and fruit samples prior to spectrophotometric determination. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 37(1), 1–10.
<https://doi.org/10.4314/bcse.v37i1.1>

31. Kulichenko, S. A., Doroschuk, V. O., & Gonta, N. A. (2010). Phase separation in non-ionic surfactant Triton X-100 solutions in the presence of phenol. *Chemické Zvesti*, 64(1). <https://doi.org/10.2478/s11696-009-0084-9>
32. Sato, N., Mori, M., & Itabashi, H. (2013). 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 (Oxford)*, 117, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
33. Mortada, W. I., Kenawy, I. M., Abdel-Rhman, M. H., El-Gamal, G. G., & Moalla, S. M. N. (2017). A new thiourea derivative [2-(3-ethylthioureido)benzoic acid] for cloud point extraction of some trace metals in water, biological and food samples. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 44, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.09.003>
34. Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S. V., & Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *Journal of Molecular Structure*, 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>
35. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, O., & Shishkina, S. V. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
36. Barbalat, D., Chebotarev, O., & Snigur, D. (2020). Anion nature influence on spectral and some Physico-Chemical properties of 6,7-Dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts. *Russian Journal of General Chemistry*, 90(4), 597–601. <https://doi.org/10.1134/s1070363220040064>
37. Milcheva, N., Genç, F., Racheva, P., Delchev, V. B., Andruch, V., & Gavazov, K. B. (2021). An environmentally friendly cloud point extraction–spectrophotometric determination of trace vanadium using a novel reagent. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116086. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116086>

38. Bazel', Y., Tupys, A., Ostapiuk, Y. V., Tymoshuk, O., & Matiychuk, V. S. (2017). A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
39. Dağdeviren, S., Altunay, N., Sayman, Y., & Gürkan, R. (2018). A new method of UA_CPE coupled with spectrophotometry for the faster and cost-effective detection of proline in fruit juice, honey, and wine. *Food Chemistry*, 255, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.046>
40. Altunay, N., Elık, A., Bulutlu, C., & Gürkan, R. (2018). Application of simple, fast and eco-friendly ultrasound-assisted-cloud point extraction for pre-concentration of zinc, nickel and cobalt from foods and vegetables prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(7), 655–675. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1487063>
41. Campillo, N., Marín, J., Viñas, P., Garrido, I., Fenoll, J., & Hernández-Córdoba, M. (2019). Microwave Assisted Cloud Point Extraction for the Determination of Vitamin K Homologues in Vegetables by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(23), 6658–6664. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01617>
42. Doroschuk, V. O., Kulichenko, S. A., & Lelyushok, S. (2005). The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.107>
43. Doroschuk, V. O., Lelyushok, S., Rakhilchuk, O. O., & Kulichenko, S. A. (2006). Lyophilic properties of surfactant-rich phases of polyethoxylated alkylphenols formed at cloud point temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1), 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.002>

44. Mortada, W. I., Kenawy, I. M., El-Gamal, G. G., & Moalla, S. M. N. (2017). A micro mixed micelle-mediated preconcentration procedure for spectrophotometric determination of uranium in real and synthetic samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Print)*, 313(1), 69–77. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5281-3>
45. Arya, S. S., Kaimal, A. M., Chib, M., Sonawane, S. K., & Show, P. L. (2019). Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing. *Journal of Food Science and Technology/Journal of Food Science and Technology*, 56(2), 524–534. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
46. Pacheco-Fernández, I., González-Martín, R., Silva, F. a. E., Freire, M. G., & Pino, V. (2021). Insights into coacervative and dispersive liquid-phase microextraction strategies with hydrophilic media – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1143, 225–249. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.022>
47. Torrent, L., Iglesias, M., Hidalgo, M., & Marguá, E. (2018). Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(3), 383–394. <https://doi.org/10.1039/c7ja00335h>
48. Kaykhaii, M., & Ghasemi, E. (2016). Micro-cloud point extraction for preconcentration of Aspirin in commercial tablets prior to spectrophotometric determination. *Journal of Analytical Chemistry*, 71(8), 844–848. <https://doi.org/10.1134/s1061934816080074>
49. Pradel, J. S., & Tong, W. G. (2017). Determination of malachite green, crystal violet, brilliant green and methylene blue by micro-cloud-point extraction and nonlinear laser wave-mixing detection interfaced to micellar capillary electrophoresis. *Analytical Methods (Print)*, 9(45), 6411–6419. <https://doi.org/10.1039/c7ay01706e>

50. Melnyk, A., Namieśnik, J., & Wolska, L. (2015). Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 71, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.013>
51. Aswathi, M. & Suryamol, M.S. & Biju, V.M.. (2018). Cloud point extraction of Cr(III) and Cr(VI) ions using novel Room temperature ionic liquid N-methyl-N,N-trioctyl-1-ammonium-5,7-diiodoquinoline-8-olate, followed by FAAS quantification. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. 57. 1448-1453.
52. Snigur, D., Chebotarev, A., Dubovyiy, V. P., Barbalat, D., & Bevziuk, K. (2018b). Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal (Print)*, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
53. Han, Q., Huo, Y., Liu, Y., Yang, X., & Jian-Gang, W. (2018). Determination of Trace Nickel in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Mixed Micelle-Mediated Cloud Point Extraction. *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual*, 23(10), 2597. <https://doi.org/10.3390/molecules23102597>
54. Kumar, K., Madhavi, K., Shyamala, P., Meeravali, N. N., & Kumar, S. (2018). A novel synergetic salt- and acid-induced ligandless mixed Micelle Cloud point extraction of ultratrace levels of CD, HG, BI, and TL from petrochemical effluents followed by ETAAS determination. *Atomic Spectroscopy*, 39(3), 118–125. <https://doi.org/10.46770/as.2018.03.005>
55. López-García, I., Marín-Hernández, J. J., & Hernández-Córdoba, M. (2018). Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of vanadium after cloud point extraction in the presence of graphene oxide. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 143, 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.013>
56. Wen, S., & Zhu, X. (2018). Speciation of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) by a facile dual-cloud point extraction coupled with inductively plasma-optical

emission spectrometry. *Talanta*, 181, 265–270.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.083>

57. Chen, L., Lei, Z., Hu, K., Yang, S., & Wen, X. (2018). Non-aqueous phase hydride generation and determination of trace bismuth by atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal (Print)*, 137, 329–333.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.016>

58. Kumar, K., Khan, S. A., & Shyamala, P. (2019). Mixed micellar cloud point extraction and spectrophotometric determination of Iron(II) using 1,10-Phenanthroline: Effect of sodium nitroprusside on extraction efficiency. *Asian Journal of Chemistry/Asian Journal of Chemistry*, 31(7), 1591–1594.

<https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21999>

59. Han, Z., Hong, J., Luo, X., Li, S., Wang, M., Yang, B., & Mei, W. (2019). Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of inorganic and methyl mercury in water samples. *Microchemical Journal*, 145, 806–812.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.057>

60. Kumar, K., & Shyamala, P. (2019). Catanionic mixed micellar cloud point extraction of metal ions in coal fly ash samples and their determination by CS-ETAAS. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103119.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103119>

61. Thongsaw, A., Sananmuang, R., Udnan, Y., Ross, G. M., & Chaiyasith, W. C. (2019). Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 160, 105685.

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105685>

62. Snigur, D., Dubovyi, V., & Chebotarev, A. (2020). Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 75(6), 328–332.

<https://doi.org/10.3103/s0027131420060073>

63. Akl, Z. F., & Hegazy, M. (2020). Selective cloud point extraction of thorium (IV) using tetraazonium based ionic liquid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104185. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104185>
64. Camcı, Y., Bişgin, A. T., Sürme, Y., Uçan, M., & Narin, I. (2020). Micelle mediated extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of copper in different mushroom species. *Journal of Analytical Chemistry*, 75(9), 1131–1136. <https://doi.org/10.1134/s1061934820090166>
65. Devulapally, S., Meeravali, N. N., & Kumar, S. (2019). A new sequential and simultaneous speciation analysis of thallium in coal effluents by graphite furnace atomic absorption spectrometry after a novel ligandless mixed micelle cloud point extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(10), 1079–1093. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1648643>
66. Xu, J., Xie, F., Geng, S., & Dai, Z. (2020). N-octanol-induced phase separation of Triton X-100 for the extraction of trace silver from environmental samples with flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 42(4), 542-549.
67. Snigur, D., Chebotarev, A., Bulat, K., & Duboviy, V. (2020). Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples. *Analytical Biochemistry*, 597, 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>
68. Llaver, M., & Wuilloud, R. G. (2020b). Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples. *Talanta (Oxford)*, 212, 120802. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120802>
69. Morni, A., & Mostafavi, S. M. (2020). Cloud point-dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of mercury in wastewater samples by methylsulfanyl thiophenol material. *Analytical Methods of Environmental Chemistry Journal (Online)*, 3(01), 63–71. <https://doi.org/10.24200/amecj.v3.i01.97>

70. Bamdad, F., & Raziani, A. (2019). Application of surface-active ionic liquids in micelle-mediated extraction methods: pre-concentration of cadmium ions by surface-active ionic liquid-assisted cloud point extraction. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(2), 327–332. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01770-8>
71. Snigur, D., Chebotarev, A., Dubovyi, V., Barbalat, D., & Klochkova, A. (2020c). Room temperature cloud point extraction: An application to preconcentration and spectrophotometric determination of copper(II). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85(1), 89–96. <https://doi.org/10.2298/jsc190212087s>
72. Racheva, P., Milcheva, N., Genç, F., & Gavazov, K. B. (2021). A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper(II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Spectrochimica Acta. Part a, Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Print)*, 262, 120106. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>
73. Azooz, E. A., Moslim, J. R., Hameed, S. M., Jawad, S. K., & Al-Mulla, E. a. J. (2021). Aspirin in food samples for separation and micro determination of Copper(II) using cloud point Extraction/Solvation method. *Nano Biomedicine and Engineering*, 13(1). <https://doi.org/10.5101/nbe.v13i1.p62-71>
74. Elnagar, M. M., Hashem, M. A., Hassanien, M. M., & Ismail, M. (2021). pH-controlled mixed micelle cloud point extraction for selective removal of trace levels of iron from titanium concentrates. *Separation and Purification Technology (Print)*, 265, 118534. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118534>
75. Xie, M., Hao, X., Jiang, X., Liu, W., Liu, T., Han, Z., & Wang, M. (2021). Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis in environmental water and soil samples. *Journal of Separation Science*, 44(12), 2457–2464. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
76. Snigur, D., Duboviy, V., Barbalat, D., Zhukovetska, O. M., Chebotarev, A., & Bevziuk, K. (2022). A rapid room-temperature cloud point extraction for spectrophotometric determination of Copper (II) with 6,7-dihydroxy-2,4-

diphenylbenzopyrylium chloride. *Analytical Sciences*, 38(7), 949–954.
<https://doi.org/10.1007/s44211-022-00116-4>

77. Zengin, H. B., & Gürkan, R. (2022). pH-controlled charge transfer sensitive 2-aminobenzimidazole modified poly(styrene-co-maleic anhydride) copolymer for selective extraction, pre-concentration and determination of trace Hg^{2+} and CH_3Hg^+ in vinegar by combination of ultrasound assisted-cloud point extraction with UV–VIS spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114, 104729. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104729>

78. Xia, T., Yang, X., He, D., Liu, X., Chi, H., Liu, Y., Yang, S., & Wen, X. (2022). Determination of cobalt in *P. polyphylla* var. *yunnanensis* and *S. yunnanensis* by micro UV–vis spectrophotometry after deep eutectic solvent-based rapidly synergistic cloud point extraction. *Microchemical Journal (Print)*, 179, 107632. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107632>

79. Mahmoodnezhad, D., & Taheri, A. (2022). Development of a new methodology for determination of Cd, Ni, and Co at trace levels by mixed ultrasonic-assisted cloud point/solid phase extraction in micro micellar media: Optimization through response surface methodology. *Journal of Food Composition and Analysis*, 111, 104594. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104594>

80. Zengin, H. B., & Gürkan, R. (2023). Novel amide- and imide-co-polymers modified with sulfathiazole as efficient chelator for selective extraction, pre-concentration and determination of trace inorganic antimony (as Sb(III)) from edible vegetable oils by ultrasound assisted-cloud point extraction coupled to micro-volume UV-spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104931. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104931>

81. Saha, A., Deb, S., & Saxena, M. (2022). Cloud point extraction assisted spectrophotometric quantification of trace boron impurity in uranium-based nuclear fuels. *Talanta (Oxford)*, 246, 123529. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123529>

82. Snigur, D., Dubovyi, V., Arabadji, M., Bevziuk, K., Muratov, V. K., Barbalat, D., & Zhukovetska, O. M. (2022). A novel fast room-temperature cloud point

extraction coupled to graphite furnace atomic absorption spectroscopy for Copper(II) traces determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–10. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2118593>

83. Wen, W. (2022). Simultaneous determination of CD and NI in *Salvia yunnanensis* by deep eutectic Solvent-Based rapidly synergistic cloud point extraction and ICP-OES analysis. *Atomic Spectroscopy*, 43(3). <https://doi.org/10.46770/as.2022.100>

84. Bamdad, F., & Habibi, Z. (2022). Surface-Active ionic Liquid-Assisted cloud point extraction for Pre-Concentration and determination of cobalt ions in pharmaceutical preparations. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 21(1). <https://doi.org/10.5812/ijpr-127043>

85. Gavazov, K. B., Racheva, P., Milcheva, N., Divarova, V., Kiradzhiyska, D., Genç, F., & Saravanska, A. D. (2022). Use of a hydrophobic Azo dye for the Centrifuge-Less Cloud Point Extraction–Spectrophotometric determination of cobalt. *Molecules* (Basel, Online), 27(15), 4725. <https://doi.org/10.3390/molecules27154725>

86. Zengin, H. B., & Gürkan, R. (2021). A magnetic nanocomposite based on amine-functionalized pH-sensitive functional poly(styrene-co-maleic anhydride) copolymer for selective extraction, pre-concentration and determination of sub-trace Ag⁺ and Cu²⁺ ions from edible vegetable oils by a combination of spectrophotometry and ultrasound-assisted cloud point extraction. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(5), 1669–1688. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02407-5>

87. Zengin, H. B., & Gürkan, R. (2021). A magnetic nanocomposite based on amine-functionalized pH-sensitive functional poly(styrene-co-maleic anhydride) copolymer for selective extraction, pre-concentration and determination of sub-trace Ag⁺ and Cu²⁺ ions from edible vegetable oils by a combination of spectrophotometry and ultrasound-assisted cloud point extraction. *Journal of the*

Iranian Chemical Society, 19(5), 1669–1688. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02407-5>

88. Yu, J., Huang, J., Long, F., Ma, A., & Pan, J. (2018). “Inverse” cloud point extraction coupled with large volume injection ion-pair chromatography: A green route integrating extraction, challenging sample cleanup and on-column concentration into fast simple operation. *Talanta*, 190, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.074>

89. S.A. Khan, P. Shyamala, K.R. Kumar, D. Suneetha, (2018). Development of new cloud point extraction procedure using mixed micelles of TX-114 and DOSS for the determination of azocarmine G. *J. Indian Chem. Soc.*, 95, 1085-1088.

90. Asman, S., Nur, S. M. R., & Noorashikin, S. (2018). Performance of sodium salts as an inducing phase separation agent on the polyethylene glycol/ β -cyclodextrin cloud point extraction for the determination of propylparaben. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 105, 234–244. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22028>

91. Sohaimi, N.M., Saleh, N.M., Ariffin, M.M., Beh, S.Y., Ahmad, R. (2018). An environmentally friendly method for extraction of parabens in various samples using low viscosity and low cloud point temperature surfactant. *Malaysian J. Anal. Sci.*, 22, 365-374. <https://www.doi.org/10.17576/mjas-2018-2203-01>

92. Asman, S., & Abas, N. A. (2018). Triton X-100/ β -Cyclodextrin cloud point extraction for removal of phenol using different of sodium salts as inducing phase separation agent. *Asian Journal of Chemistry*, 30(6), 1299–1305. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21228>

93. El-Wakil, M. M., Ali, H. R. H., Marzouk, A. A., & Ali, R. (2018). Enhanced dispersive solid phase extraction assisted by cloud point strategy prior to fluorometric determination of anti-hepatitis C drug velpatasvir in pharmaceutical tablets and body fluids. *RSC Advances*, 8(24), 13292–13300. <https://doi.org/10.1039/c7ra13719b>

94. Zarei, A. R., Bagheri Sadeghi, H., & Karami Moghadam, M. R. (2018). Application of Mixed Micelle-Mediated Extraction for Selective Separation and Spectrophotometric Determination of P-Aminophenol Impurity in Pharmaceutical Formulations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5(1), 1-9. <https://doi.org/10.22036/abcr.2017.87476.1146>
95. Zhou, J., Sun, J., & Wang, Q. F. (2018). Determination of isoquercitrin in rat plasma by high performance liquid chromatography coupled with a novel synergistic cloud point extraction. *Journal of Chromatography. B (Print)*, 1072, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.11.014>
96. Suneetha, S., Shyamala, P., & Khan, S. A. (2019). Mixed Micellar Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Meldola's Blue Dye in Tap and Sea Water Samples. *Asian Journal of Chemistry/Asian Journal of Chemistry*, 31(7), 1454–1456. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21883>
97. Ooi, P.W., Ramachandran, M.R., Yahaya, N., Kamal, N.N.S.M., Gopal, K., Husin, N.A., Zain, N.N.M. (2019). Removal of phthalates in aqueous samples using non-ionic silicone surfactant mediated cloud point extraction via spectrophotometry, *Malaysian J. Anal. Sci.*, 23, 839-848. <https://www.doi.org/10.17576/mjas-2019-2305-09>
98. Vichapong, J., Santaladchaiyakit, Y., Burakham, R., & Srijaranai, S. (2020). Mixed micelle-mediated cloud point extraction coupled to spectrophotometry for fast screening of salbutamol in wastewater, pig feed and pork samples, *Chiang Mai J. Sci.*, 47, 542-553.
99. Zhao, J., Zhang, Y., Ge, D., & Liu, R. (2019). Extraction of 3-acetyl-2,5-dimethylthiophene and purification the fast food noodle samples using a novel acid–base-induced cloud point extraction and magnetic solid-phase extraction prior to HPLC. *Separation Science and Technology*, 55(6), 1146–1155. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1586728J>
100. Wen, J., Lu, Y., Shi, L., & Yang, Y. (2020). A novel cloud point extraction based on fatty acid deep eutectic solvent combined with high-performance liquid

chromatography for determination of ultraviolet absorbent in food packaging bags. *Microchemical Journal* (Print), 153, 104466.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104466>

101. Luo, X., Hong, J., Han, Z., Qin, J., Wang, M., & Yang, B. (2020). A rapid synergistic cloud point extraction for nine alkylphenols in water using high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Journal of Chromatography a/Journal of Chromatography*, 1611, 460606.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460606>

102. Hong, J., Hao, X., Liu, T., Liu, W., Xie, M., Wang, M., Xu, Q., & Yang, B. (2020). Rapid Synergistic Cloud Point Extraction (RS-CPE) with Partial Least Squares (PLS) for the Simultaneous Determination of Chlorophenols (CPs) in Environmental Water Samples Using a Microplate Assay (MPA). *Analytical Letters*, 53(11), 1719–1733. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1717508>

103. Kachangoon, R., Vichapong, J., Santaladchaiyakit, Y., & Srijaranai, S. (2020). Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents for preconcentration and liquid chromatographic analysis of neonicotinoid insecticide residues in water, soil and urine samples. *Microchemical Journal* (Print), 152, 104377. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104377>

104. Khan, S. A., Krishna, D. R., & Shyamala, P. (2021). Determination of thermodynamic parameters for cloud point extraction of Arsenazo-III and Magdala Red dyes using mixed micelles: An essential requirement for high performance. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(10), 100142. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100142>

105. Wang, Q. F., Zhao, Y., Sun, J., & Zhou, J. (2021). Simultaneous separation and determination of five monoterpene glycosides in *Paeonia suffruticosa* flower samples by ultra-high-performance liquid chromatography with a novel reinforced cloud point extraction based on ionic liquid. *Microchemical Journal*, 168, 106457. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106457>

106. Liu, W., Xie, M., Hao, X., Xu, Q., Jiang, X., Liu, T., & Wang, M. (2021). Rapid synergistic cloud point extraction for simultaneous determination of five polar phenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Microchemical Journal*, 164, 105963. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
107. Zhang, Z., Li, R., & Liu, J. (2021). Simultaneously preconcentration of malachite green and construction of SERS substrate in water based on cloud point extraction. *Microchemical Journal*, 169, 106572. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106572>
108. Zhu, S., Shi, M., Yu, Y., & Cao, J. (2022). Simultaneous extraction and enrichment of alkaloids from lotus leaf by in-situ cloud point-reinforced ionic liquid assisted mechanochemical extraction technology. *Industrial Crops and Products (Print)*, 183, 114968. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114968>
109. Phomai, K., Supharoek, S., Vichapong, J., Grudpan, K., & Ponghong, K. (2023). One-pot co-extraction of dispersive solid phase extraction employing iron-tannic nanoparticles assisted cloud point extraction for the determination of tetracyclines by high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 252, 123852. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123852>
110. Li, P., He, C., & Lin, D. (2022). Extraction and quantification of polystyrene nanoplastics from biological samples. *Environmental Pollution*, 314, 120267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120267>
111. Zhang, L., Yu, R., Zhou, M., Wang, C., Zhang, D., Ren, W., & Shao, Y. T. (2022). Ionic liquid-based cloud point extraction five organophosphorus pesticides in coarse cereals. *Food Chemistry*, 379, 132161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132161>
112. Sokolova, T. A., & Doronin, S. Y. (2022). Photometric Determination of Novocaine with Preconcentration in Surfactant Micelles. *Journal of Analytical Chemistry*, 77(8), 957–962. <https://doi.org/10.1134/s1061934822080159>

113. Al-Nidawi, M., Özalp, Ö., Alshana, U., & Soylak, M. (2022). Synergistic cloud point microextraction prior to spectrophotometric determination of curcumin in food samples. *Analytical Letters*, 56(12), 1977–1988. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2152830>
114. Shokrollahi, A., & Refahi, M. (2018). Development of cloud point extraction–scanometry, for the preconcentration and determination of colorless species: application for the determination of phenylalanine. *Química Nova (Impresso)*, 42(1), 36–41. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170303>
115. Shokrollahi, A., & Ebrahimi, F. (2019). Simultaneous determination of brilliant green and basic fuchsin by cloud point extraction–scanometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 74(10), 1019–1026. <https://doi.org/10.1134/s1061934819100101>
116. Amraei, A., Niazi, A., Alimoradi, M., & Hosseini, M. R. (2019). Cloud Point Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Allura Red and Carmoisine using Wavelet Orthogonal Signal Correction–Partial Least Squares Method. *Journal of Analytical Chemistry*, 74(2), 93–99. <https://doi.org/10.1134/s1061934819020023>
117. Khani, R., Sheykhi, R., & Bagherzade, G. (2019). An environmentally friendly method based on micro-cloud point extraction for determination of trace amount of quercetin in food and fruit juice samples. *Food Chemistry*, 293, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.099>
118. More, P. R., & Arya, S. S. (2019). A novel, green cloud point extraction and separation of phenols and flavonoids from pomegranate peel: An optimization study using RCCD. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103306. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103306>
119. Güray, T., Menevşe, B., & Yavuz, A. A. (2020). Determination of optimization parameters based on the Box-Behnken design for cloud point extraction of quinoline yellow using Brij 58 and application of this method to real

samples. *Spectrochimica Acta. Part a, Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Print)*, 243, 118800. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118800>

120. Sefrou, Z., & Belkhouche, N. (2020). Cloud point extraction of La(III) by C13E10 non-ionic surfactant: Statistical refinement of experimental optimization by L9 Taguchi's design. *Process Safety and Environmental Protection/Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B, Process Safety and Environmental Protection/Chemical Engineering Research and Design/Chemical Engineering Research & Design*, 153, 819–828. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.027>

121. Souza, E. J. D. S., Amaral, C. D., Nagata, N., & Grassi, M. T. (2020). Cloud point extractors for simultaneous determination of Pd and Pt in water samples by ICP OES with multivariate optimisation. *Microchemical Journal*, 152, 104309. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104309>

122. Aval, A. R., Rahmani, M., & Ghasemi, E. (2018). Development and optimization of chemometric assisted micro-cloud point extraction for preconcentration and separation of Eriochrome black T in water and wastewater samples. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 120, 173–179. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22740>

123. Semmoud, R., & Didi, M. A. (2019). An efficient cloud point extraction of mixed organic-inorganic pollutants using an ionic liquid as extractant: separation of the red Bemacid dye from nickel (II) in saline medium and optimization through factorial design methodology. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 152, 393–400. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23900>

124. Osaghi, B., & Safa, F. (2020). Cloud Point Extraction in Presence of Multi-walled Carbon Nanotubes for Removal of Direct Green 26 from Aqueous Solutions: Optimization by Box-Behnken Design and Desirability Functions. *Journal of Analytical Chemistry (Moscow)*, 75(6), 802–811. <https://doi.org/10.1134/s1061934820060167>

125. El-Reash, Y. G. A., Tantawy, H. A., Abdel-Latif, E., & Mortada, W. I. (2020). Micelle-mediated extraction for speciation and spectrophotometric determination of

iron using a newly synthesized salicylic acid derivative. *Microchemical Journal* (Print), 158, 105280. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105280>

126. Azooz, Ebaa & Jawad, Shawket & Kadhim, Mosa. (2018). Separation and Spectrophotometric Determination of Iron (III) and Mercury (II) via Cloud Point Extraction with New Azo-Derivative. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. 13. <https://doi.org/10.29333/ejac/94973>

127. Mortada, W. I., El-Defrawy, M. M., Erfan, E. a. H., & El-Asmy, H. A. (2022). Cloud point extraction coupled with back-extraction for speciation of inorganic vanadium in water and determination of total vanadium in food samples by ICP-OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, 108, 104445. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104445>

128. Jawad, S. K., Kadhium, M. U., & Azooz, E. A. (2019). Application Cloud Point Extraction Method Joined with Liquid Ion Exchange for Selective Determination of Fe^{3+} and Hg^{2+} . *Journal of Engineering & Applied Sciences/Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14(11), 3514–3521. <https://doi.org/10.36478/jeasci.2019.3514.3521>

129. Khalifa, M. E., Mortada, W. I., El-Defrawy, M. M., & Awad, A. A. (2019). Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples. *Microchemical Journal*, 151, 104214. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104214>

130. Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A. H., Synievyd, A., & Bevziuk, K. (2020). A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemické Zvesti*, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>

131. Saha, A., Neogy, S., Dumpala, R. M. R., Deb, S., Saxena, M., & Tomar, B. S. (2019). Colorimetric and visual determination of ultratrace uranium concentrations based on the aggregation of amidoxime functionalized gold nanoparticles. *Mikrochimica Acta* (1966. Print), 186(3). [https://doi.org/10.1007/s00604-019-3292-](https://doi.org/10.1007/s00604-019-3292-1)

132. Blanchet-Chouinard, G., & Larivière, D. (2018). Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. *Talanta (Oxford)*, 179, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>
133. Biata, N. R., Mashile, G. P., Ramontja, J., Mketi, N., & Nomngongo, P. N. (2019). Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination. *Journal of Food Composition and Analysis (Print)*, 76, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>
134. Akl, Z. F. (2017). Sensitive quantification of uranium using cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315(1), 21–28. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5642-y>
135. Wen, X., Ye, L., Deng, Q., & Li, P. (2011). Investigation of analytical performance for rapidly synergistic cloud point extraction of trace amounts of copper combined with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta. Part a, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.028>
136. Wannas, F. A., Azooz, E. A., Ridha, R. K., & Jawad, S. K. (2023). Separation and Micro Determination of Zinc(II) and Cadmium(II) in Food Samples Using Cloud Point Extraction method. *Iraqi Journal of Science*, 1049–1061. <https://doi.org/10.24996/ijs.2023.64.3.2>
137. Lashari, A. A., Kazi, T. G., Baig, J. A., & Afridi, H. I. (2021). Determination of lead in groundwater samples of three aquifers of a coal mining area at various depths using advance extraction methodology. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry (Print)*, 103(18), 6662–6674. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1959566>
138. Xie, M., Hao, X., Jiang, X., Liu, W., Liu, T., Han, Z., & Wang, M. (2021). Ultrasound-assisted dual-cloud point extraction with high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry for mercury

speciation analysis in environmental water and soil samples. *Journal of Separation Science*, 44(12), 2457–2464. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>

139. Mohd, N., Raoov, M., Mohamad, S., & Zain, N. N. M. (2018). Performance evaluation of non-ionic silicone surfactants OFX 0309 and DC 193C as a new approach in cloud point extraction – spectrophotometry for determination of atrazine in water samples. *RSC Advances*, 8(24), 13556–13566. <https://doi.org/10.1039/c8ra00868j>

140. De Jesus Nogueira Duarte, L., Lopes, F. W. B., De Andrade Araújo, E., Melo, R. P. F., De Barros Neto, E. L., & Canselier, J. (2022). Removing aromatic organic pollutants by cloud point extraction using biodegradable nonionic surfactants: equilibrium constants and diffusion kinetics. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Print), 1–22. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2125314>

141. Özalp, Ö., Kaya, O., & Soylak, M. (2022). Cloud Point Microextraction of Sudan IV from Food and Cosmetics with Determination by Spectrophotometry. *Analytical Letters*, 56(3), 464–475. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2047998>

142. Nyaba, L., & Nomngongo, P. N. (2020). Determination of trace metals in vegetables and water samples using dispersive ultrasound-assisted cloud point-dispersive μ -solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chemistry*, 322, 126749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126749>

143. Mortada, W. I., & Alharthi, S. (2021). Preconcentration of Aluminum by Dual-cloud Point Extraction and its Determination by Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry. *Current Analytical Chemistry* (Print), 17(9), 1365–1372. <https://doi.org/10.2174/1573411017666210608112709>

144. Zhou, X., Gao, Y., Zhang, Q., Li, X., & Li, H. (2021). Cloud point extraction coupled with ultrasound-assisted back-extraction for determination of trace legacy and emerging brominated flame retardants in water using isotopic dilution high-

performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 224, 121713.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121713>

145. Kori, S., Parmar, A., Goyal, J., & Sharma, S. (2018). Cloud point extraction coupled with microwave-assisted back-extraction (CPE-MABE) for determination of Eszopiclone (Z-drug) using UV–Visible, HPLC and mass spectroscopic (MS) techniques: Spiked and in vivo analysis. *Journal of Chromatography. B (Print)*, 1074–1075, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.01.005>

146. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>

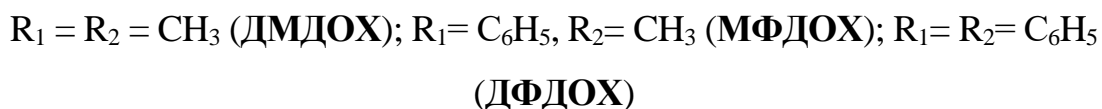
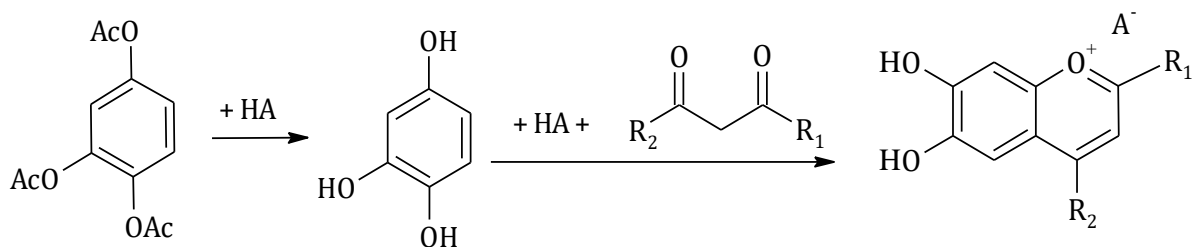
147. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023b). Low-density solvent-based liquid-liquid microextraction for separation of trace concentrations of different analytes. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 167, 117260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117260>

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали та реактиви

Досліджені у роботі реагенти солі (хлориди, броміди та перхлорати) 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ), 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію (МФДОХ) та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ) синтезували аналогічно до інших похідних [1-3] конденсацією еквімолярних кількостей пірогаллолу А й β -дикарбонільної сполуки (пентан-2,4-діон (ацетилацетон); 1-фенілбутан-1,3-діон (бензоїлацетон); 1,3-дифенілпропан-1,3-діон (добензоїлметан)) в оцтовокислому середовищі за присутності відповідної мінеральної кислоти (НА), згідно зі схемою:



Вихідні розчини ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували шляхом розчинення точних наважок барвників в етанолі. У випадку ДМДОХ реагент розчиняли у дистильованій воді. Для сольватохромних досліджень використовували метанольні розчини реагентів із концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Стандартний 1 мг/мл розчин Ge(IV) готували розчиненням 0,1441 г оксиду (ос. ч.) у розчині лугу, який нейтралізували хлоридною кислотою та розбавляли дистильованою водою до 100 мл. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням.

Водний розчин полівінілового спирту (ПВС) із концентрацією 1% виготовляли розчиненням наважки 1 г сухої речовини у дистильованій воді при нагріванні й постійному перемішуванні. Одержаний розчин переносили в мірну колбу місткістю 100 мл та доводили дистильованою водою до мітки.

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.

В роботі застосовували органічні розчинники: метанол, етанол, н-пропанол, ізо-пропанол, н-бутанол, ізо-бутанол, н-пентанол, ізо-пентанол, н-гексанол, н-гептанол, н-нонанол, деканол, диметилформаїд, диметилсульфоксид, тетрагідрофуран, ацетонітрил, бутилацетат, толуен та хлороформ, які за необхідності додатково очищали перегонкою.

У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж "х.ч.", необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

2.2. Апаратура та устаткування

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.

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 380÷780 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Specord UV VIS (Carl Zeiss) в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см.

ІЧ-спектри записували за допомогою спектрометру FT-IR Frontier Spectrometer (Perkin-Elmer, USA) в таблетках з KBr в діапазоні 4000–400 см⁻¹.

Мас-спектри реєстрували методом FAB на мас-спектрометрі VG 70-70EQ з використанням пучка атомів Хе з енергією 8 кВ і застосуванням нітробензилового спирту як матриці.

Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C одержано із використанням ЯМР-спектрометрів Varian Gemini 300NMR (300 МГц) та Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц).

Визначення чистоти продуктів проводили методом HPLC на хроматографі Infinity 1260 з діодноматричним УФ-детектором. Колонка з нержавіючої сталі розміром 10 см \times 4,6 мм, заповнена октадецилсилільним силікагелем для хроматографії розміром частинок 3,5 мкм; рухома фаза: ацетонітрил-0,01% водний розчин мурашиної кислоти 50:50; швидкість елюювання 0.5 мл/хв; температура термостату колонки 35 С; об'єм інжекції 1 мкл; час проведення аналізу 10 хв; детектування: УФ-детектування при $\lambda = 260$ нм.

Інтегральні величини атомного поглинання Ge вимірювали із використанням атомно-абсорбційного спектрофотометру Сатурн-3 із електротермічним атомізатором Графіт-2. Аналізовані розчини об'ємом 20 мкл вводили у графітову трубчасту піч за допомогою автоматичного дозуючого пристрою. Використовували дейтерієву корекцію неселективного фонового поглинання. Як джерело первинного випромінювання використовували високочастотну спектральну безелектродну лампу ВСБ-2 із живленням генератором ППБЛ-3. Вимірювання атомного поглинання проводили при довжині хвилі 265,1 нм, ширині щілини монохроматора 0,5 нм та сталій часу 1 с.

Кислотність досліджуваних розчинів контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонометрі І-160, який попередньо відкалібровано за стандартними рН-буферними розчинами, а також із використанням рН-метру рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106-03.

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.

2.3. Синтез 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію

Для синтезу барвників наважки, які відповідають 0,01 моль пірогалолу А та 0,01 моль 1,3-дикарбонільної сполуки (ацетилацетону, бензоїлацетону або дибензоїлметану) розчиняють у 15-20 мл льодяної оцтової кислоти, вводять 3-5 мл хлорної (бромідної, хлоридної) кислоти та кип'ятять із зворотнім холодильником впродовж 30-40 хв. Реакційну масу виливають в охолоджений до 0–5 °С 10 %-й розчин хлорної (бромідної, хлоридної) кислоти, відфільтровують одержаний осад і промивають трьома порціями по 5 мл 10%-ого розчину хлорної кислоти.

Чистота синтезованих продуктів за внутрішнім нормуванням не менше 99,0%. Будову синтезованих сполук підтверджували методами ІЧ-, ЯМР та мас-спектрометрії.

ДМДОХ: ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3410, 3073, 1632 (ν СОС, Нt), 1607 (ν СС, Нt), 1550, 1539, 1507, 1458, 1431, 1338, 1263, 1199, 1177, 1152, 877, 854, 656, 623, 518. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 7,74 с(1Н, Нt), 7,49 с(1Н, Ar), 7,38 с(1Н, Ar), 4,13 (ОН); 2,86 с(3Н, СH₃); 2,85 с(3Н, СH₃). ЯМР ^{13}C (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 173,96; 166,21; 161,21; 154,98; 149,89; 119,89; 118,48; 107,49; 102,78; 21,82(СH₃); 20,51(СH₃). Мас-спектр (FAB), m/z : 191 (M⁺).

МФДОХ: ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3427 (ν OH), 3070 (ν CH. Ar), 1626 (ν CO, Ht), 1602 (ν CC, Ht), 1052 (ν ClO, ClO₄), 998 (CC, Ph). КР-спектр, cm^{-1} : 1626 (ν CO, Ht), 1597 (ν CC, Ht), 1532, 1509, 1466, 1426, 1380, 1343, 1241, 1195, 1169, 1002 (CC, Ph), 898, 526. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 8,47 с(1H, Ht), 8,39 д(J = 7,43 Гц, 2H, Ht), 7,79 – 7,70 м(3H, Ar), 7,49 д(J = 4,64 Гц, 2H, Ar), 5,5 – 4,5 (OH), 2,91 с(3H, Ar-CH₃). ЯМР ¹³C (ДМСО -d₆) δ , м.д.: 165,38, 164,48, 162,43, 154,65, 150,53, 134,84, 130,26, 129,88, 128,53, 120,82, 114,71, 107,11, 103,18, 20,72 (CH₃). Мас-спектр (FAB), m/z: 253 (M⁺).

ДФДОХ: ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3564, 3233, 3065, 2766, 1625(ν CO, Ht), 1597(ν CC, Ht), 1525, 1505, 1488, 1409, 1356, 1303, 1268, 1209, 1191, 998, 925, 875, 834, 700, 677, 617, 603. КР-спектр, cm^{-1} : 1641(ν СОС, Ht), 1600(ν CC, Ht), 1573, 1537, 1502, 1482, 1426, 1392, 1280, 1253, 1202, 1183, 999, 560, 455, 419, 311. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 8,17 д(7,68 Гц, 4H, Ar); 7,67-7,64 м(3H, Ar); 7,58-7,55 м(4H, Ar); 7,34 с(1H, Ar); 3,79(OH). ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 185,24; 136,16; 134,50; 132,94; 129,48; 128,76; 127,33; 102,74; 93,17. Мас-спектр (FAB), m/z: 298 (M⁺).

2.4. Методики проведення досліджень

2.4.1. Методика вивчення сольватохромних властивостей 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію

При дослідженні сольватохромії в градуйовані пробірки з притертими пробками вносили по 0,2 мл (200 мкл) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л метанольного розчину барвника, 5 мл органічного розчинника, перемішували і реєстрували спектри поглинання отриманих розчинів із концентрацією барвника $3,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л в кварцових кюветах ($l = 1$ см) на спектрофотометрі Ultrospec 3100 pro із кроком 1 нм.

2.4.2. Оптимізація умов взаємодії 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Ge(IV): стехіометрія, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення розчини Ge(IV) та реагентів (ДМДОХ, МФДОХ, ДФДОХ) з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, змішували варіюючи мольні співвідношення, в інтервалі рН 1 ÷ 9, а для стабілізації комплексів в досліджувані розчині вводили по 2 мл 1% розчину полівінілового спирту та вимірювали оптичну густину.

Стехіометрію продуктів взаємодії в досліджуваних подвійних хімічних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання й відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень, зсуву рівноваги та Комаля.

2.4.3. Квантово-хімічне дослідження структурних особливостей продукту взаємодії Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм у розчинах

Функціонал DFT M06-2X з базисом 6-311G(d,p) використовувався для оптимізації геометрії, розрахунку коливальних частот, повної енергії та поправок вільної енергії Гіббса [4]. Для врахування ефекту сольватації води в усіх розрахунках використовувалася модель провідникового поляризаційного континууму (CPCM) [5, 6]. Усі розрахунки проводили за допомогою пакета ORCA 5.0.3 [7]. Графіки молекулярного електростатичного потенціалу (MESP) і зниженого градієнта густини (RDG) аналізували за допомогою Multiwfn 3.8 [8].

2.4.4. Методика визначення величин показників констант іонізації ароматичних карбонових кислот методом потенціометричного титрування

Досліджувані ароматичні карбонові кислоти (бензойна, 4-хлорбензойна, *o*-нітробензойна, 2,4-дигідроксибензойна, *o*-, *m*-, *p*-толуїлова, саліцилова) попередньо перекристалізували. Потенціометрична установка складалася з рН-метра рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-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 їхніх натрієвих солей, а як титрант 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 [9].

Величини діелектричної проникності водно-органічних розчинів обчислювали за рівнянням Зільберштейна, як описано у роботах [10, 11], а величини діелектричної проникності води та водних розчинів Тритону Х-100 взяті з робіт [12, 13].

2.4.5. Методика визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100

Визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100 в присутності органічних та неорганічних речовин при варіюванні їх вмісту

проводили як описано у роботі [14]. Температуру розчинів вимірювали за допомогою термометрів занурених безпосередньо в пробірку з досліджуваним розчином та у водяну баню. Нагрівання проводили зі швидкістю $\sim 1^\circ\text{C}$, а температуру помутніння фіксували по появі опалесценції розчинів.

2.4.6. Оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення продуктів взаємодії 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Ge(IV)

Для оптимізації умов міцелярної екстракції у поліпропіленових пробірках змішували розчини Ge(IV) та реагентів (ДМДОХ, МФДОХ,ДФДОХ) з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, варіюючи кислотність середовища інтервалі рН $1 \div 9$, вміст нейногенної ПАР Тритону Х-100 (0-3 об.%), концентрацію ініціатору (амоній бензоату) в інтервалі концентрацій 0-0,15 моль/л. Для інтенсифікація 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 (варіювали тип та кількість розчинника: етанол, ізопропанол, ацетонітрил, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамід та їхні суміші). Одержаний розчин придатний для вимірювання оптичної густини та інтегральної абсорбційності [15].

2.4.7. Деякі загальні підходи до пробопідготовки германійвмісних матеріалів

Силікатні матеріали залежно від характеру проби розкладають сумішшю фтористоводневої кислоти з іншими мінеральними кислотами, без яких можливі втрати германію, якщо у пробі містяться хлориди. Втрати германію не спостерігається також при використанні сумішей кислот $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ або $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$. При використанні суміші HF та H_2SO_4 необхідно

враховувати можливість утворення безводних сульфатів Fe(III) та Cr(III), які вимагають для розчинення введення HCl, що призводить до втрати германію. При розведенні водою сірчаноокислою розчину можливе також утворення осадів продуктів гідролізу Sb(III) та Ti(IV), які захоплюють германій. Найкращий метод відкриття проб для аналізу силікатів - розчинення сумішшю $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$, де остання необхідна для окислення як можливих слідів хлоридів, так і сульфідів. Відкриття силікатів сплавленням з лужними плавнями неефективне, оскільки під час вилуговування плаву та нейтралізації розчину можливе утворення речовин, що захоплюють германій (осад H_2SiO_4) або ускладнюють подальше відділення його дистиляцією або екстракцією (NaCl). Сульфіди досить легко окислюються концентрованою HNO_3 або лужними окислювальними плавнями $[\text{CaO} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2; \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}; \text{Na}_2\text{O}_2]$. При визначенні германію у бурому і кам'яному вугіллі, а також у зразках, що містять значну кількість сірки та вуглецю, проби попередньо озолують без добавок або з введенням "зв'язуючих" речовин (солей лужних металів, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Залежно від хімічного складу проби температурний режим, що дозволяє проводити озолення без втрат германію може сильно змінюватись. Швидкість нагрівання та кінцева температура озолення можуть змінюватись від 2 до 6°C за хвилину та від 400 до 800°C, відповідно. Після озолення проби їх оброблюють сумішшю $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4) + \text{HNO}_3$ [16-18].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Наведено перелік реактивів, устаткування та апаратури, їхніх характеристик, котрі використано при проведенні досліджень в межах представленої дисертаційної роботи.
2. Наведено основні етапи оптимізації взаємодії Германію(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та міцелярно-екстракційного концентрування нових аналітичних форм з подальшим спектрофотометричним та атомно-абсорбційним детектуванням.
3. Описано використане програмне забезпечення та основні підходи до квантово-хімічного розрахунків структурних особливостей продукту взаємодії Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм у водних розчинах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., & Shishkina, S. V. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
2. Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S. V., & Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *Journal of Molecular Structure*, 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>
3. Zhukovetska, O., Guzenko, O., Mariychuk, R., & Snigur, D. (2023). Комплексоутворення Ge(IV) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його аналітичне застосування. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489>
4. Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2007). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
5. García-Ratés, M., & Neese, F. (2019). Effect of the Solute Cavity on the Solvation Energy and its Derivatives within the Framework of the Gaussian Charge Scheme. *Journal of Computational Chemistry*, 41(9), 922–939. <https://doi.org/10.1002/jcc.26139>
6. García-Ratés, M., & Neese, F. (2019a). Efficient implementation of the analytical second derivatives of hartree–fock and hybrid DFT energies within the framework of the conductor-like polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 40(20), 1816–1828. <https://doi.org/10.1002/jcc.25833>

7. Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews. Computational Molecular Science (Online)*, 12(5). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
8. Tian, L., & Chen, F. (2011). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
9. Альберт, А., & Сергент, Е. (1964). Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 178.
10. Chebotaryov, A.N., Snigur, D.V., Bevziuk, K.V., Kachan, S.V., & Chernyi, O.S. (2012). The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media. *Вісник ОНУ. Хімія*, 17(3), 29–36.
11. Chebotaryov, A.N., Rakhlytskaya, E. M., Snigur, D., Scherbakova, T. M., Bevziuk, K., & Snihur, K. V. (2020). Ionization of some nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone media. *Вісник ОНУ. Хімія*, 25(2(74)), 97–102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
12. Hansen C.M. (2007). *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 521.
13. Asami, K. (2007). Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures. *Journal of Physics. Condensed Matter (Print)*, 19(37), 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
14. Куличенко, С.А., Федорчук, О.И., & Дорощук, В.А. (2008). Влияние природы, структуры и гидрофобности иницирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100. *Доповіді НАН України*, 8, 131–138.
15. Жуковецька, О., Снігур, Д., & Гузенко, О. (2023). Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне застосування. XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, А10.

16. Ponomarenko, O., Samchuk, A., Vovk, K., Shvaika, I., & Grodzinskaya, G. (2019). Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*, 85(4), 110-113. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113>
17. Schreiter, N., Wiche, O., Aibel, I., Roode-Gutzmer, Q., Bertau, M. (2021). Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GFAAS) with solid sampling, *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106674, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106674>
18. Scoyer, J., Guislain, H. J., Wolf, H. (2000). Germanium and Germanium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 16, 629-641. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_351

РОЗДІЛ 3

СОЛЬВАТОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ ПЕРХЛОРАТУ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО

Забарвлення органічних сполук, як правило, тією чи іншою мірою залежить від розчинника. Наприклад, кислі або лужні розчинники можуть змінювати колір барвників внаслідок утворення із ними відповідних солей. Виокремлене місце посідають нейтральні розчинники, оскільки їх вплив на поглинання світла неоднозначний. Існує ряд барвників, забарвлення яких суттєво змінюються, від одного абсолютно нейтрального розчинника до іншого, що є проявленням сольватохромії. Вважалося, що зміна кольору залежить від зміни молекулярної маси, наприклад, в полярному розчиннику той чи інший барвник утворює істинний розчин, а в неполярному – асоціати, і знаходиться у колоїдно-розчиненому стані. Таке пояснення може бути справедливим лише для помірно концентрованих розчинів, проте в більшості випадків, коли мова йде про малі концентрації та ймовірність процесів агрегації та асоціації суттєво зменшується таке тлумачення сольватохромії втрачає сенс. До 1940-х років робилися спроби пояснити сольватохромію на основі уявлення про молекулу барвника як про молекулу зі стійкою системою валентних зв'язків. Спробу пояснити сольватохромію барвників утворенням простих комплексів з розчинником доводиться відкинути, перш за все, на основі вивчення спектрів поглинання таких барвників в сумішах розчинників. У 1940 році Р. Вітцінгер і Х. Веннінг [1] синтезували барвник, який змінював колір від додавання води до піридинового розчину. Автори пов'язують сольватхромію цього препарату зі зворотнім приєднанням до нього молекули води з утворенням іонізованого гідроксиду.

Важливо зауважити, що сольватохромія проявляється барвниками, для яких можна написати дві формули - неполярні і біполярні. Фактична структура молекули кожного барвника, в якому спостерігається сольватохромія, є

проміжною між двома формулами і визначається поляризуючим впливом середовища. При цьому найбільш глибоке забарвлення відповідає тому стану барвника, при якому зв'язки в ланцюзі спряження максимально вирівняні. У цьому випадку стає зрозумілим, чому спостерігаються два типи сольватохромії: ті барвники, структура яких в даному розчиннику ближче до неполярної форми, будуть поглиблювати забарвлення при переході до більш полярних розчинників, тоді як в полярних розчинниках їх молекула наближається до стану з найбільш вирівняним розподілом електронної густини, ті ж барвники, що мають структуру, яка наближається до біполярної, будуть навпаки поглиблювати забарвлення при переході до менш полярних розчинників. Барвники можуть змінювати свій колір при нагріванні розчину (термохромія), і знову ж таки залежно від типу сольватохромії: барвники з позитивною сольватохромією посилюють колір при нагріванні, а з негативною сольватохромією – поглиблюють його. Це пов'язано зі зменшенням поляризуючого ефекту розчинника при підвищенні температури (дезорієнтація сольватуючих молекул).

Мірою об'єму (сили) сольватохромії може бути величина зміщення максимального поглинання різних барвників при переході з одного розчинника в інший, наприклад, з метанолу в хлороформ. Крім барвників, що виявляють позитивну або негативну сольватохромію, повинні бути також барвники проміжного типу, тобто такі, у яких максимальне вирівнювання зв'язку досягається в конкретному розчиннику середньої полярності. У такому випадку перехід від цього розчинника як до більш полярних, так і до менш полярних розчинників повинен супроводжуватися посиленням забарвлення [2].

Очевидно, що сольватохромія залежить від полярності розчинника, але треба зазначити, що немає повного паралелізму між зміною кольору барвника і зміною діелектричної проникності розчинника. Величина діелектричної проникності в сольватохромії не може вважатися кількісною мірою

поляризуючої сили розчинника – вона відображає поведінку молекул розчинника в електричному полі, але при цьому не враховується ні форма молекули розчинника, ні полярність окремих зв'язків між атомами, ні інші фактори, які мають істотне значення для взаємодії з розчиненою речовиною. Як міру полярності розчинника необхідно вибрати одну конкретну сполуку, у якої поглинання світла сильно варіюється в широкому діапазоні розчинників. Шкала полярності розчинників буде задаватися рухом максимумів поглинання стандартної речовини, взятої в цих розчинниках.

Бувають випадки, коли основною причиною зміни кольору речовин є виникнення водневих зв'язків з розчинником, також сольватохромія і термохромія можуть бути пов'язані з замиканням і розмиканням спіральних кілець. Останній тип сольватохромії пов'язаний з просторовою конфігурацією молекули барвника. Як відомо, ароматичні і гетероциклічні ядра в молекулі барвника розташовані копланарно при наявності спряження між ними. Якщо одне з ядер виходить з площини, в якій лежать інші ядра, і перпендикулярно цій площині, воно від'єднується від спряження і перестає впливати на колір барвника. Алополярна ізомерія є одним із прикладів того, як просторові перешкоди можуть змінювати структуру та колір барвника в розчині [3].

Винятково важлива роль у хімічному аналізі належить органічним реагентам, оскільки вони мають широкий спектр можливостей, завдяки чому застосовуються для визначення аналітів як неорганічної, так і органічної природи, а також для їх концентрування або розділення [4]. Особливе місце органічні реагенти займають у методах молекулярної спектроскопії при створенні прямих та комбінованих методик визначення слідових кількостей аналітів після їх попереднього концентрування [5]. Пошук нових реагентів, моделювання їх властивостей та цілеспрямований синтез із можливою подальшою модифікацією залишається актуальним завданням. Важливим аспектом дослідження органічних реагентів є вивчення їх фізико-хімічних, кислотно-основних властивостей та спектральних характеристик [6]. Серед

переліченого, особливе місце посідають саме спектральні властивості: спектрофотометричні, люмінесцентні та сольватохромні. Останні пов'язані із взаємодією молекул розчинника, які відрізняються дипольним моментом, із хромофорними групами розчиненої речовини [7]. До того ж у розчинниках різної природи, що відрізняються своїми фізико-хімічними властивостями, можливі зміни спектрофотометричних характеристик рівноважних форм барвника, спричинені не лише сольватохромією, а й таутомерією [8, 9].

У свою чергу, значний інтерес викликають похідні оксигеновмісних гетероциклічних сполук – солі бензопірилію. На увагу заслуговують 2,4-заміщені похідні 7,8- та 6,7-дигідроксибензопірилію. Описані похідні 6,7-дигідроксибензопірилію з алкільними (метильними) та арильними (феніл, гідроксифеніл) замісниками в положеннях 2 і 4, а також з карбоксигрупою в положенні 4, які запропоновано для спектрофотометричного, екстракційно- і сорбційно-спектрофотометричного визначення ряду іонів металів (Ga(III), In(III), Bi(III), Mo(VI), W(VI)) [10-11]. Інтерес представляє створення нових реагентів на основі похідних бензопірилію з покращеними хіміко-аналітичними характеристиками, оскільки їх препаративний синтез є відносно простим і полягає у конденсації триатомних фенолів з β -дикарбонільними сполуками. В цілому, похідні бензопірилію є реакційноздатними сполуками, які можуть вступати в окислювально-відновлювальні реакції, утворювати комплекси з полівалентними і легкогідролізуючими іонами металів, а також схильні до кислотно-основних перетворень у розчинах. Окремо слід зазначити, що гідроксипохідні бензопірилію при комплексоутворенні можуть переходити в ангідрооснови з хіноїдною структурою, що, у свою чергу, призводить до суттєвого батохромного зсуву смуги поглинання та збільшення контрастності аналітичних реакцій [12]. Роботи з вивчення даних сполук нечисленні й у більшості присвячені їх кислотно-основним властивостям [13, 14] чи особливостям синтезу [15-18].

Таким чином, необхідно було дослідити вплив природи розчинників на спектрофотометричні характеристики ряду перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію.

Особливості синтезу та кислотно-основні властивості даних барвників та низки структуроподібних реагентів вивчені детально раніше [17, 18], проте їх спектральним характеристикам приділялося значно менше уваги.

3.1. Спектрофотометричні характеристики 2,4-заміщених похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію

Зміни, які спостерігаються у спектрах поглинання досліджуваних барвників в цілому подібні, тому, як приклад, на рис. 3.1 наведено результати впливу природи розчинника на положення основної смуги поглинання у видимій області для ДМДОХ.

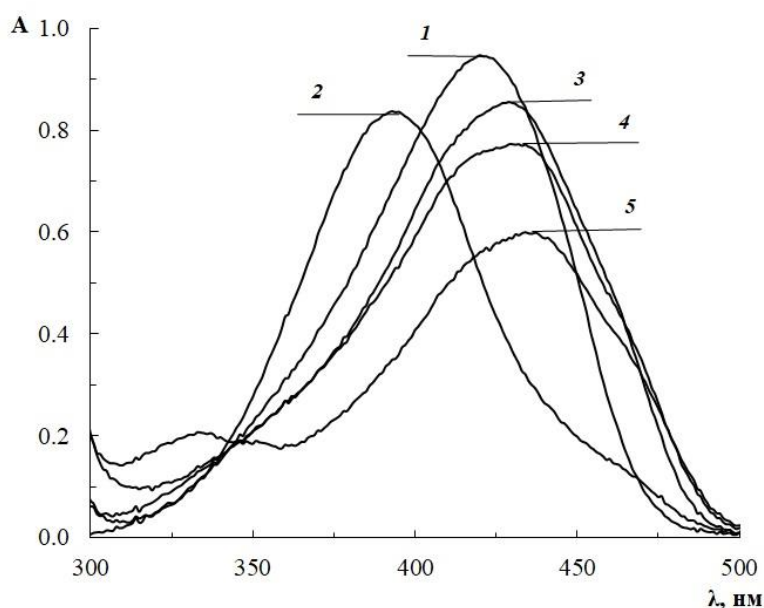


Рис. 3.1. Спектри світлопоглинання реагенту ДМДОХ в різних розчинниках: *1* – хлороформ, *2* – вода, *3* – ацетонітрил, *4* – бутилацетат, *5* – диметилсульфоксид; $C_{\text{ДМДОХ}} = 3,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см.

Як видно з рис. 1, при зміні розчинника спостерігаються зсуви смуги поглинання. Так, при заміні води (крива 2) на хлороформ (крива 1)

спостерігається батохромний зсув на 25-30 нм та гіперхромний ефект. В свою чергу перехід від хлороформного середовища (крива 1) до ацетонітрильного (крива 3), бутилацетатного (крива 4) або диметилсульфоксидного (крива 5) розчинів призводить до незначних батохромних зсувів та гіпохромних ефектів. Визначені положення смуг поглинання та молярні коефіцієнти світлопоглинання похідних 6,7-дигідроксибензопірилію (ДМДОХ, МФДОХ, ДФДОХ) у різних розчинниках узагальнено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

**Спектрофотометричні характеристики перхлоратів
6,7-дигідроксибензопірилію у розчинниках різної природи**

Розчинник	ДМДОХ		МФДОХ		ДФДОХ	
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Метанол	415	1,7	461	1,9	481	2,1
Етанол	427	2,1	466	1,6	483	2,0
н-Пропанол	428	2,2	469	2,1	483	1,8
ізо-Пропанол	406	1,8	455	2,0	483	2,0
н-Бутанол	426	1,8	469	2,1	485	2,0
ізо-Бутанол	430	2,1	469	2,2	483	1,9
н-Пентанол	431	1,8	473	2,1	486	1,9
н-Гексанол	437	2,3	481	2,3	491	2,2
н-Гептанол	432	2,3	473	2,0	489	1,9
н-Нонанол	432	2,3	476	2,0	489	1,9
ізо-Пентанол	432	2,2	472	2,2	484	1,9
н-Деканол	435	1,9	475	2,1	489	2,1
Вода	393	1,5	454	1,7	475	1,5
Диметилформаїд	448	1,7	477	2,5	489	1,8
Диметилсульфоксид	443	1,6	480	2,6	495	2,0

Тетрагідрофуран	389	2,2	483	2,2	486	2,0
Ацетонітрил	429	2,2	476	2,8	481	2,0
Бутилацетат	432	1,5	488	2,6	486	1,8
Толуен	396	2,1	484	2,1	489	1,8
Хлороформ	420	2,2	477	2,4	486	2,0

В цілому, виходячи з даних наведених в табл. 3.1, можна зазначити, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Додатковим підтвердженням цьому може бути зникнення довгохвильової смуги барвника, що особливо характерно для ДМДОХ у сильноокислому середовищі внаслідок повного протонування барвника [13-15]. Потрібно зауважити, що не спостерігається чіткої кореляції між полярністю розчинника та молярним коефіцієнтом світлопоглинання, проте можна зазначити, що в більш полярних розчинниках (вода) молярний коефіцієнт світлопоглинання досліджених реагентів менший, ніж в менш полярних (толуен, тетрагідрофуран).

3.2. Вплив природи розчинника на спектрофотометричні характеристики перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію

Зазначимо, що для спектрофотометричних характеристик досліджених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію в спиртах спостерігаються кореляції положення смуги поглинання із величинами [19, 20] параметрів Хансена та Камлета-Гафта (рис. 3.2), а також із донорним (DN) і акцепторним (AN) числами розчинників за Гутманом (рис. 3.3) [21, 22].

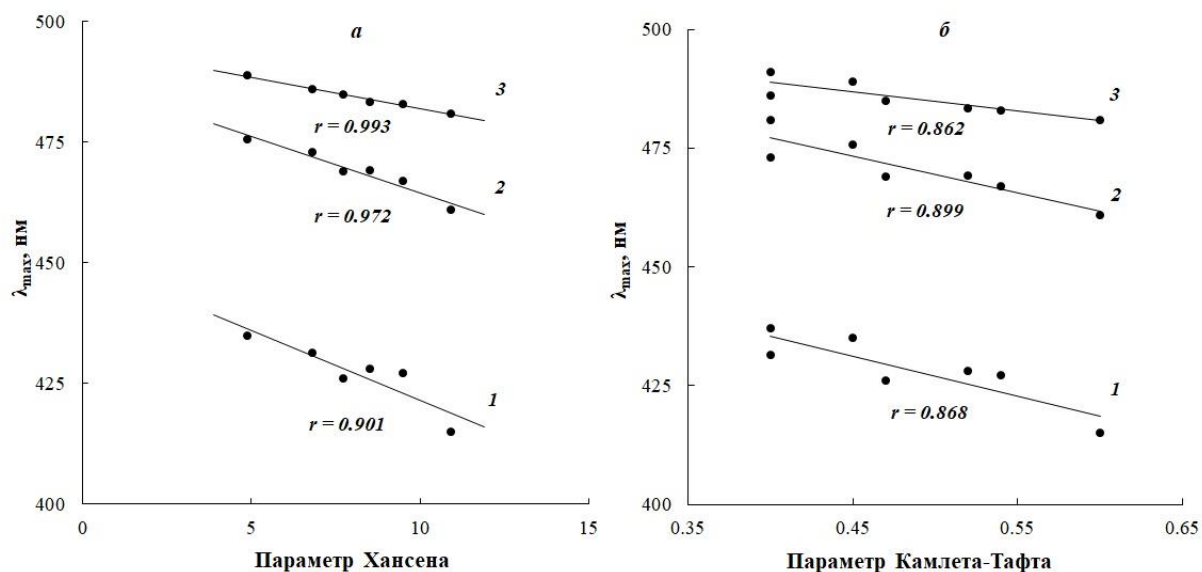


Рис. 3.2. Залежність положення максимуму світлопоглинання: **1** – ДМДОХ, **2** – МФДОХ, **3** – ДФДОХ від значення параметру Хансена (**а**) та параметра Камлета-Тафта (**б**).

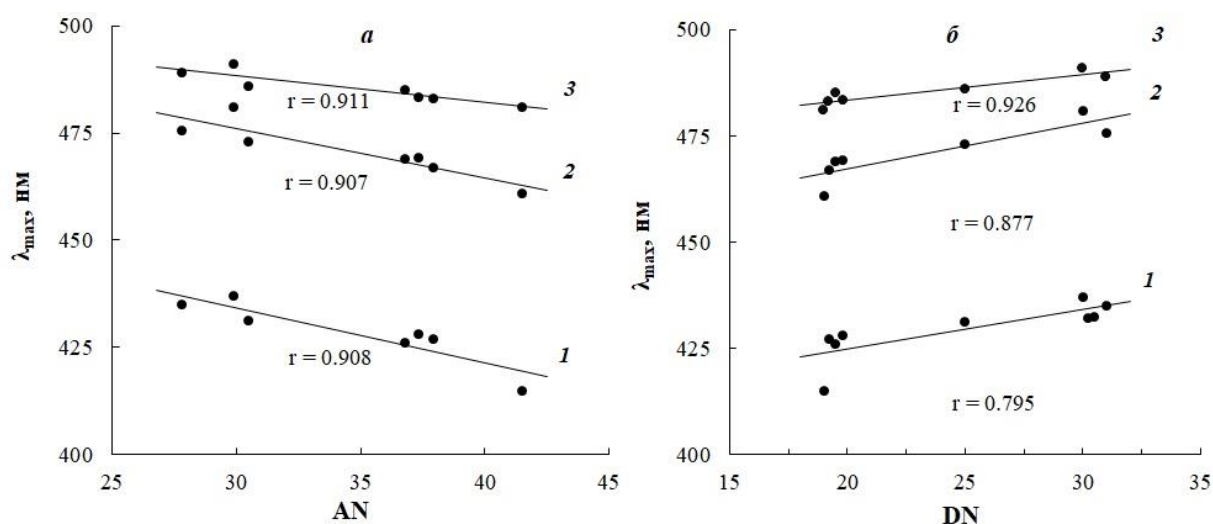


Рис. 3.3. Залежність положення максимуму світлопоглинання: **1** – ДМДОХ, **2** – МФДОХ, **3** – ДФДОХ від значення акцепторного (**а**) та донорного (**б**) числа за Гутманом.

Аналіз графічних залежностей, наведених на рис. 3.2 та рис. 3.3, дозволяє стверджувати про подібність їх сольватації відповідними спиртами, а вплив природи замісників у положеннях 2 та 4 є менш значущим, ніж природа розчинника.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Вивчено сольватохромні властивості ряду похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та встановлені відповідні спектрофотометричні характеристики реагентів у розчинниках різної природи (метанол, етанол, н-пропанол, ізо-пропанол, н-бутанол, ізо-бутанол, н-пентанол, ізо-пентанол, н-гексанол, н-гептанол, н-нонанол, деканол, диметилформаїд, диметилсульфоксид, тетрагідрофуран, ацетонітрил, бутилацетат, толуен та хлороформ).
2. Показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Зазначено, що не спостерігається чіткої кореляції між полярністю розчинника та молярними коефіцієнтами світлопоглинання реагентів. Відзначемо, що збільшення полярності розчинника спричинює зменшення молярного коефіцієнта світлопоглинання досліджених реагентів.
3. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0,795-0,993$) між положенням максимуму поглинання барвника і величинами параметру Хансена, Камлета-Тафта, донорним та акцепторним числами за Гутманом, що своєю чергою дозволяє стверджувати про подібність їх сольватації відповідними спиртами, а вплив природи замісників у положеннях 2 та 4 є менш значущим, ніж природа розчинника.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wizinger, R., & Wenning, H. (1940). Über intramolekulare Ionisation. *Helvetica Chimica Acta*, 23(1), 247–271. <https://doi.org/10.1002/hlca.19400230133>
2. Hünig, S., & Rosenthal, O. (1955). Farbe und Konstitution II: Phenolbetainfarbstoffe. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 592(3), 161–179. <https://doi.org/10.1002/jlac.19555920302>
3. Kiprianov, A. I. (1960). Influence of the solvent on the colour of dyes (solvatochromism). *Russian Chemical Reviews*, 29(11), 618–626. <https://doi.org/10.1070/rc1960v029n11abeh001258>
4. Savvin, S.B., Shtykov, S.N., (2006). Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russian Chemical Reviews*, 75(4), 341–349. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n04abeh001189>
5. Марченко, З., Бальцежак, М. (2007). Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. БИНОМ. Лаборатория знаний, 711 с.
6. Tarafder, P. K., & Mondal, R. K. (2011). A review on the complex forming ability of O-O' type ligands with transition metals: introducing 2,3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent. *Reviews in Analytical Chemistry*, 30(2). <https://doi.org/10.1515/revac.2011.016>
7. Фиалков, Ю.А. (1990). Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 240 с.
8. Саввин, С.Б., Кузин, Э.Л. (1974). Электронные спектры и структура органических реагентов. М: Наука. 277 с.
9. Sabnis, R. W. (2008). *Handbook of acid-base indicators*. Boca Raton: CRC Press. 416 p.
10. Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A., Synievyd, A., & Bevziuk, K. (2020b). A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric

- determination. *Chemické Zvesti*, 75(5), 1823–1830.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
11. Zhukovetska, O. M., Guzenko, E. M., Chebotarev, A., & Snigur, D. (2022). Solid-phase Spectrophotometric Determination of Mo(VI) using Organopolymeric Cation Exchange Resin KU-2-8 Modified by 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride. *Metody I Ob'ekty Himičeskogo Analiza*, 17(1), 10–16. <https://doi.org/10.17721/moca.2022.10-16>
 12. Чеботарьов, О.М., Топоров, С.В., Снігур, Д.В., Барбалат, Д.О. (2021). Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник ОНУ. Хімія*. 26(2(78)), 48–55. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
 13. Оленович, Н.Л., Базилевич, А.А., Назаренко, В.А., Танцюра, Г.Ф. (1975). Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксихроменолов. *Журн. аналит. химии*. **30**(8): С. 1611–1614.
 14. Оленович, Н.Л., Галанець, З.Г., Танцюра, Г.Ф., Меншикова О.П. (1977). Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких похідних о-діоксихромініолів. *Укр. хім. журн.* **43**(12): С. 1327–1329.
 15. Танцюра, Г.Ф., Оленович, Н.Л., Галанець, З.Г., Гаврильченко, А.І. (1977). Синтез і властивості деяких о-діоксихроменолов. *Укр. хім. журн.* **43**(8): С. 883–884.
 16. Танцюра, Г.Ф., Плавецкая, Т.Г. (1985). Использование в спектрофотометрии, синтез и свойства некоторых производных о-диоксихроменолов. *Журн. аналит. химии*. **40**(2): С. 228–231
 17. Снігур, Д.В., Чеботарьов, О.М., Барбалат, Д.О., Щербакова, Т.М. (2018). Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7 дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* **84**(5): С. 50-55.
 18. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A. H., & Shishkina, S. V. (2020b). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate

- halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
19. Reichardt, C. (2003). *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 646 p.
20. Hansen, C.M. (2007). *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, . 521 p.
21. Жуковецька, О. М., Гузенко, О. М., Щербакова, Т. М., Снігур, Д. В. (2023). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.*, 89(8), 117–126 <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.08.2023.117-126>
22. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Снігур, Д.В. (2024). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення – 2024». Вінниця, С. 19.

РОЗДІЛ 4

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Ge(IV) ІЗ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

На сьогоднішній день пошук органічних аналітичних реагентів для визначення іонів металів інструментальними методами не втрачає своєї значущості. В цілому, органічні аналітичні реагенти широко застосовують при розділенні, концентруванні, маскуванні й визначенні елементів та їх сполук практично в усіх відомих методах аналізу й пробопідготовці, що обумовлено високою чутливістю відповідних реакцій [1, 2]. В свою чергу, уваги заслуговують солі 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які застосовуються в аналітичній практиці як високочутливі реагенти для спектрофотометричного і екстракційно-спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів [3-5]. Шляхом уведення до бензопірилієвого остову молекули замісників різної природи відкриваються шляхи покращення чутливості та селективності таких органічних аналітичних реагентів. Однією з переваг вказаного класу реагентів є простота їх препаративного синтезу, в основі якого лежить реакція конденсації багатоатомних фенолів із відповідними β -дикарбонільними сполуками [6, 7].

До арсеналу методів визначення Ge(IV) входять мас-спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою [8, 9], атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією та гідридною генерацією [10-14], рентгенівська флуоресценція [15, 16], а також різноманітні електрохімічні методи, і в першу чергу, вольтамперометричні [17]. Проте найбільш поширеним, простим та достатньо чутливим є спектрофотометрія, а до найбільш використовуваних реакцій слід віднести утворення триоксифлуоронатів [18-21] або комплексів з о-гідроксизосполуками й подібними лігандами [22], формування та екстракція іонних асоціатів з катіонними барвниками або гетерополікіслот [22, 23]. Слід зазначити

проблеми визначення форм Германію, які детально розглянуті в оглядовій статті [24].

Виходячи з викладеного вище, даний розділ присвячено дослідженню та оптимізації умов комплексоутворення Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксобензопірилію у широкому інтервалі кислотності середовища, встановленні хіміко-аналітичних характеристик комплексів та обґрунтуванню вибору нових аналітичних форм для його спектрофотометричного визначення.

4.1. Взаємодія Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію

Зміни, які спостерігаються в електронних спектрах поглинання при комплексоутворенні Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, в цілому подібні. Наприклад, на рис. 4.1 наведено спектри поглинання у системі Ge(IV) – ДМДОХ.

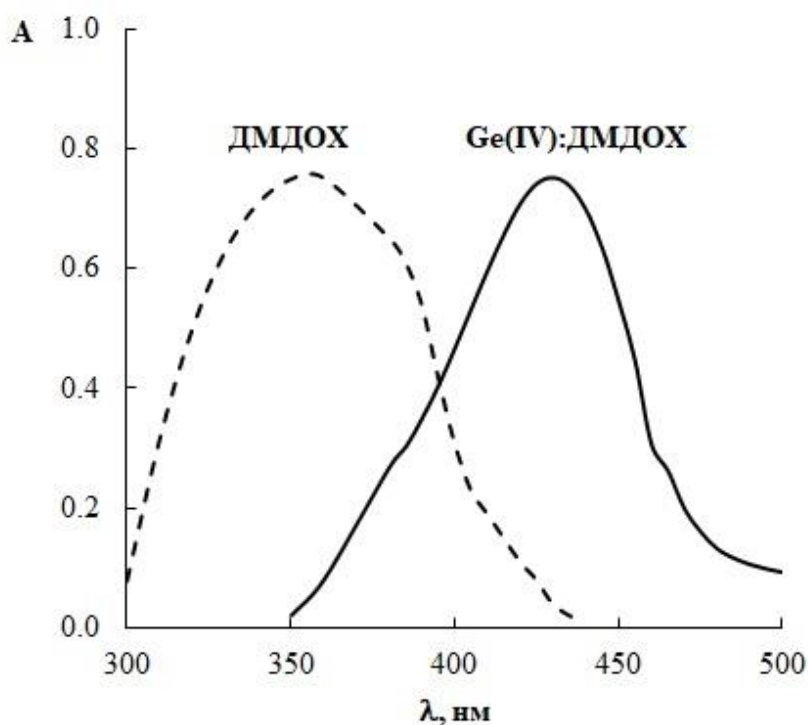


Рис. 4.1. Спектри світлопоглинання реагенту ДМДОХ (пунктирна лінія) та його комплексу з Ge(IV): рН 2,5; $C_{\text{Ge(IV)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Як видно з рис. 4.1, в кислому середовищі (рН 2,5) реагент ДМДОХ характеризується смугою поглинання з максимумом при 355-360 нм, а взаємодія з Ge(IV) супроводжується значним батохромним зсувом на 70 нм до 420 нм. При використанні МФДОХ та ДФДОХ продукти взаємодії характеризуються максимумами поглинання при 475 та 510 нм відповідно. Зазначимо, що природа аніона, який входить до складу реагенту (хлорид, бромід, перхлорат) суттєво не впливає на положення максимумів світлопоглинання (відбувається зсув максимумів поглинання до 5 нм) [25].

Для оптимізації умов одержання комплексів Ge(IV) із ДМДОХ досліджено вплив кислотності середовища на зміну оптичної густини розчинів (рис. 4.2).

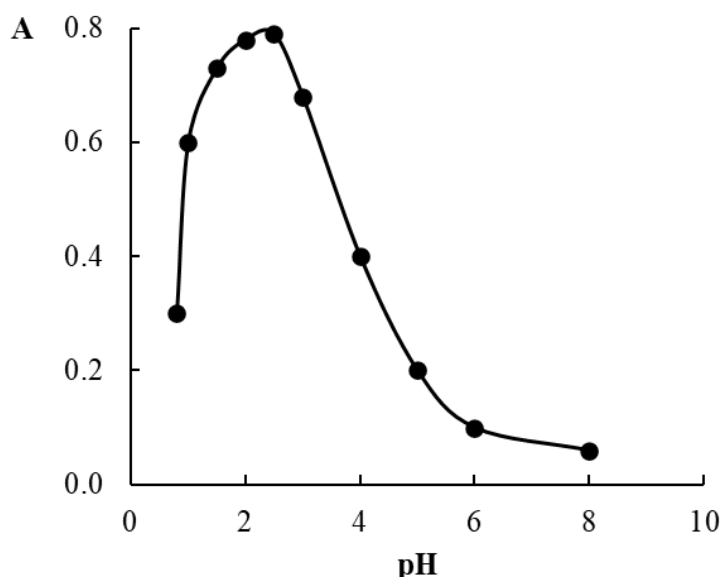


Рис. 4.2. Вплив рН на комплексоутворення Ge(IV) з ДМДОХ: $C_{\text{Ge(IV)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Як видно з рис. 4.2. взаємодія Ge(IV) із ДМДОХ спостерігається в кислому середовищі з оптимальним рН 2,5. При використанні МФДОХ та ДФДОХ оптимальне рН взаємодії становить 2,0 та 1,5 відповідно.

Визначено, що порядок змішування реагентів не впливає на величину оптичної густини комплексів, забарвлення розчину розвивається майже

миттєво, а для стабілізації германієвого комплексу в розчині необхідно вводити 1 мл ПВС із концентрацією 1%.

Для визначення хімізму взаємодії Ge(IV) із ДМДОХ визначено склад комплексу класичними спектрофотометричними методами (насичення за лігандом/металом і зсуву рівноваги), а також кількість витіснених протонів із використанням методу В.А. Назаренка [12]. Криві насичення за лігандом та металом представлено на рис. 4.3, а результати їх опрацювання за методом зсуву рівноваги наведено на рис. 4.4.

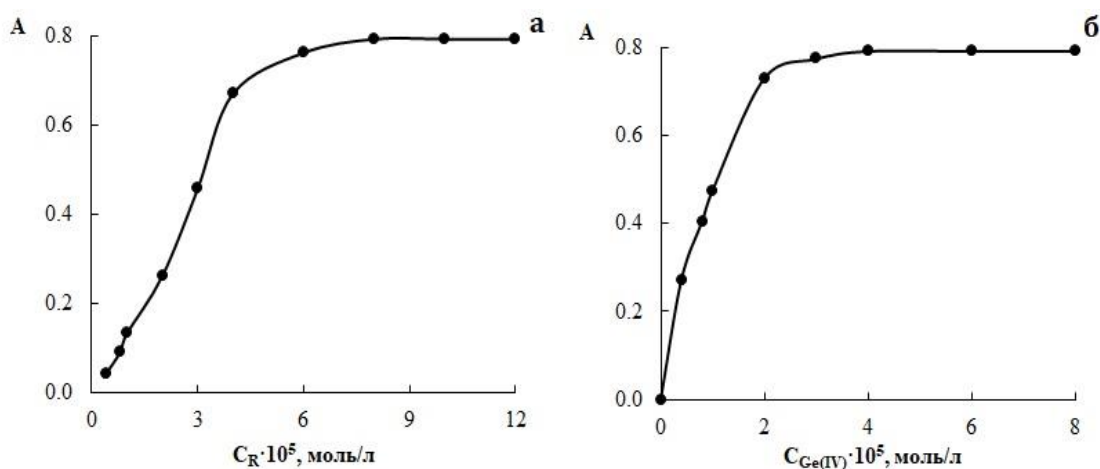


Рис. 4.3. Встановлення складу комплексу Ge(IV) з ДМДОХ методом молярних відношень: а) насичення за лігандом: $C_{\text{Ge(IV)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) насичення за металом, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 2,5, $l = 2$ см.

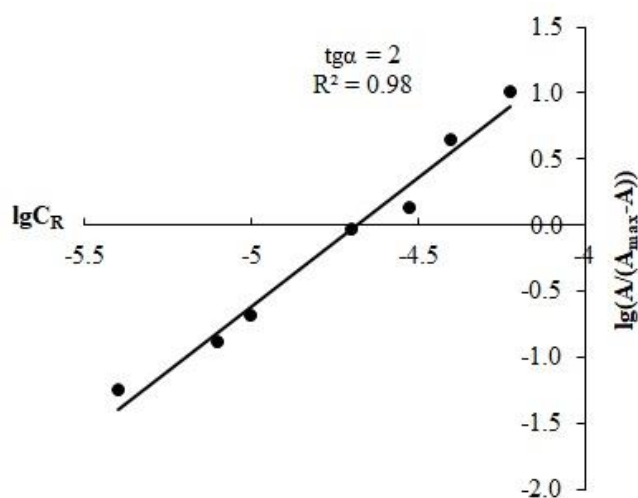


Рис. 4.4. Встановлення складу комплексу Ge(IV) з ДМДОХ методом зсуву рівноваги, рН 2,5; $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ge(IV)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см.

Аналіз кривих, наведених на рис. 4.3 та 4.4, дає підстави зробити висновок щодо складу комплексу Ge(IV) з ДМДОХ як 1:2. Зазначимо, що у випадку МФДОХ та ДФДОХ реалізується аналогічне стехіометричне співвідношення.

4.2. Квантово-хімічне дослідження комплексоутворення Ge(IV) з ДФДОХ

Більш детально особливості взаємодії Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію досліджено із використанням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини.

Вивчено взаємодію Ge(IV) з ДФДОХ у водних розчинах, а спектри поглинання реагенту і комплексу наведені на рисунку 4.5.

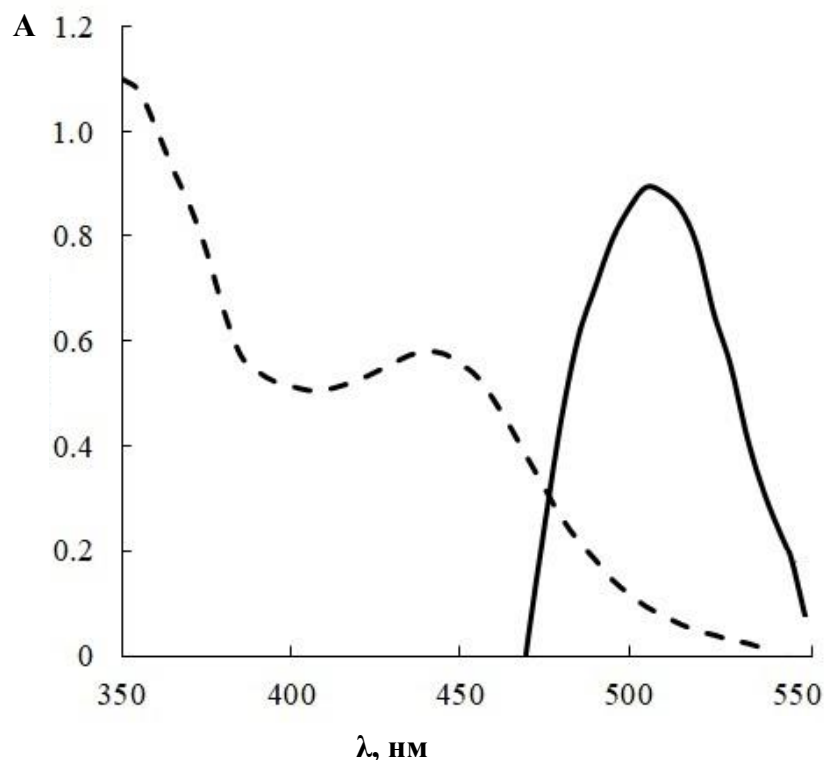


Рис. 4.5. Спектри поглинання реагенту ДФДОХ (пунктирна лінія) і його комплексу (суцільна лінія) з Ge (IV) у водних розчинах: рН 1,5; $l = 1$ см, $C_{\text{Ge(IV)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДФДОХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Як, видно, з рис. 4.5, реагент ДФДОХ характеризується максимумом поглинання при 440 нм. Взаємодія з Ge (IV) призводить до батохромного зсуву смуги поглинання до 500-505 нм. Вивчено також умови формування та стехіометрію комплексу (рис. 4.5).

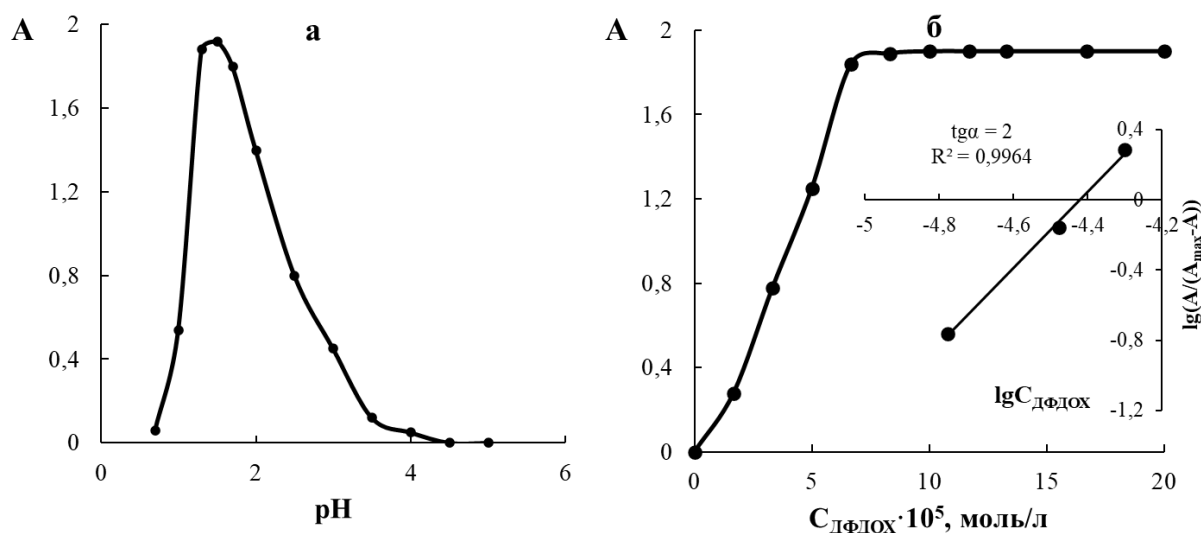


Рис. 4.6. Вплив рН (а) і концентрації реагенту (б) на утворення комплексу з Ge(IV) з ДФДОХ (вставка: обробка даних методом рівноважного зсуву) у водних розчинах: $l = 3$ см, $C_{Ge(IV)} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Встановлено (рис. 4.6а), що у водних розчинах максимальне утворення комплексу спостерігається при рН 1,5. Склад продукту реакції визначали методом молярних співвідношень (рис. 4.6б) з подальшою його обробкою методом зсуву рівноваги. Таким чином, стехіометрія продукту взаємодії визначається як $Ge(IV) : ДФДОХ = 1 : 2$.

ДФДОХ вступає в реакцію з катіоном Германію в співвідношенні 2 до 1 відповідно. Точна молекулярна структура утвореного комплексу невідома, оскільки не вдалося виділити отриманий комплекс у кристалічній формі, придатній для рентгеноструктурного аналізу. Крім того, не можна відкидати можливість того, що структура комплексу в розчині може відрізнятися від його структури в твердому вигляді. Саме тому було проведено комплексне

дослідження структури комплексу, що утворився, а також термодинаміки реакції комплексоутворення. Аналіз структур комплексів на основі Ge(IV) вказує на те, що типове координаційне число катіона Германію +4 становить 6 [24–28]. Кожен катіон ДФДОХ є бідентатним лігандом за рахунок двох ОН-груп в положеннях 6 і 7. Для заповнення координаційних зв'язків центрального катіона Германію +4 додано дві гідроксильні групи, типові ліганди для аналогічних Ge-комплексів [24, 25].

Розглянуто п'ять типів восьмигранних Ge-комплексів (рис. 4.7). Атоми гідроксильного кисню представлені червоним кольором, а кисень ОН-груп ДФДОХ в положеннях 6 (О6) і 7 (О7) - зеленим і синім відповідно (див. Схему 1 для нумерації атомів). П'ять структур включають структуру з усіма лігандами в *цис*-локації (позначається як «*цис-цис*-», див. рис. 4.7а), структуру з гідроксилами та лігандами О7 у *цис*-локації, тоді як ліганди О6 знаходяться в *транс*-позиції (позначається як «*цис-6-транс*-», див. рис. 4.7б), структуру з гідроксилами та лігандами О6 у *цис*-локації, тоді як ліганди О7 знаходяться в *транс*-позиції (позначається як «*цис-7-транс*-», див. Рис. 4.7в), а також дві структури з *транс*-локацією гідроксилів і *цис*- (структура «*транс-цис*-», див. Рис. 3г) і *транс*- («*транс-транс*-», див. Рис. 4.7д) розташуванням лігандів О6 і О7 відповідно.

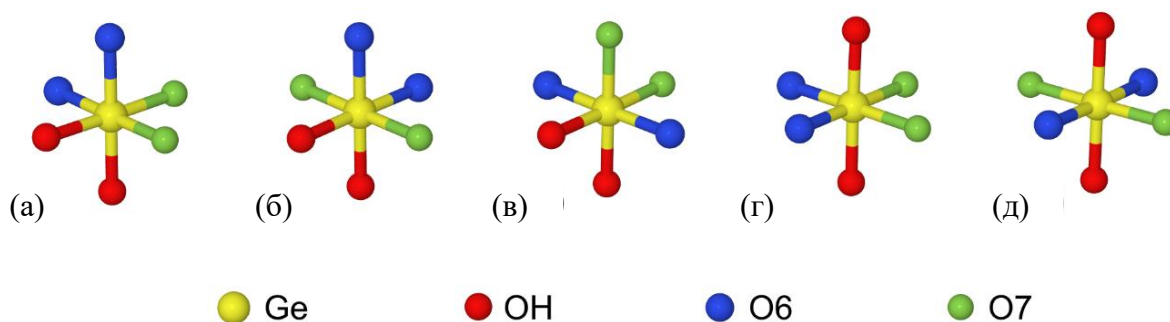
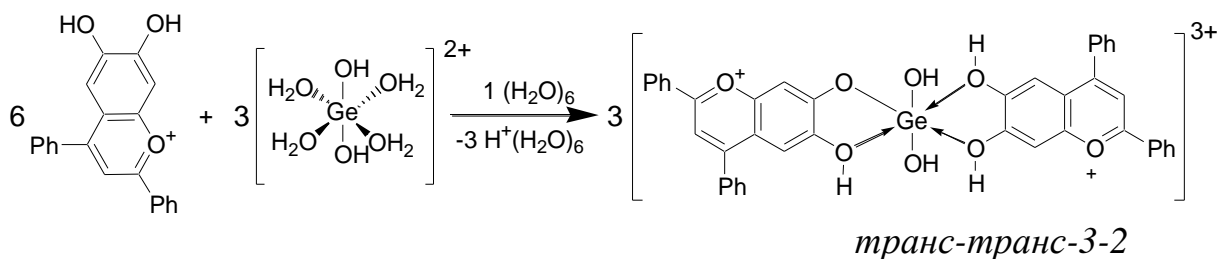
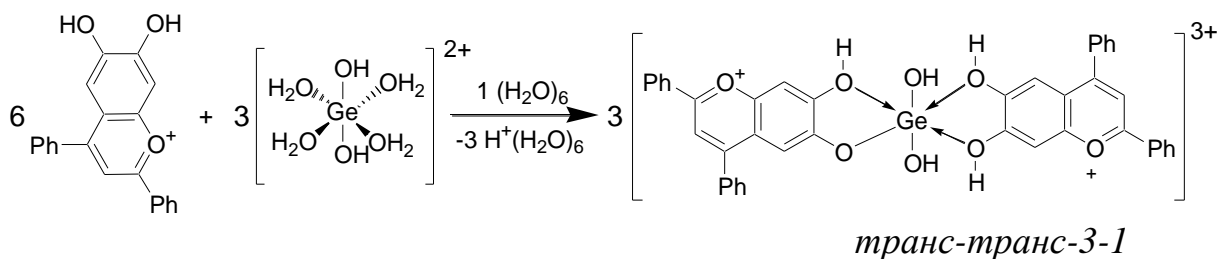
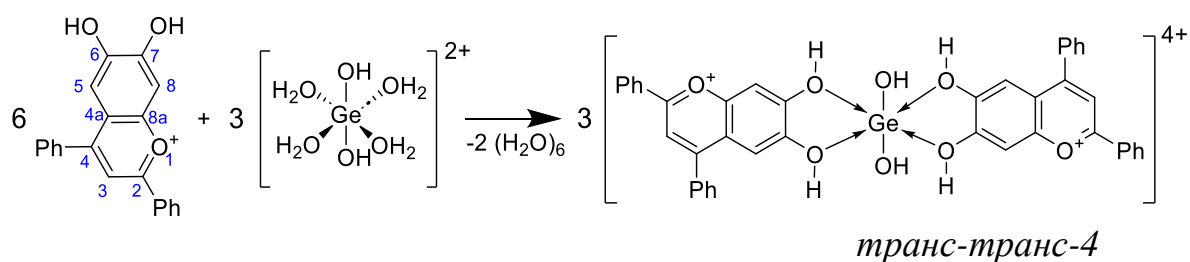
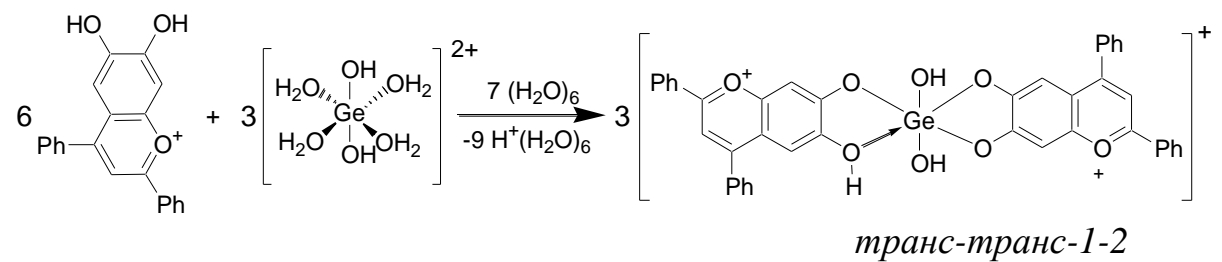
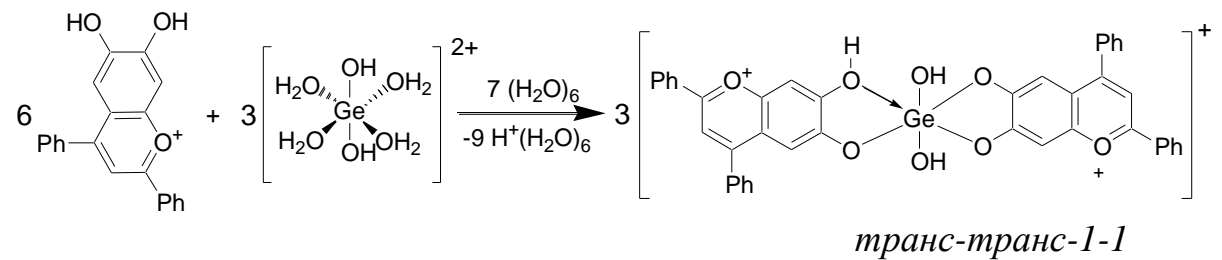
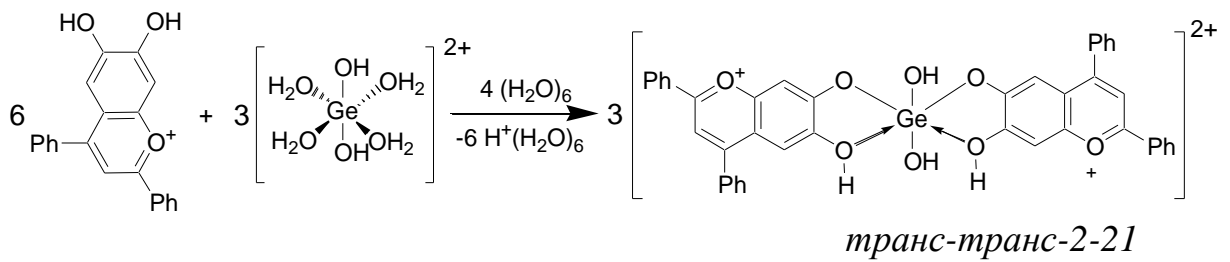
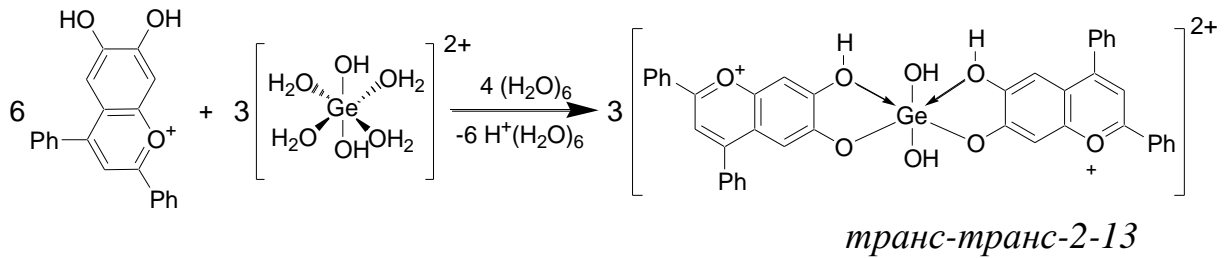
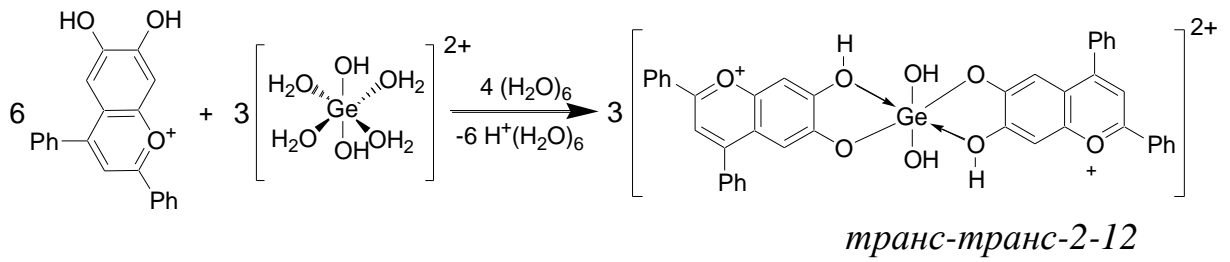
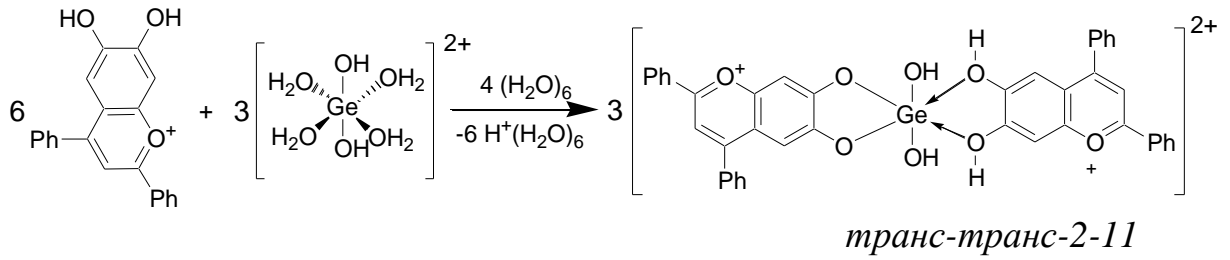


Рис. 4.7. П'ять структур восьмигранних Ge-комплексів: *цис*- розташування всіх лігандів (а); *цис*- розташування лігандів ОН і О6 (б); *цис*- розташування

лігандів ОН і О7 (в); *цис*- розташування лігандів О6 і О7 (г); *транс*- розташування усіх лігандів (д).

При реакції ДФДОХ з іонами Ge 4+ утворюють різні продукти, особливо з огляду на можливість отримання комплексів з різними ділянками протонування. Наприклад, на схемі 1 запропоновані реакції, представлені для *транс-транс*-ізомеру; запропоновані продукти можуть бути зарядженими і мати сумарний заряд 4+ (*транс-транс*-4), 3+ (*транс-транс*-3-х), 2+ (*транс-транс*-2-х), 1+ (*транс-транс*-1-х) або бути нейтральним (*транс-транс*-0). Крім того, протоновані форми *транс-транс*-3-х, *транс-транс*-2-х і *транс-транс*-1-х можуть мати 2, 4 і 2 ізомери за рахунок протонування різних киснів у структурах-мішенях. Це означає, що було розглянуто 50 структур, а саме по 10 можливих протонованих форм для кожного з п'яти восьмигранних Ge-комплексів.





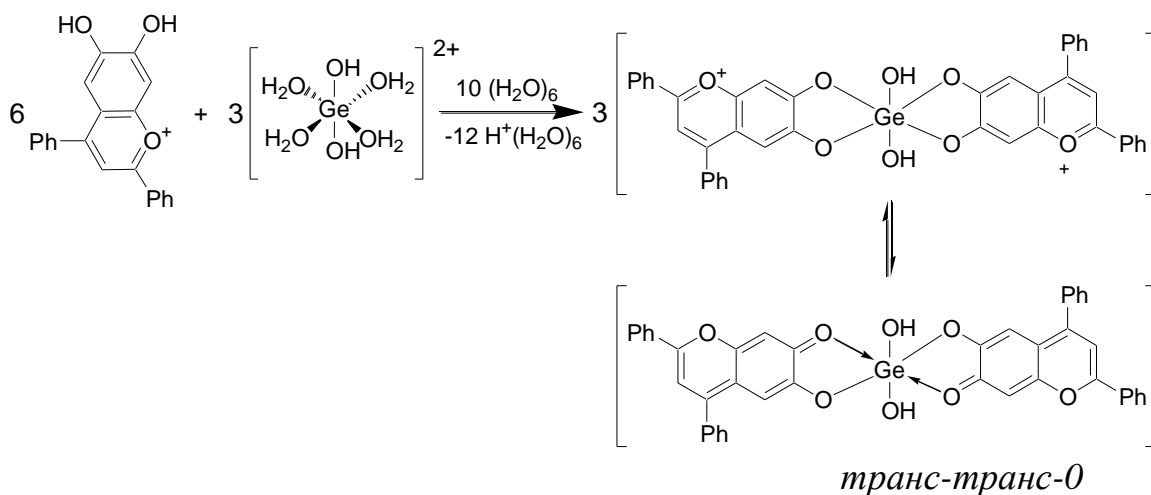


Схема 4.1. Взаємодія катіона $[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ з ДФДОХ у водному розчині з утворенням по-різному протонованих комплексів.

У таблиці 4.1 представлені розраховані вільні енергії Гіббса вищезгаданих реакцій у водному середовищі при 298 К. У загальному випадку структури з *цис*-розташуванням лігандів ОН (структури *цис-цис*-, *цис-6-транс*-, *цис-7-транс*-) є більш стабільними, ніж їх *транс*-аналоги. Більш того, ще більш істотні відмінності в стійкості можна відстежити між конструкціями з різними зарядами. Таким чином, зі збільшенням заряду результуючого комплексу значно зростає вільна енергія Гіббса комплексоутворення. Це означає, що утворення нейтральних молекул з *цис*-розташуванням гідроксильних лігандів є найбільш переважним процесом. Вільні енергії Гіббса утворення нейтральних структур *цис-цис-0*, *цис-6-транс-0* і *цис-7-транс-0* дорівнюють -107,13, -109,47 і -105,18 ккал/моль відповідно; за розподілом Больцмана відповідні мольні частки комплексів дорівнюють 1,88%, 98,05% і 0,07% відповідно.

Таблиця 4.1

**Обчислені DFT вільні енергії Гіббса реакцій катіона
[Ge(OH)₂(H₂O)₄]²⁺ з катіоном ДФДОХ у водному середовищі при 298 К**

X	<i>цис-цис-X</i>	<i>цис-6-транс-X</i>	<i>цис-7-транс-X</i>	<i>транс-цис-X</i>	<i>транс-транс-X</i>
0	-107,13	-109,47	-105,18	-86,74	-86,72
1-1	-71,36	-84,82	-80,15	-82,05	-78,83
1-2	-91,67	-88,39	-86,58	-81,60	-83,38
2-11	-63,20	-62,80	-64,05	-42,79	-41,14
2-12	-43,56	-50,48	-44,78	-41,94	-51,22
2-13	-44,15	-42,76	-45,83	-40,76	-42,83
2-21	-42,82	-45,71	-42,22	-41,61	-42,13
3-1	67,80	67,48	66,98	52,19	76,05
3-2	60,21	49,07	51,02	69,23	53,29
4	193,38	194,87	196,11	199,94	205,68

Для аналізу внутрішньомолекулярних нековалентних взаємодій у трьох структурах *цис-цис-0*, *цис-6-транс-0* та *цис-7-транс-0* були побудовані карти градієнту зниженої густини (reduced density gradient, **RDG**) (рис. 4.8). Червоні ділянки RDG представляють сильні ефекти відштовхування, наприклад, в кільцях і навколо атома Ge; зелено-жовто-коричневі ділянки представляють слабкі ван-дер-ваальсові (vdW) взаємодії. Потрібно зазначити, що ділянки із сильним притягінням, яке обумовлене водневими зв'язками, відсутні. Між лігандами навколо центрального атома немає сильних водневих зв'язків, а між лігандами ДФДОХ немає слабких притягань vdW. Саме тому незначна енергетична прив'язка структури *цис-6-транс-0* до двох інших повинна бути обумовлена різним ступенем відштовхування між лігандами навколо центрального атома Ge.

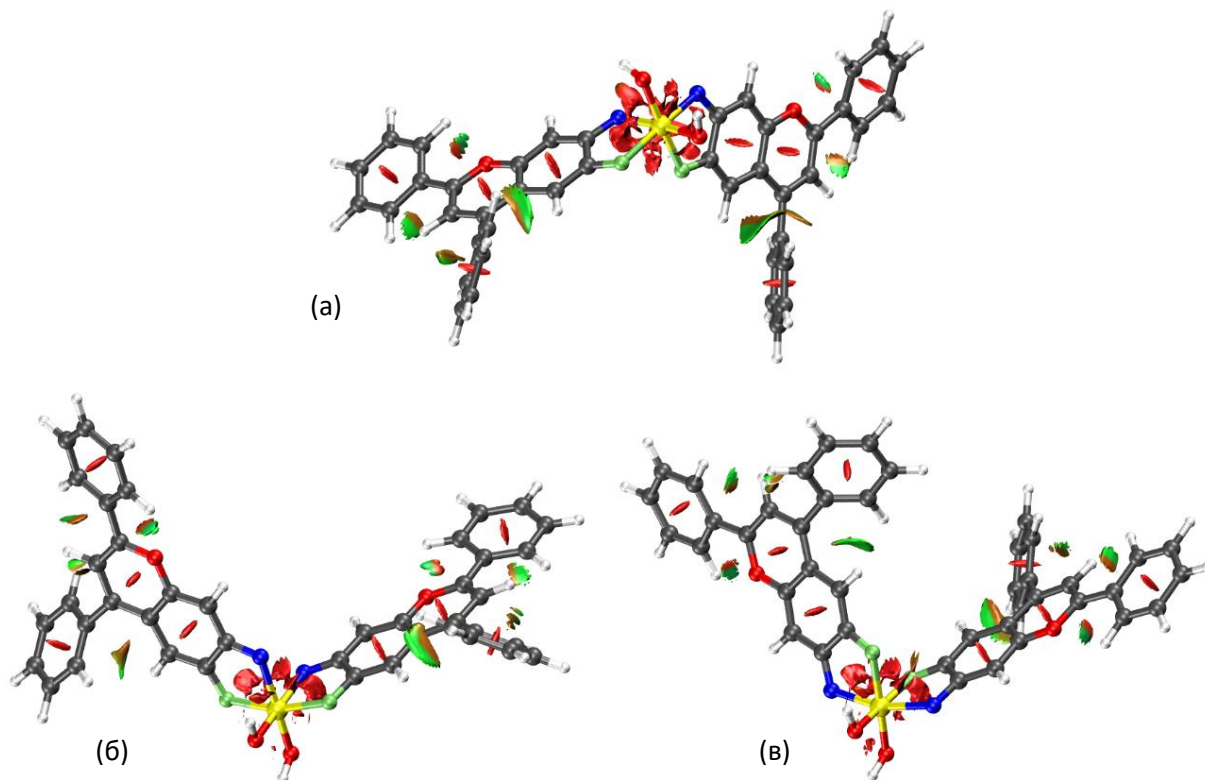


Рис. 4.8. Ізоповерхні RDG для трьох оптимізованих структур є *цис-цис-0* (а), *цис-6-транс-0* (б) і *цис-7-транс-0* (в).

Слід підкреслити, що зв'язок двох катіонів ДФДОХ з іоном Ge^{4+} призводить до утворення нейтральних структур, що пояснює ефективність екстракції при визначенні Ge(IV) . Для оцінки полярності досліджуваного комплексу проаналізовано ізоповерхні молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) (див. рис. 4.9), який відомий як потужний дескриптор реакційної здатності [29–31]. Таким чином, катіон ДФДОХ можна охарактеризувати сильною делокалізацією позитивного заряду по всій поверхні катіона (див. рис. 4.9а). І навпаки, у випадку комплексів значення МЕСП від'ємні навколо центральних октаедрів GeO_6 , що можна пояснити локалізацією негативного заряду над атомами кисню через високу електронегативність кисню, тоді як для ДФДОХ характерні низькі абсолютні значення МЕСП, що свідчить про їх низьку полярність (див. рис. 4.9 б-г). Для оцінки полярності катіона ДФДОХ і розглянутих Ge-комплексів був

розрахований «індекс молекулярної полярності» (ІМП), запропонований Тянь Лу [23].

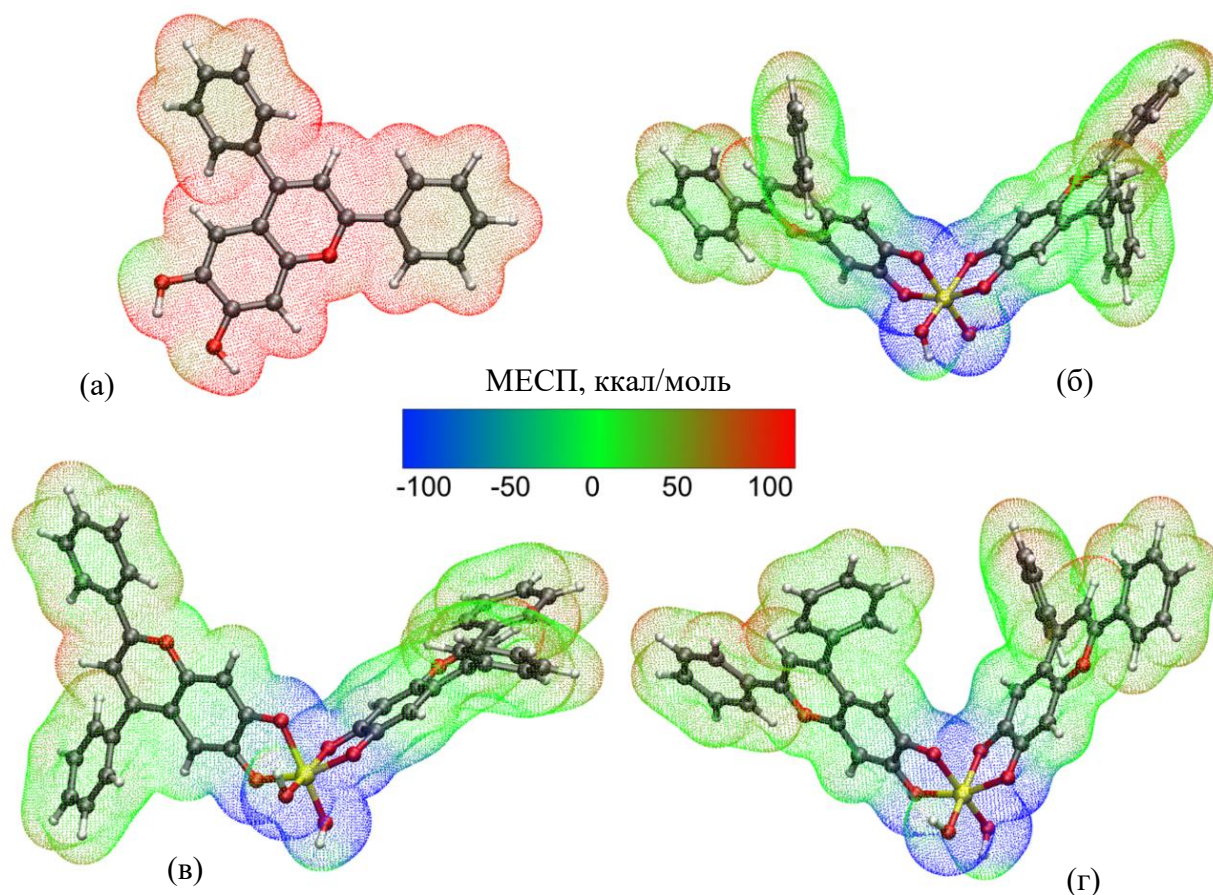
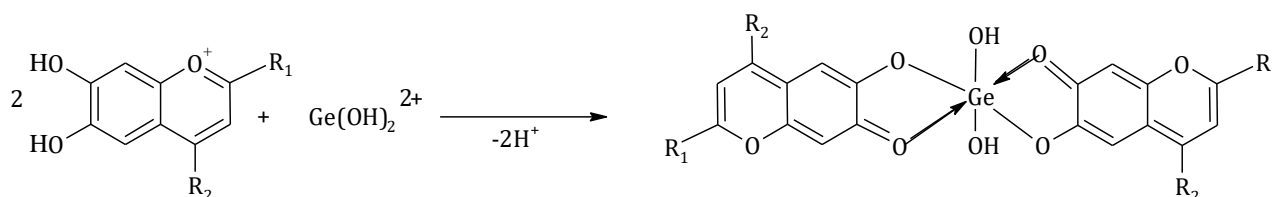


Рис. 4.9. МЕСП катіону ДФДОХ (а), *цис-цис-0* (б), *цис-6-транс-0* (в) комплексу та *цис-7-транс-0* (г) комплексу.

Показано, що дескриптор ІМП досить точний для порівняння полярності комплексів металів з органічними лігандами [32]. Вищі значення ІМП відповідають вищій полярності і, отже, менш ліпофільному характеру. Значення ІМП комплексів катіонів ДФДОХ, *цис-цис-0*, *цис-6-транс-0* і *цис-7-транс-0* дорівнюють 82,42, 30,26, 30,51 і 31,80 ккал/моль відповідно. Це означає, що, незважаючи на дещо полярний характер Ge-комплексів, полярність вільного катіона ДФДОХ значно вища, і, таким чином, він не повинен заважати Ge-комплексам під час рідинної екстракції з належним чином оптимізованою органічною фазою.

Додатково із використанням методу В.А. Назаренка, який дозволяє врахувати стан іону металу-комплексоутворювача та ліганду під час їх взаємодії у водних розчинах, встановлено, що в кислому середовищі координуючою часткою є катіон $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, а реагент вступає в реакцію у формі ангідрооснови, оскільки лише у такому випадку із кожної молекули ліганду можна витіснити по одному протону. Таким чином, взаємодію в досліджуваних хімічних системах можна зобразити наступною загальною схемою:



Основні хіміко-аналітичні характеристики досліджених комплексів узагальнено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

**Умови утворення та вибрані характеристики продуктів взаємодії
Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію**

Реагент	pH _{опт}	Ge(IV):R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	lg β
ДМДОХ ($R_1=R_2=\text{CH}_3$)	2,5	1:2	420	1,1	6,9
МФДОХ ($R_1=\text{C}_6\text{H}_5$, $R_2=\text{CH}_3$)	2,0	1:2	475	2,2	7,7
ДФДОХ ($R_1=R_2=\text{C}_6\text{H}_5$)	1,5	1:2	510	2,6	8,8

З таблиці 4.2 видно, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірілієвого фрагмента призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Комплекси Ge(IV) з дослідженими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію екстрагуються хлороформом, що свідчить про їхню електронейтральність. Найбільш

інтенсивно забарвленими є комплекси Ge(IV) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки комбінованих екстракційно(сорбційно-)-спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Ge(IV). Для повного зв'язування Ge(IV) в комплекс потрібно вводити 5-6 кратний надлишок реагенту. В свою чергу, реагент ДМДОХ може бути використано для прямого спектрофотометричного визначення помірно високих концентрацій Ge(IV) та/або після його попереднього концентрування [26-29].

4.3. Аналітичне застосування комплексу Ge(IV) з ДМДОХ

Градувальний графік для визначення Ge(IV) з ДМДОХ лінійний ($A = 0,2112C_{\text{Ge(IV)}} - 0,0051$, $R^2 = 0,9972$, $l = 2$ см) в інтервалі концентрацій 0,2-4 мкг/мл Ge(IV). Визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів і Mg^{2+} , а також ряд інших іонів при наступних мольних співвідношеннях 1 : 1000 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cl^-); 1 : 700 Pb^{2+} ; 1 : 500 Ni^{2+} ; 1 : 10 Hg^{2+} ; 1 : 5 Co^{2+} ; 1 : 10 Br^- ; 1 : 4 I^- ; 1 : 20 F^- . При співвідношеннях 1:1 визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , які маскуються винною, яблучною або малоновою кислотами.

Для визначення Ge(IV) в стандартних зразках мулу, наважки мулу розчиняють при нагріванні в суміші концентрованих фторидної, ортофосфатної та нітратної кислот, потім екстрагують Ge(IV) у вигляді тетрахлориду чотирихлористим вуглецем та реекстрагують водою згідно рекомендацій [22]. У випадку зразків коксу їх попередньо спалюють у муфельній печі, а залишок розчиняють та екстрагують Ge(IV) як описано вище. В реекстракті визначають Ge(IV) з ДМДОХ. Результати спектрофотометричного визначення Ge(IV) з ДМДОХ у стандартному зразку мулу, зразку коксу та дієтичній добавці узагальнені в Таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Результати визначення Ge(IV) у стандартному зразку мулу, коксі та дієтичній добавці (n = 3; P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст	Знайдено	RSD, %	Знайдено ICP-OES	RSD, %
СГХ-5	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$, %	$(1,5 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$, %	5,5	$(1,4 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$, %	6,1
Кокс	-	$(2,7 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$, %	5,2	$(2,6 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$, %	5,9
Дієтична добавка*	20 мкг/мл	19,6 ± 1,09, мкг/мл**	4,5	19,5 ± 1,15, мкг/мл	4,9

*містить цитрат Ge(IV); **без екстракційного відділення Ge(IV)

Як видно з табл. 4.3, одержані результати добре узгоджуються з сертифікованим вмістом Ge(IV) для стандартного зразку мулу та результатами визначення методом ICP-OES для зразку коксу та дієтичної добавки, що свідчить про придатність запропонованої методики для визначення Ge(IV).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Вивчено комплексоутворення Германію(IV) з низкою 2,4-заміщених алкіл- та феніл- похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Склад комплексів $\text{Ge(IV):R} = 1:2$ встановлено класичними спектрофотометричними методами. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) із солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагмента призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання.
2. Окрему увагу приділено дослідженню будови найбільш ефективної аналітичної форми на основі продукту взаємодії Германію(IV) з катіоном 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію. Із залученням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини запропоновано найбільш ймовірну структуру комплексу, а із залученням індексів молекулярної полярності обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої аналітичної форми.
3. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем є катіон Ge(OH)_2^{2+} , а ліганд взаємодіє у формі ангідрооснови.
4. Із використанням солей 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію розроблено методику визначення Германію(IV) після його екстракційного відділення у вигляді тетрахлориду. Градууювальний графік для визначення Ge(IV) у формі 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилієвого комплексу лінійний в інтервалі концентрацій 0,2-4,0 мкг/мл Ge(IV) .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tarafder, P. K., & Mondal, R. K. (2011). A review on the complex forming ability of O-O' type ligands with transition metals: introducing 2,3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent. *Reviews in Analytical Chemistry*, 30(2). <https://doi.org/10.1515/revac.2011.016>
2. Savvin, S.B., Shtykov, S.N., & Mikhailova, A.V. (2006). Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russian Chemical Reviews*, 75(4), 341–349. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n04abeh001189>
3. Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A., Synievyd, A., & Bevziuk, K. (2021). A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
4. Zhukovetska, O., Guzenko, O., Chebotarev, A., & Snigur, D. (2022). Solid-phase spectrophotometric determination of Mo(VI) using organopolymeric cation exchange resin KU-2-8 modified by 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride. *Methods Objects Chem. Anal.* 17, 10–16. <http://dx.doi.org/10.17721/moca.2022.10-16>
5. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
6. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Shishkina, S. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76(42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
7. Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S., Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *J. Molec. Struct.* 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>.

8. Sabarudin, A., Umemura, T., Motomizu, S. (2011). Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS. *Microchem. J.* 99, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.004>
9. Ponomarenko, O., Samchuk, A., Vovk, K., Shvaika, I., & Grodzinskaya, G. (2019). Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*, 85(4), 110–113. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113>
10. McMahon, M., Regan, F., & Hughes, H. (2006). The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chem.* 97, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
11. Matusiewicz, H., Krawczyk, M. (2000). Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.* 43, 2543–2562. <https://doi.org/10.1080/00032711003725631>
12. Boýkübayram, A.E., Volkan, M. (2000). Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55: 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00233-0)
13. Schreiter, N., Wiche, O., Aubel, I., Roode-Gutzmer, Q., Bertau, M. (2021). Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS) with solid sampling. *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106674. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106674>
14. Kaya, M., Volkan, M. (2011). Germanium determination by flame atomic absorption spectrometry: An increased vapor pressure-chloride generation system. *Talanta*, 84 (1), 122 - 126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.029>

15. Skwarczynska-Wojza, A.L., Piech, A. & Wojton, A. (2021). Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environ Earth Sci*, 80, 57. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09344-1>
16. Ezer, M., Gondi, R., Kennehan, E., & Simeonsson, J.B. (2019). Trace determination of Germanium by continuous flow hydride generation laser-induced fluorescence spectrometry, *Anal. Lett.*, 52 (7), 1125 - 1137. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1521827>
17. Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., & Solak, A.O. (2008). A new adsorptive square-wave stripping voltammetric method for the trace analysis of germanium. *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 215-221.
18. Nazarenko, V. A., Antonovich, V. P. (1973). *Trioxofluorones*. Moscow, USSR: Nauka. (in Russian).
19. Soy lak, M., Yigit, S. (2015). Preconcentration–separation of germanium at ultra-trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by spectrophotometry. *J. Ind. Eng. Chem.* 24, 322-325. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.003>
20. Tomita, H., Samukawa, N., Asano, M., Yamaguchi, T., Matsumura, H., & Fujita, Y. (2016). Spectrophotometric determination of germanium(IV) and organogermanes with o-sulfophenylfluorone. *Bunseki Kagaku*, 65, 465-470. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.65.465>
21. Ivanyca, L.A., Klymkyna, A.Ju., Chmylenko, T.S., & Chmylenko F.A. (2016). Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymer flocculants in plant materials. *Vìsник Dnìpropetrovs'kogo unìversitetu. Seriâ hìmiâ*, 24(1), 27–35. <https://doi.org/10.15421/081605>
22. Marchenko, Z., Bal'tsezhak, M. (2007). *Methods of spectrophotometry in UV and visual regions in Inorganic Analysis*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii. (in Russian).

23. Selivanova, T., Vishnikin, A., & Tsiganok, L. (2020). Visual test determination of trace amounts of germanium in the form of an ionic associate of 12-molybdo-germanate with astrafoxin. *E3S Web of Conferences* 166, 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601013>
24. Chyvyreva, N.A., Stojanova, Y.V., Antonovych, V.P., Zynchenko, V.F., & Chuhryj, Ju. P. (2018). Detection and determination of chemical forms of germanium in objects of various natures. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 23(4), 6-22. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147811](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147811)
25. Barbalat, D.A., Chebotarev, A.N., & Snigur, D.V. (2020). Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 90(4), 597 - 601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
26. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Марійчук, Р.Т., Снігур, Д.В. (2023). Комплексоутворення Ge(IV) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його аналітичне застосування. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489>
27. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Снігур, Д.В. (2022). Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію. «Сучасні проблеми хімії»: матеріали XXIII міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. (м. Київ, 2022 р.). Київ, С. 34.
28. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Снігур, Д.В. (2022). Спектрофотометричне визначення Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – 2022: Збірник наукових праць. Житомир, С. 11.
29. Жуковецька, О., Снігур, Д., Гузенко, О. (2023). Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне застосування. XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, 29–31 травня, А10.

РОЗДІЛ 5

ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНИХ ІНІЦІАТОРІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ МІЦЕЛЯРНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ В ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В рамках концепції зеленої аналітичної хімії [1, 2] розвиток рідинної екстракції направлено на пошук нових екологічно привабливих екстрагентів і 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 багатокomпонентних, а розширення 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 і 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 лише 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°C, 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. Проблемам фізико-хімічної (ультразвукової та мікрохвильової) інтенсифікації міцелярної екстракції присвячено чималу кількість робіт, в тому числі й оглядових, а приклади використання хімічного ініціювання міцелярної екстракції є поодинокими. Наприклад, описано ініціювання міцелярної екстракції у 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 компактної міцелярної фази та простоту виконання. Проте вказані системи характеризуються вузькими інтервалами рН роботи, які можуть бути пов'язані із силовими показниками (pK_a) відповідних карбонових кислот.

Отже, подальші дослідження були присвячені пошуку нових ініціаторів міцелярної екстракції для розширення робочих інтервалів рН використання, вивчення їх кислотно-основних властивостей та обґрунтування можливості їх аналітичного використання.

5.1. 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 X-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 X-100 (рис. 5.1).

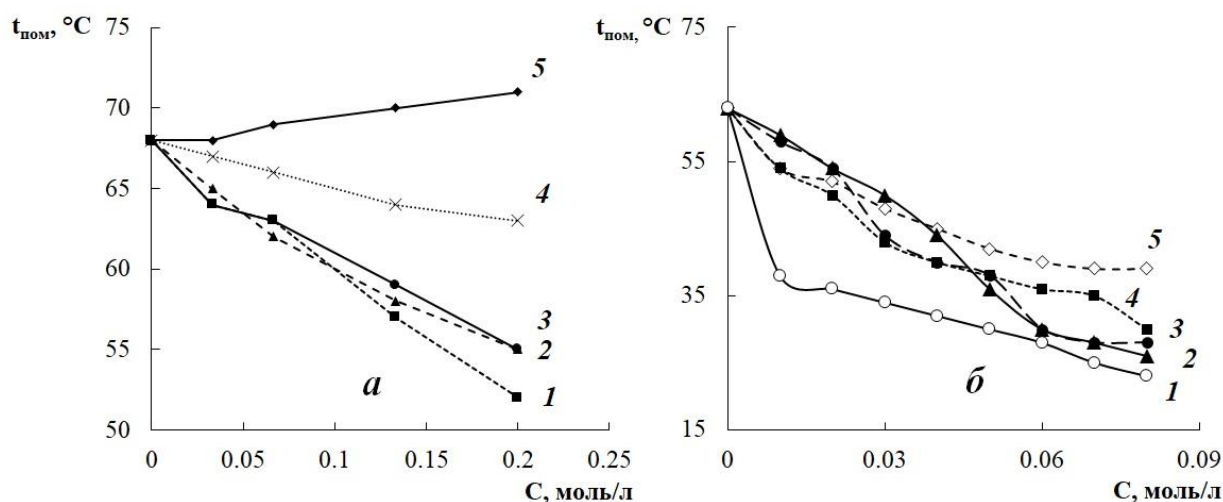


Рис. 5.1. Вплив на температуру помутніння 1 об.% водних розчинів Тритону X-100: а) неорганічних електролітів (1 – натрій сульфат, 2 – літій сульфат, 3 – амоній сульфат, 4 – натрій хлорид, 5 – калій йодид); б) органічних речовин (1 – натрій саліцилат, 2 – бензойна кислота, 3 – бурштинова кислота, 4 – саліцилова кислота, 5 – аскорбінова кислота).

Аналіз даних, наведених на рис. 5.1а, вказує на те, що уведення 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 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. 5.1б випливає, що введення в досліджувані системи органічних речовин, зокрема, карбонових кислот та їх солей сприяє зниженню температури помутніння розчину Тритону Х-100, а найбільш істотний вплив мають бензойна кислота та 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 нейногенних 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.

5.2. Кислотно-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 Х-100 у системі. Оскільки для міцелярної екстракції застосовують розчини Тритону Х-100, в яких концентрація нейногенної ПАВ перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, кислотно-основні властивості ароматичних карбонових кислот досліджували при вмісті нейногенної ПАВ 0-10 об.%. Типові криві потенціометричного титрування та залежності величин pK_a від вмісту Тритону Х-100 у хімічній системі наведено на рис. 5.2.

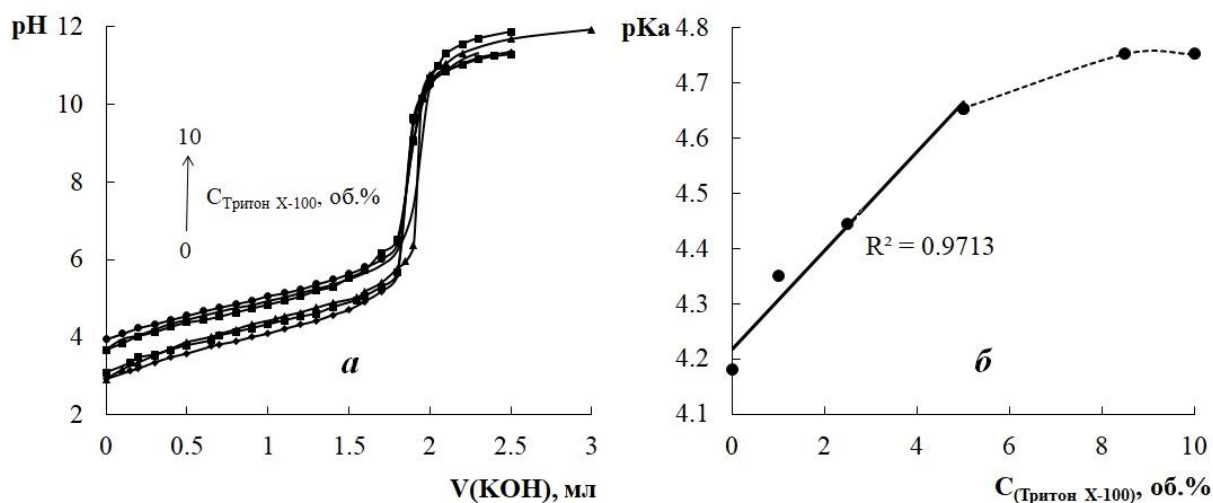


Рис. 5.2. Криві потенціометричного титрування 0,01М розчину бензойної кислоти 0,01М розчином КОН (а) та зміна величин pK_a залежно від концентрації Тритону Х-100 (б).

Збільшення вмісту нейногенної ПАВ призводить до послаблення кислотних властивостей бензойної кислоти. Величина pK_a лінійно збільшується до вмісту нейногенної ПАВ 5 об.% та 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 5.1.

Таблиця 5.1

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

СтХ-100, %	Бензойна кислота	о-Толуїлова кислота	м-Толуїлова кислота	п-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	$4,75 \pm 0,04$	$4,85 \pm 0,04$	$5,35 \pm 0,05$	$5,51 \pm 0,03$
СтХ-100, %	2,4-дигідроксибензойна кислота	п-Хлорбензойна кислота	о-Нітробензойна кислота	Саліцилова 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	$4,65 \pm 0,03$	$4,53 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,04$	$3,67 \pm 0,04$

З наведених в таблиці 5.1 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].

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. 5.3 наведено результати на прикладі бензойної кислоти.

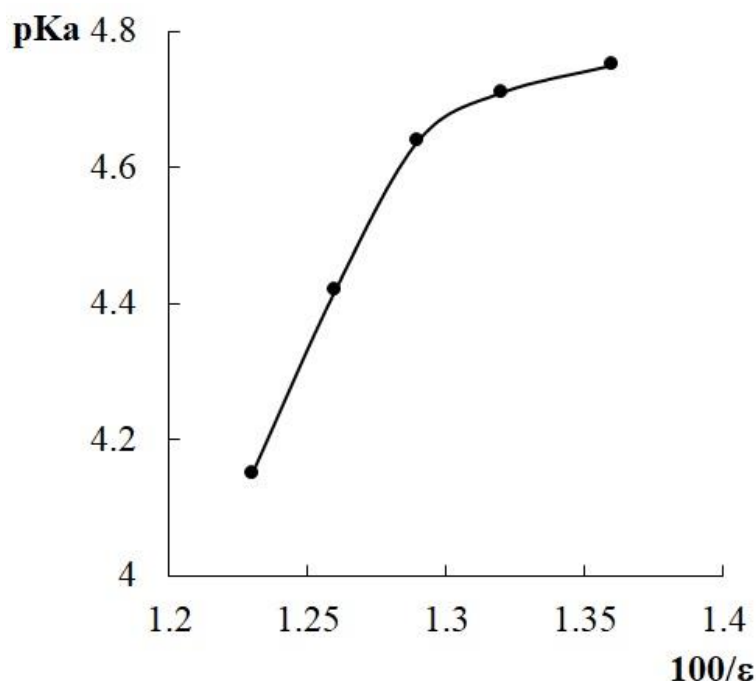


Рис. 5.3. Залежність pK_a бензойної кислоти від оберненої величини діелектричної проникності у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100.

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. 5.2б) та оберненої діелектричної проникності середовища (рис. 5.3) виходять на плато.

5.3. Вибір ініціатору міцелярної екстракції

Міцелярна екстракція фазами неіоногенних поверхнево-активних речовин є одним зручним методом розділення і концентрації мікрокомпонентів [31–35]. Розшарування таких організованих систем відбувається при нагріванні розчинів до точки помутніння внаслідок руйнування водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга неіоногенних поверхнево-активних речовин і молекул води. В результаті утворюються дві фази: міцелярна фаза, яка власне і застосовується для аналітичного концентрування, і розчин відповідної неіоногенної ПАВ із концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення [34]. Міцелярна екстракція характеризується високими абсолютними коефіцієнтами концентрування і застосовується для концентрування і розділення іонів металів, органічних токсикантів, розділення і концентрування біологічних і фармацевтичних субстратів [31–35]. Однак точки помутніння розчинів, які зазвичай використовуються поверхнево-активними речовинами, досить значні, що обмежує можливості методу [33, 35]. Наприклад, при високих температурах катіони металів піддаються гідролізу, а біологічні об'єкти, як правило, руйнуються або денатуруються [36, 37]. Для розширення спектру потенційних субстратів в міцелярно-екстракційну систему вводять гідротропні добавки, що стимулюють утворення міцелярних фаз [36–39].

Одним з найчастіше використовуваних гідротропів є фенол [36-38]. Показано, що зменшення температури помутніння у розчинах оксиетильованих нейногенних ПАР відбувається за рахунок конкурентного утворення водневих зв'язків між протоном ОН-групи фенолу та киснем поліоксиетиленового ланцюга нейногенних ПАР. Однак обмежені можливості традиційних гідротропів щодо раціональної зміни параметрів фазоутворення в розчинах нейногенних ПАР обумовлюють необхідність пошуку нових, більш ефективних модифікаторів [39, 40].

Оптимальний ініціатор повинен бути ефективним у зниженні температури помутніння, мати достатню розчинність у воді, низьку токсичність і летючість, а по можливості і здатність до комплексоутворення, що дозволяє використовувати їх також як ліганди для концентрування іонів металів. Аналіз літературних даних показав відсутність раціональних підходів та рекомендацій щодо вибору таких реагентів.

Цілеспрямований вибір ініціатору для міцелярної екстракції є достатньо складною задачею, проте дещо спростити її дозволяють дані щодо їх кислотно-основних властивостей в 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 становить 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) [41-43].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Методом потенціометричного титрування досліджені кислотно-основні властивості та визначені константи іонізації ініціаторів міцелярної екстракції: бензойної, 4-хлорбензойної, 3-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *o*-, *m*-, *p*-толуїлових та саліцилової кислот в міцелярних розчинах Тритону X-100 при різних концентраціях нейногенної поверхнево-активної речовини у системі.
2. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних ароматичних карбонових кислот впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Зазначено, що залежності величини pK_a ароматичних карбонових кислот від оберненої діелектричної проникності мають дві практично лінійні ділянки та свідчать про те, що зміна співвідношення компонентів організованого середовища і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності міцелярного розчину призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних сполук.
3. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури, а основними параметрами, які потрібно брати до уваги, є оптимальне рН утворення аналітичної форми, котре має потрапляти в інтервал рН буферної дії системи «ароматична карбонова кислота - її сіль». Для аналітичних форм, які утворюються в достатньо кислому середовищі (рН утворення яких ≤ 2) природа ініціатору на основі солей ароматичних карбонових кислот втрачає виняткову роль, а до уваги потрібно брати доступність та зручність у роботі (солі бензойної та саліцилової кислот).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gałuszka, A., Migaszewski, Z. M., & Namieśnik, J. (2013). The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 50, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. Armenta, S., Garrigues, S., Esteve-Turrillas, F. A., & De La Guardia, M. (2019). Green extraction techniques in green analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
3. Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 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. B., Viñas, P., Hagarová, I., & Andruch, V. (2019). Liquid-phase microextraction: update May 2016 to December 2018. *Applied Spectroscopy Reviews*, 55(4), 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
5. Campillo, N., Viñas, P., Šandrejová, J., & Andruch, V. (2016). Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(4), 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
6. Bazel', Y., Rečlo, M., & Chubirka, Y. (2020). Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchemical Journal*, 157, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
7. Samaddar, P., & Sen, K. (2014). Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
8. Pytlakowska K., Pytlakowska, K., Kozik, V., & Dabioch, M. (2013). Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta*, 110, 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>

9. Bezerra, M. A., Arruda, M. a. Z., & Ferreira, S. L. C. (2005). Cloud point extraction as a procedure of separation and Pre-Concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4), 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
10. Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2011). Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Mikrochimica Acta*, 177(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
11. Kushchevskaya, N. F., Gorbachevskii, A. N., Doroshchuk, V. A., & Kulichenko, S. A. (2008). Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 30(5), 296–308. <https://doi.org/10.3103/s1063455x08050068>
12. Mortada, W. I. (2020). Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
13. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
14. Altunay, N., Gürkan, R., & Orhan, U. (2015). 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 Additives & Contaminants: Part A*, 32(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
15. Simitchiev, K., Stefanova, V., Kmetov, V., Andreev, G. A., Kovachev, N., & Canals, A. (2008). Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(5), 717. <https://doi.org/10.1039/b715133k>

16. Sato, N., Mori, M., & Itabashi, H. (2013). 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*, 117, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
17. Xia, Q., Yang, Y., & Liu, M. (2013). Vortex-Assisted Acid-Induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples. *Spectroscopy Letters*, 47(3), 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
18. Дорошук В.А., Гонга Н.А., Куличенко С.А. (2008). Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100. *Украинский химический журнал*, 74(7), 41–46. <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/15437>
19. Snigur, D., Chebotarev, A., Dubovyiy, V., Barbalat, D., & Bevziuk, K. (2018). Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal*, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
20. Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A., Synievyd, A., & Bevziuk, K. (2020). A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
21. Альберт, А., Сергент, Е. (1964) Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, – 178 с.
22. Куличенко, С.А., Федорчук, О.И., Дорошук, В.А. (2008). Влияние природы, структуры и гидрофобности индуцирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100. *Доповіді НАН України*, 8, 131–138. <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/5809>

23. Chebotarev, A. N., Snigur, D.V., Bevziuk, K. V., & Chernyi, O. S. (2012). The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media. *Вісник Одеського Національного Університету*. 17(3), 29–36.
24. Chebotarev, A. N., Rakhlytskaya, E. M., Chumak, N. V., & Snigur, D. (2018). The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions. *Вісник Одеського Національного Університету*, 23(3(67)), 80–85. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865)
25. Chebotarev, A. N., Rakhlytskaya, E. M., Snigur, D., Scherbakova, T. M., Bevziuk, K., & Snihur, K. V. (2020). Ionization of some nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone media. *Вісник Одеського Національного Університету*, 25(2(74)), 97–102. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
26. Hansen, C.M. (2007). *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 521.
27. Asami, K. (2007). Dielectric properties of water in Triton X-100 (nonionic detergent)–water mixtures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(37), 376102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376102>
28. Gerakis, A. M., Koupparis, M. A., & Efstathiou, C. (1993). Micellar acid–base potentiometric titrations of weak acidic and/or insoluble drugs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 11(1), 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., & Van Waes, C. (1980). Ionization of aqueous toluic acids: Conductance and thermodynamics. *Journal of Solution Chemistry*, 9(2), 109–128. <https://doi.org/10.1007/bf00644483>
30. Мчедлов-Петросян, Н.О. (2004). Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 326

31. Штыков, С. Н. (2002). Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение. Журн. аналит. химии, 57(10), 1018–1028.
32. Куліченко, С. А., Дорощук, В. О. (2002). Фазове розшарування у водних розчинах неіонної ПАР ОП – 10 при температурі помутніння. Вісн. Київ. ун-ту. Хімія, 38, 20–24.
33. Абрамзон, А. А., Зайченко, Л. П., Файнгольд, С. И. (1988). Поверхностно-активные вещества. Ленинград: Химия, 200.
34. Шенфельд, Н. (1982). Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Москва: Химия, 752.
35. Штыков, С. Н. (2000). Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития. Журн. аналит. химии, 55(7), 679–686.
36. Donbrow, M., Azaz, E. (1976). Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols and benzoic acid. J. Colloid Interface Sci, 57(1), 20–27.
37. Wang, Zh., Zhao, F., Li, D. (2003). Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 216, 207–214.
38. Sabate, J., Pujola, M., Centelles, E. et al. (1999). Determination of equilibrium distribution constants of phenol between surfactant micelles and water using ultrafiltering centrifuge tubes. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 150, 229–245.
39. Беширова, О., Дорощук, В., Куліченко, С. (2006). Кислотнo-індукована міцелярна екстракція як новий високоефективний метод концентрування мікродомішок. Вісн. Київ. ун-ту. Хімія, 43, 40.
40. Куличенко, С. А., Дорощук, В. А., Федорчук, О. И. (2007). Фазообразование в растворах полиоксиэтилированных неионных ПАВ в присутствии фенола. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 50(11), 99–103.

41. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Снігур, Д.В. (2022). Іонізація ароматичних карбонових кислот у водних розчинах нейоногенних пар. II інтернет-конференція «Перспективи хімії в сучасному світі»: Збірник матеріалів конференції. Житомир, С. 53.
42. Жуковецька, О.М., Тодорова, Ю.С., Чеботарьов, О.М., Гузенко, О.М., Снігур Д.В. (2020). Визначення констант йонізації деяких ароматичних карбонових кислот в організованих середовищах НПАР. Тези доповідей VII наукового семінару студентів, аспірантів і молодих учених. Львів. 15-16 жовтня, С.16
43. Жуковецька, О.М., Гузенко, О.М., Снігур, Д.В. (2023). Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. Вісник ОНУ. Хімія. 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)

РОЗДІЛ 6

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ Ge(IV) З ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛЮ ТА ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Застосування СРЕ для подальшого аналітичного визначення різноманітних аналітів привертає все більше уваги протягом останніх років. Здатність розшаровуватися на дві рідкі фази мають водні розчини ПАР усіх типів, проте найбільш часто застосовується СРЕ фазами поліоксietiлованих нейоногенних ПАР. Відповідна хімічна система існує як псевдооднорідний міцелярний розчин при низьких температурах, але при нагріванні вище «точки помутніння» стає каламутним і розшаровується на дві фази: одна з них, збагачена ПАР (міцелярна фаза), а інша – водна фаза. Аналіт, присутній в системі, мігрує в міцелі і концентрується в міцелярній фазі. Типові нейоногенні ПАР на основі оксиду етилену розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків між атомами оксигену поліоксиетиленового ланцюга і молекулами води. Водні розчини оксietiльованих нейоногенних ПАР при нагріванні до деякої критичної температури зазнають оборотній фазовий перехід, котрий визначається як «точка помутніння», і спостерігається при 40-80 °С залежно від природи ПАР. В цілому, водорозчинність нейоногенних ПАР пов'язана з гідрофільно-ліпофільним балансом та обумовлена гідратацією оксietiленового ланцюга. Нагрівання розчину, що містить нейоногенну ПАР призводить до руйнування водневих зв'язків між оксигеновими атомами ланцюга ПАР, і молекулами води. Дегідратація оксietiленових ланцюгів нейоногенної ПАР поблизу точки помутніння спричинює агрегацію міцел. При температурі вище «точки помутніння» спостерігається розшарування фаз та відбувається виділення збагаченої ПАР фази. Міцелярна фаза солубілізує мікрокомпоненти аналізованої системи та вилучає їх з водного розчину. Можливість розділення

фаз обумовлена відмінністю у густині міцелярної та водної фаз. Охолодження одержаного розчину та центрифугування сприяє утворенню більш в'язкої міцелярної фази, яку легше відокремити від водної фази.

Для посилення ефекту розшарування в СРЕ пропонуються також інші фізичні методи, такі як ультразвукове або мікрохвильове опромінення. На відміну від температурного ініціювання, при якому виділення міцелярної фази починається через 15-60 хвилин, ультразвукове опромінення дозволяє скоротити час виділення міцелярної фази до 5-30 хвилин (при температурах 30-70°C). А при мікрохвильовому опроміненні потужністю 300-600 Вт розшарування починається через 5-10 хвилин.

Внаслідок своєї амфифільності міцелярна фаза нейоногенної ПАР здатна вилучати гідрофільні і гідрофобні субстрати. Перспективність СРЕ обумовлена можливістю досягати високого ступеня вилучення ($R = 80-99\%$). СРЕ має низьку вартість, простоту і легко поєднується зі спектрофотометрією та атомно-абсорбційною спектроскопією. Це екологічно чиста аналітична техніка, яка використовує неіонні поверхнево-активні речовини замість токсичних органічних розчинників і, таким чином, відповідає принципам «зеленої хімії».

Іони металів вилучаються у міцелярну фазу у формі комплексних сполук з органічними лігандами. Отже, при раціональному виборі органічного аналітичного реагенту і нейоногенної ПАР для СРЕ, можливе універсальне і ефективне вилучення мікродомішок органічних і неорганічних речовин, зокрема іонів металів.

Даний розділ дисертаційної роботи присвячено висвітленню нових комбінованих спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення слідових кількостей Германію(IV) після його низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.

6.1. Спектрофотометричне визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування з ДФДОХ

Вивчені спектри світлопоглинання міцелярних екстрактів комплексу Ge(IV) з ДФДОХ. В цілому, спектри світлопоглинання міцелярних екстрактів подібні до спектрів поглинання водних розчинів відповідного комплексу. Для підвищення чутливості та досягнення максимальної ефективності методу RT-SPE досліджено вплив кислотності середовища, вмісту поверхнево-активної речовини Тритон X-100, концентрації ініціатору низькотемпературної міцелярної екстракції - бензоату амонію та кількості реагенту ДФДОХ (рис. 6.1).

Оскільки наявність поверхнево-активних речовин може суттєво впливати на оптимальну кислотність комплексоутворення, було перевірено вплив рН в умовах низькотемпературної хімічно-ініційованої міцелярної екстракції. Як видно з рис. 6.1а, максимальне поглинання спостерігається при рН 1. Відзначимо, що в присутності Тритону X-100 взаємодія Ge(IV) з реагентом ДФДОХ зміщується в більш кислу область, що, ймовірно, пов'язано зі зміною кислотно-основних характеристик взаємодіючих компонентів. Як видно з рис. 6.1б, світлопоглинання досягає максимуму при вмісті в системі 0,9 об. % Тритону X-100. Очевидно, що зниження світлопоглинання при збільшенні концентрації Тритону X-100 пов'язане зі збільшенням об'єму міцелярної фази, а отже, призводить до зменшення концентрації забарвленого комплексу. Аналогічно було визначено необхідну кількість бензоату амонію для ініціації міцелярної екстракції за кімнатної температури (рис. 6.1в). Таким чином, за відсутності бензоату амонію міцелярна фаза Тритону X-100 не утворюється при кімнатній температурі. Зазначимо, що уведення в систему лише бензоату амонію також не призводить до утворення міцелярної фази, що чітко відрізняє даний метод від відомих модифікацій міцелярної екстракції, зокрема міцелярної екстракції з висолюванням (вицукровуванням),

ультразвукової міцелярної екстракції тощо. На нашу думку, ініціюючу дію виконує бензойна кислота, яка утворюється *in situ* в досліджуваній хімічній системі під впливом сильної мінеральної кислоти. Утворення в системі бензойної кислоти перешкоджає утворенню водневих зв'язків між молекулами води і поверхнево-активною речовиною Тритон X-100, що призводить до дегідратації міцел, знижує їх розчинність, і, як наслідок, призводить до швидкого утворення міцелярної фази при кімнатній температурі.

Як видно з рис. 6.1в, без введення бензоату амонію утворення міцелярної фази не відбувається, і для досягнення максимального ефекту необхідно вводити в систему 0,12 моль/л солі. Для повного зв'язування Ge(IV) в забарвлений комплекс необхідно ввести в систему $(1,8-2) \cdot 10^{-5}$ моль/л реагентуДФДОХ (рис. 6.1г).

Вивчено вплив органічних розчинників (ацетонітрилу, тетрагідрофурану, метанолу, диметилформаміду, 2-пропанолу та диметилсульфоксиду) на розведення в'язкої міцелярної фази та її світлопоглинання. Найбільш прийнятним є використання 2 мл ацетонітрилу, оскільки досягається максимальне значення аналітичного сигналу.

Таким чином, оптимальними умовами низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування Ge (IV) за допомогою RT-CPE були: рН=1; 1% (об/об) Тритон X-100; 0,12 моль/л бензоату амонію для ініціації утворення фази, багаті поверхнево-активною речовиною; $(1,8-2) \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФДОХ для зв'язування Ge(IV) у забарвлений комплекс і розбавлення багаті поверхнево-активною парою фази 2 мл ацетонітрилу.

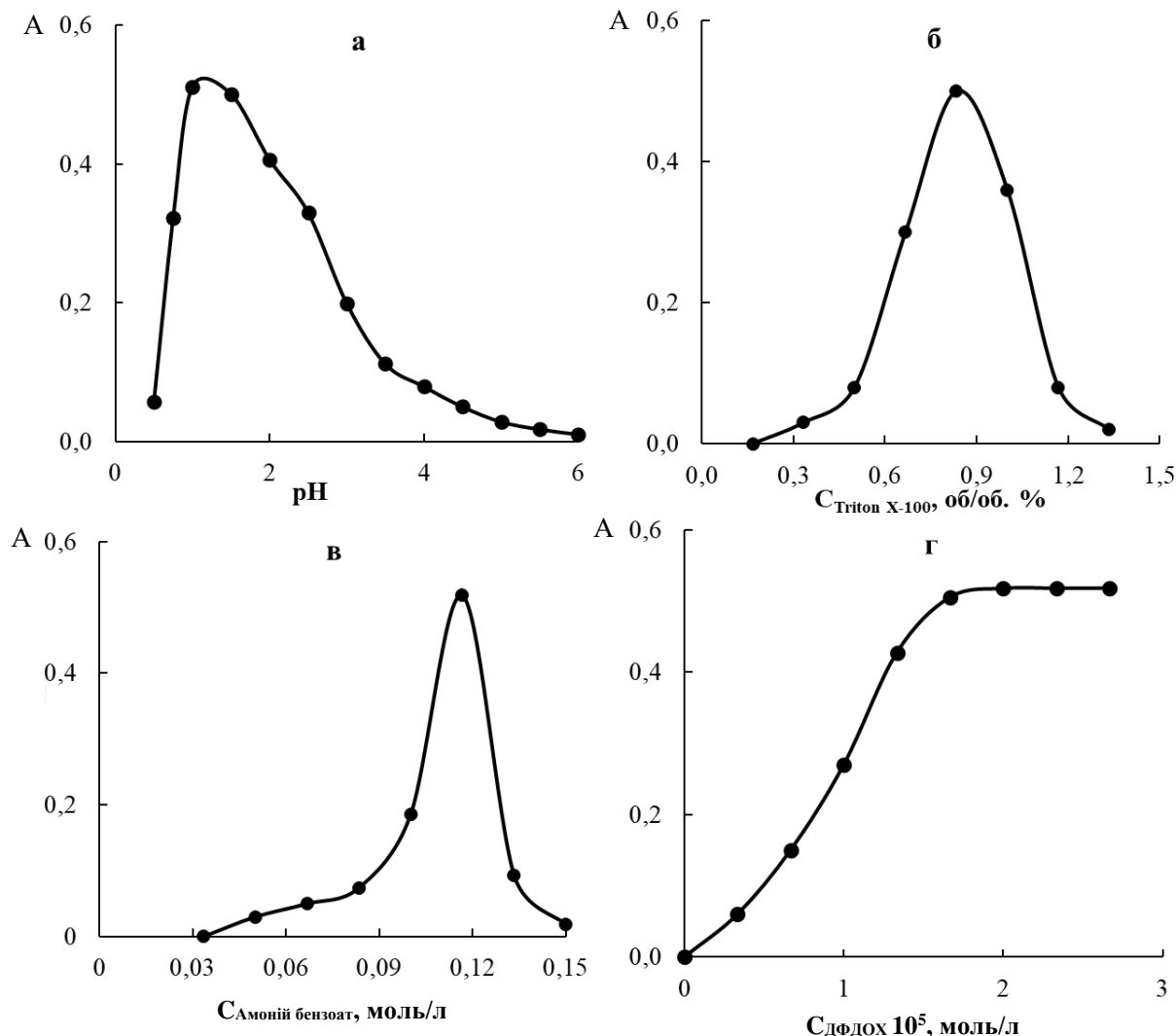


Рис. 6.1. Вплив параметрів на міцелярну екстракцію 200 мкг/л Ge (IV): а) рН; б) концентрація тритона X-100; в) концентрація бензоату амонію; г) концентрація ДФДОХ; $l = 1$ см, $\lambda = 505$ нм.

Аналітичне застосування комплексу Ge(IV) з ДФДОХ

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 ДФДОХ в наступних молярних співвідношеннях: 1:1200 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-) 1:700 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}) 1:400 (Zn^{2+} , Al^{3+}) 1:100 (Ni^{2+} ,

Co²⁺). Визначенню заважають Fe²⁺, Fe³⁺ і Cr³⁺, які можуть бути замасковані фторидом натрію, винною кислотою або попередньо видалені зі зразка.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік (рис. 6.2) для спектрофотометричного визначення Ge(IV) після його попереднього концентрування RT-CPE у комплексі з ДФДОХ. Аналітичні характеристики розробленої методики узагальнені в табл. 6.1.

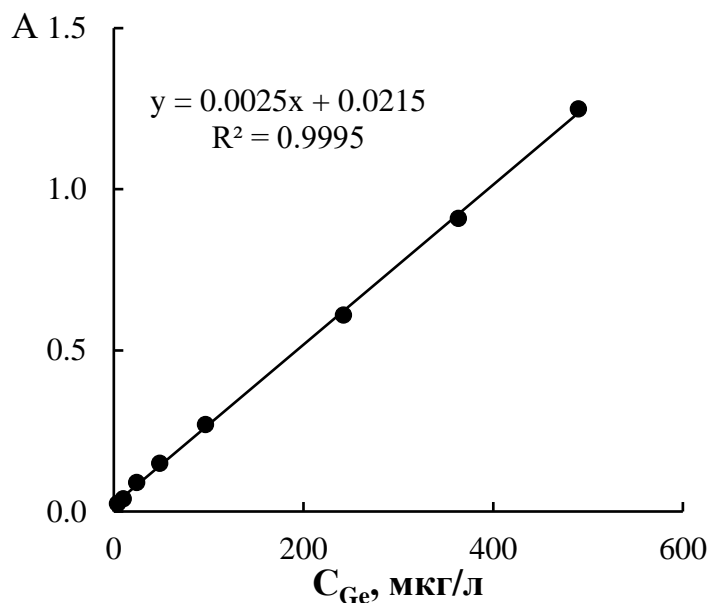


Рис. 6.2. . Градувальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) з ДФДОХ після RT-CPE; рН=1; 1% (об/об) Тритону X-100; C_{бензоат} = 0,12 моль/л; C_{ДФДОХ} = 2·10⁻⁵ моль/л ДФДОХ l = 1 см, λ = 505 нм.

Правильність та відтворюваність розробленої методики перевіряли за допомогою визначення Ge(IV) спектрофотометричним методом після його попереднього RT-CPE концентрування при двох рівнях концентрації (50 і 200 мкг/л). Відносні стандартні відхилення (**RSD**) та коефіцієнт повернення (**R**) були в діапазоні 4,2–4,8% та 97,7–105,4% відповідно.

Таблиця 6.1.

Аналітична характеристика розробленого методу

Рівняння регресії	$A = 0,0025 C_{\text{Ge(IV)}} + 0,0215$
R^2	0,9995
Лінійність, мкг/л	4–490
Межа виявлення, LOD ($3\sigma_b/b$), мкг/л	1,2
Межа визначення, LOQ ($10\sigma_b/b$), мкг/л	4,0

Запропонована процедура RT-CPE для попереднього концентрування Ge (IV) з подальшим спектрофотометричним детектуванням була застосована для аналізу зразків овочей та гірських порід. Отримані результати узагальнені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2.

Результати визначення Ge (IV) (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Запропонований метод			ICP-OES		
	Введено	Знайдено (RSD, %)	R, %	Сертифікований вміст	Знайдено (RSD, %)	R, %
Часник*	-	4,1±0,2 (4,6)	-	-	4,2±0,2 (4,5)	-
	10 мкг	14,5±0,7 (4,8)	104	10 мкг	14,4±0,8 (5,1)	102
Силікатна порода (СТ-1А)**	-	1,55±0,08 (4,9)	-	-	1,51±0,09 (5,9)	-

* Концентрація вказана в мкг/г

** Концентрація вказана в ppm. Сертифікований вміст Ge(IV) становить 1,6 ppm.

Дані, наведені в табл. 6.2, свідчать, що запропонований метод спектрофотометричного кількісного визначення Ge(IV) після RT-CPE у хімічно індуквану міцелярну фазу Тритону X-100 характеризується RSD не

більше 4,9%, а його правильність підтверджена методом ICP-OES та шляхом аналізу стандартного зразка.

Порівняння запропонованого методу з альтернативними методами виявлення Ge(IV) представлено в табл. 6.3. Розроблений метод не поступається за чутливістю аналогам [33–36]. На відміну від відомої процедури SPE, яка включає процедури при кімнатній температурі або SPE при більш низьких температурах помутніння, які потребують інкубаційного періоду 10-60 хвилин для формування міцелярної фази, в процедурі RT-SPE, запропонованій в даному дослідженні, формування міцелярної фази відбувається відразу після її ініціювання за допомогою бензойної кислоти. На відміну від методів LLE, запропонований метод не потребує великої кількості токсичних розчинників. Запропонована методика є простою, чутливою та екологічною і відповідає принципам «Зеленої хімії».

Таблиця 6.3

Порівняння розробленого методу з деякими відомими методами визначення Ge(IV)

Реагент	Метод концентрування	Метод визначення	Лінійність	LOD/LOQ, мкг/л	Літ.
QN	SPE	HGAAS	10-30 мкг /л	0,59 / -	[33]
PF	LLE	UV/Vis	до 1,8 мг /л	- / -	[34]
RB	LLE	UV/Vis	0,05-2,00 /л	3 / -	[35]
ВТНPhA BD	SPE	UV/Vis	1,2-18,2 мкг/л	0,9 / -	[36]
ДФДОХ	RT-SPE	UV/Vis	4-490 мкг /л	1,2 / 4	Дана робота

QN – Кверцетин; PF – Фенілфторон; RB – Родамін В; ВТНPhABD – Біс(2,3,4-тригідроксифенілазо)бензидин;

6.2. Міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) після його з МФДОХ та ДМДОХ

Аналогічно були оптимізовані умови міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) з МФДОХ. Досліджено спектри поглинання комплексу Ge(IV) з МФДОХ (рис. 6.3).

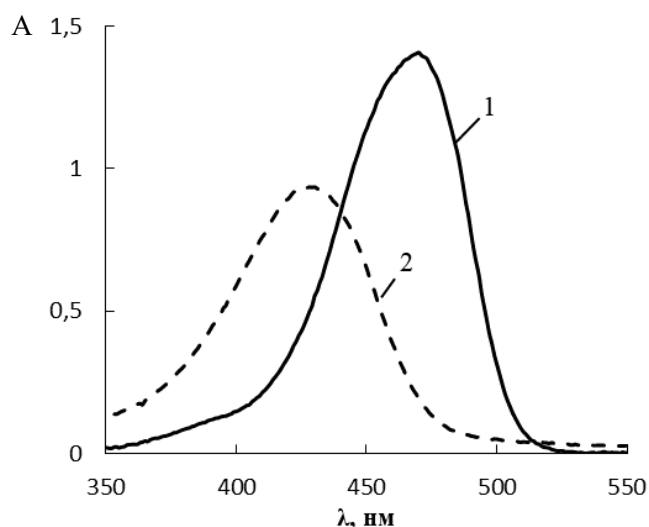


Рис. 6.3. Спектр поглинання комплексу Ge (IV) з МФДОХ (1) та МФДОХ (2);

Як можна побачити, при утворенні комплексу спостерігається батохромний зсув на 40нм до 470 нм.

Як видно з рис. 6.4 при заміні хелатуючого агента на МФДОХ зберігаються оптимальні умови утворення міцелярної фази Тритону Х-100, а оптимальна рН становить 1,5. Незначну зміну в оптимальних умовах можна пояснити схожою природою барвників ДФДОХ та МФДОХ.

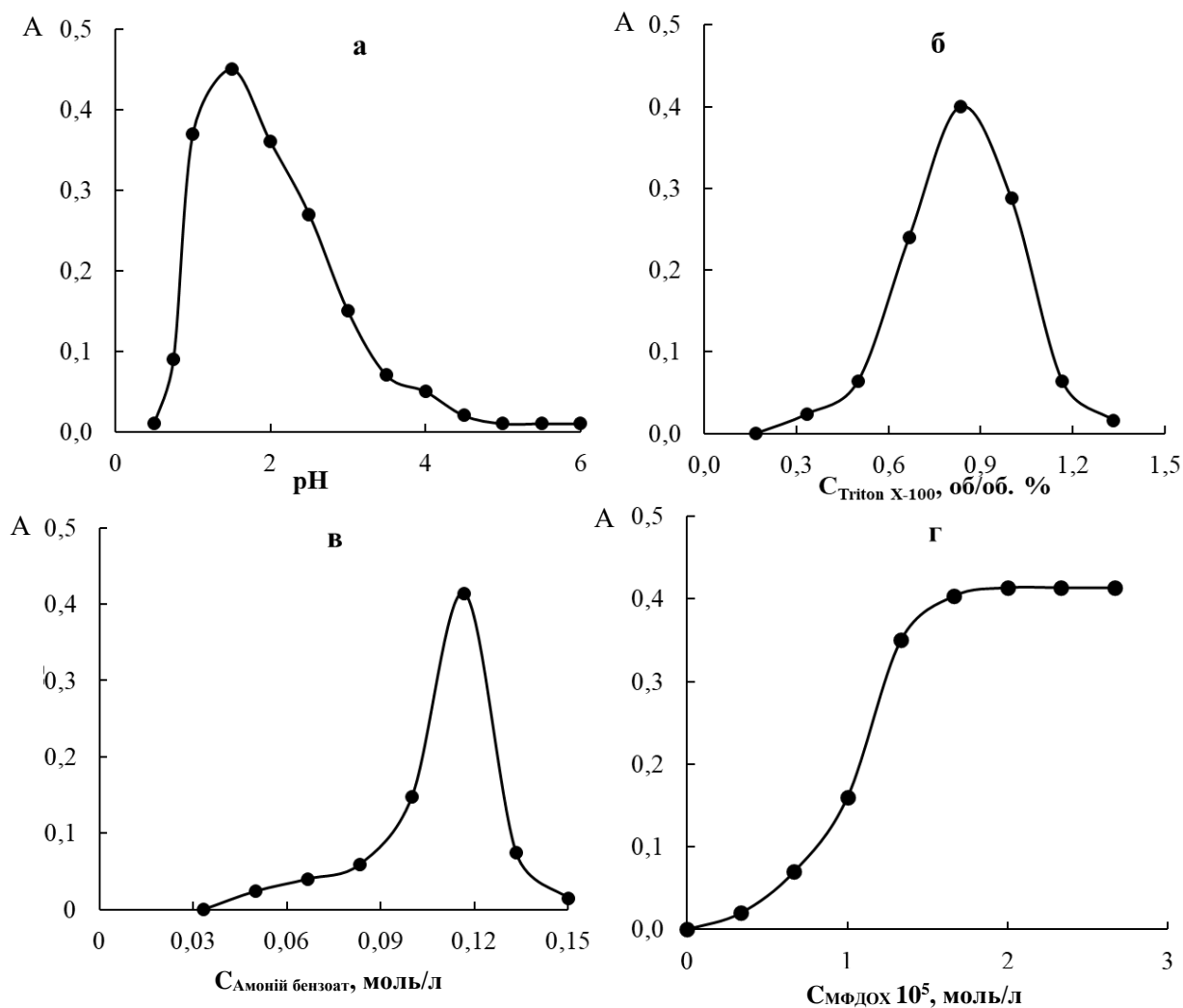


Рисунок 6.4. Вплив параметрів на RT-CPE 200 мкг/л Ge (IV): а) рН; б) концентрація тритона X-100; в) концентрація бензоату амонію; г) концентрація МФДОХ; $l = 1$ см, $\lambda = 470$ нм.

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 в таких молярних співвідношеннях: 1:1200 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-) 1:700 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}) 1:400 (Zn^{2+} , Al^{3+}) 1:100 (Ni^{2+} , Co^{2+}). Визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} і Cr^{3+} , які можуть бути замасковані фторидом натрію або попередньо видалені зі зразка.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік (рис. 6.5) для спектрофотометричного визначення Ge (IV) після його попереднього концентрування RT-CPE у комплексі з МФДОХ. Аналітичні характеристики розробленої методики узагальнені в табл. 6.4.

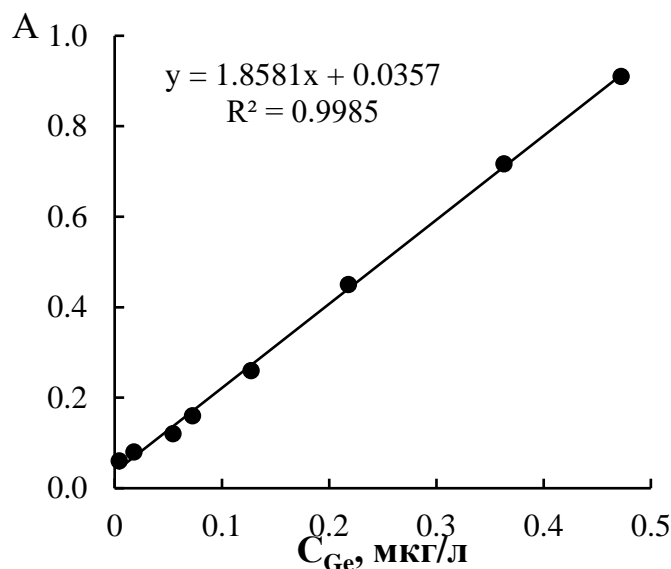


Рис. 6.5. Градуировальний графік для спектрофотометричного визначення Ge(IV) з МФДОХ після RT-CPE: рН=1,5; 1% (об/об) Тритону X-100; $C_{бензоат} = 0,12$ моль/л; $C_{МФДОХ} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФДОХ $l = 1$ см, $\lambda = 470$ нм.

Таблиця 6.4.

Аналітична характеристика розробленого методу

Рівняння регресії	$A = 1,8581 C_{Ge(IV)} + 0,0357$
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

Потрібно зазначити, що комплекс Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилієм (ДМДОХ) придатний до розробки відповідної комбінованої методики, проте за своїми аналітичними характеристиками (табл. 6.5) поступається розглянутим.

Таблиця 6.5.

Аналітична характеристика розробленого методу

Рівняння регресії	$A = 1,5575 C_{\text{Ge(IV)}} - 0,0007$
R^2	0,9925
Лінійність, мкг /л	14,52-363
Межа виявлення, LOD ($3\sigma_b/b$), мкг /л	4,36
Межа визначення, LOQ ($10\sigma_b/b$), мкг /л	14,52

6.3. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування з ДФДОХ

Германій – хімічний елемент головної підгрупи 14 групи 4 періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, атомний номер 32, твердий метал сіро-білого кольору із металевим блиском. У неорганічних сполуках виявляє ступені окиснення +2 та +4, а також може існувати у вигляді металоорганічних сполук різної будови. Германій та його сполуки широко застосовуються у волоконній та тепловізійній оптиці, виробництві каталізаторів та електроніці. Біологічна активність сполук Германію сприяє їх застосуванню у створенні нових лікарських засобів [1]. Своєю чергою це спонукає й до розвитку аналітичної хімії Германію. Серед методів визначення Ge(IV) необхідно відзначити мас-спектроскопію з індуктивно-зв'язаною плазмою [2, 3], атомно-абсорбційну спектроскопію з електротермічною атомізацією та гідридною генерацією [4-8], методи рентгенівської флуоресценції [9, 10], а також вольтамперометрію [11]. Особливе місце серед методів визначення Ge(IV) посідає спектрофотометрія [12]. Необхідно відзначити, що разом із простотою та чутливістю реакції утворення триоксифлуоронатів [13-15], комплексів з о-гідроксиазосполуками [12], іонних асоціатів з катіонними барвниками або гетерополікислот [12, 16] не

відрізняються селективністю, що суттєво обмежує можливості спектрофотометрії.

З одного боку, проблему селективності визначення Ge(IV) можна вирішити із застосуванням атомно-абсорбційної спектроскопії, а досягти підвищення чутливості – за рахунок його попереднього концентрування. Серед методів концентрування слідових кількостей особливе місце посідають екстракційні, зокрема міцелярна екстракція [17]. Умовою екстракційного вилучення іонів металів є їх попереднє зв'язування у гідрофобні комплекси. В наших попередніх дослідженнях детально вивчено особливості синтезу, фізико-хімічні характеристики похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх взаємодії з Ge(IV) у розчинах [18-20].

Умови міцелярної екстракції Ge (IV) з ДФДОХ

Як було встановлено нами раніше, Ge(IV) утворює із ДФДОХ у кислому середовищі при рН 1,5 комплекс складу 1:2 [20]. На ефективність міцелярно-екстракційного концентрування суттєво впливає кислотність середовища, концентрація Тритону X-100, ініціатору утворення міцелярної фази та хелатуючого реагенту. Нами досліджено вплив перелічених факторів на величину інтегральної абсорбційності атомів Ge (рис. 6.6).

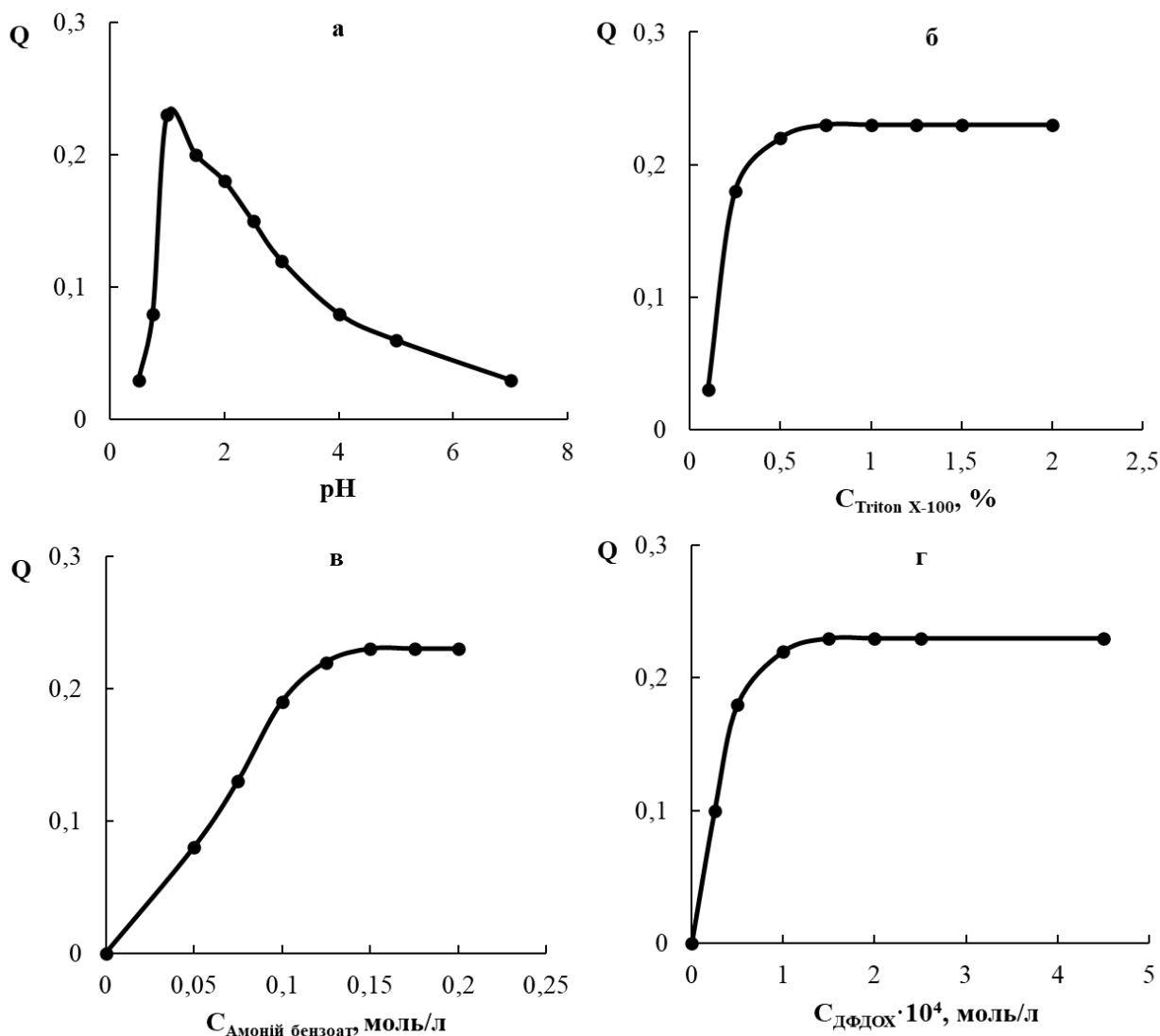


Рис. 6.6. Вплив кислотності середовища (а), вмісту Тритону Х-100 (б), концентрації ініціатора (в) та концентрації реагенту ДФДОХ (г) на величину інтегральної абсорбційності при міцелярно-екстракційному вилученні 1,5 мг/л Германію.

Як видно з рис. 6.6а, максимальне вилучення комплексу спостерігається при рН 1,0. Спостережуваний зсув рН оптимальної взаємодії в більш кислу область, порівняно із водними розчинами (рН 1,5) ймовірно пов'язаний із впливом нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100, який полягає у зміні сольватаційних характеристик середовища. Максимальний аналітичний сигнал спостерігається при використанні для міцелярної

екстракції розчинів, що містять 0,5 об.% Тритону X-100. Необхідно зазначити, що без введення в систему ініціатору міцелярна екстракція за кімнатної температури не відбувається (рис. 6.6в), а оптимальним є вміст 0,05 моль/л амоній бензоату. Для повного зв'язування Германію(IV) у гідрофобний комплекс, який екстрагується в міцелярну фазу Тритону X-100 потрібно вводити $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л реагентуДФДОХ.

Вплив температури графітової печі на величину інтегральної абсорбційності атомів Ge на стадіях піролізу та атомізації наведено на рис. 6.7.

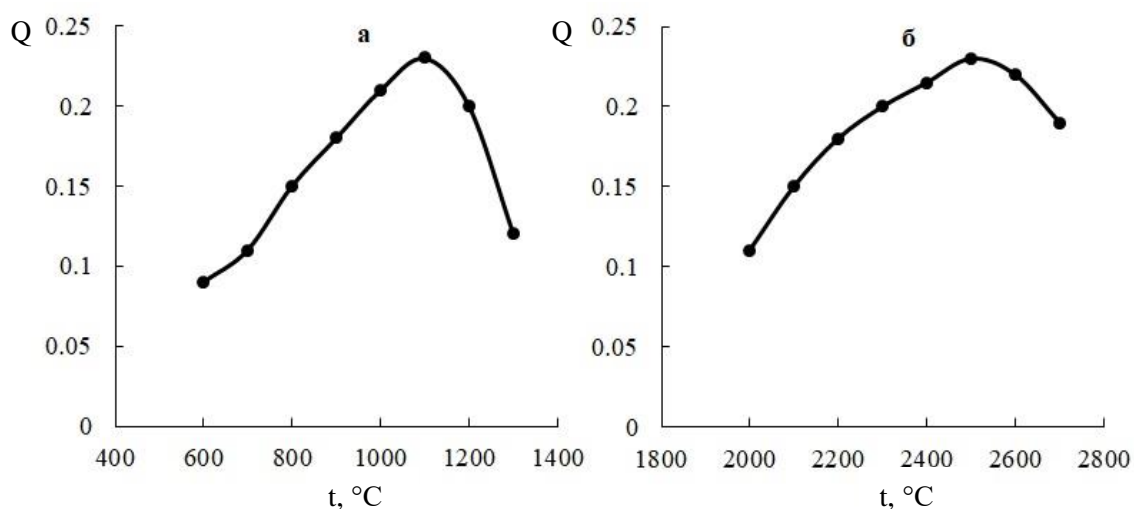


Рис. 6.7. Вплив температури графітової печі (t , °C) на стадіях піролізу (а) та атомізації (б) на величину інтегральної абсорбційності (Q) 1,5 мг/л Германію.

З рис. 6.7(а, б) видно, що найбільші значення інтегральної абсорбційності атомів Ge спостерігаються при температурах піролізу та атомізації 1100°C та 2500°C відповідно, що дозволило оптимізувати операційні параметри нагріву атомізатора «ГРАФІТ-2», які наведено у табл. 6.6.

Таблиця 6.6

**Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-2» при визначенні
Германію**

Стадія	Температура а печі, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	120	15	20	20
Озолення, плавний нагрів	1100	100	25	20
Озолення, постійний нагрів	1100	0	30	20
Передатомізація	1100	0	3	0
Атомізація	2500	400	8	0
Очищення	2600	400	3	30

Аналітичне застосування міцелярної екстракції Ge(IV) з ДФДОХ

Градувальний графік для атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з ДФДОХ лінійний ($R^2=0,999$) в інтервалі концентрацій 0,05-5,5 мг/л і описується рівнянням $Q=(0,1710\pm 0,0013)C_{Ge}$. Межі виявлення (3σ) та визначення (10σ) відповідно дорівнюють 0,015 та 0,5 мг/л.

Для побудови градувального графіка у центрифужні пробірки місткістю 50 мл вносять аліквоти стандартного розчину Германію(IV) так, щоб з урахуванням розведення (30 мл) його концентрація знаходилася в інтервалі 0,3-50 мг/л, додають 3 мл тритону X-100 з концентрацією 10 об.%, 3 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДФДОХ, потім вносять 3 мл 0,5 моль/л розчину бензоату амонію та додають 0,5 моль/л розчин сірчаної кислоти до рН 1,0 для ініціювання утворення міцелярної фази. Додають дистильовану воду до

загального об'єму 30 мл. Для відділення міцелярної фази пробірки центрифугують 3 хвилини при швидкості 2000 об/хв. Водну фазу відокремлюють декантацією, а міцелярну фазу розбавляють до загального об'єму 5 мл ізопропіловим спиртом. Вимірюють величину інтегральної абсорбційності атомів Ge відповідно до температурної програми графітової печі (табл. 6.6).

Для розкладання аналізованих зразків застосовували загальні прийоми кислотного розкладання силікатних порід. Наважки тонкоподрібненої проби (1,5-2,0 г) уміщують у платинову чашку і змочують дистильованою водою. Приливають 3-5 мл H_3PO_4 , 10 мл концентрованої HF та 3-5 мл концентрованої HNO_3 і нагрівають спочатку на водяній бані, а потім на плитці до густого сиропоподібного залишку. Стінки чашок обмивають дистильованою водою і знову випарюють до сиропоподібної маси. Цю операцію повторюють 1-3 рази до видалення слідів фторидів. Залишок від розкладання нагрівають з 5-8 мл дистильованої води до розчинення і охолоджують. Для міцелярно-екстракційного концентрування та подальшого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Германію(IV) розчини, одержані після пробопідготовки, кількісно переносять в центрифужні пробірки ємністю 50 мл та виконують аналіз як при побудові градуовального графіку. Вимірюють інтегральну абсорбційність атомів Ge відповідно до температурної програми графітової печі, а концентрацію знаходять за градуовальним графіком або методом стандартних добавок.

Результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярної екстракції з ДФДОХ у стандартних зразках узагальнені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7

Результати визначення Германію(IV) (n = 3; P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст, %	Знайдено, %	RSD, %	Знайдено ICP-OES, %	RSD, %
СГХ-5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$(1,44 \pm 0,084) \cdot 10^{-4}$	4,7	$(1,38 \pm 0,091) \cdot 10^{-4}$	5,3
СТ-1А	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$(1,56 \pm 0,093) \cdot 10^{-4}$	4,8	$(1,51 \pm 0,088) \cdot 10^{-4}$	4,7
СГД-2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,075) \cdot 10^{-4}$	4,9	$(1,33 \pm 0,068) \cdot 10^{-4}$	5,1

Як видно з табл. 6.7, одержані результати добре узгоджуються з сертифікованим вмістом Германію(IV) та результатами визначення методом ICP-OES, що свідчить про придатність пропонованої методики для визначення Германію(IV).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм після його міцелярної екстракції. За оптимальних умов визначення: рН 1, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8-2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції (бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.%, градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4–490 мкг/л, а межа виявлення становить 1,2 мкг/л.
2. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм після його міцелярної екстракції. Встановлено оптимальні умови визначення: рН 1,5, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8-2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції (бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.%. За вказаних умов градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4,36–472 мкг/л, а межа виявлення становить 1,31 мкг/л.
3. Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,05–5,5 мг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,015 та 0,5 мг/л. Запропонована методика апробована при аналізі стандартних зразків геологічних матеріалів, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4,9%.
4. Запропоновані методики характеризуються низкою переваг, а саме: застосування невеликої кількості реагентів, зокрема органічних розчинників, а проведення запропонованого варіанту низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентруванням не потребує спеціального устаткування й додаткових етапів ініціювання утворення міцелярної фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Scoyer, J., Guislain, H. J., & Wolf, H. (2000). Germanium and Germanium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_351
2. Sabarudin, A., Umemura, T., & Motomizu, S. (2011). Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS. *Microchemical Journal*, 99(1), 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.004>
3. Ponomarenko, O., Samchuk, A., Vovk, K., Shvaika, I., & Grodzinskaya, G. (2019). Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*, 85(4), 110-113. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113>
4. McMahon, M. T., Regan, F., & Hughes, H. (2006). The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 97(3), 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
5. Matusiewicz, H., & Krawczyk, M. (2010). Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 43(16), 2543–2562. <https://doi.org/10.1080/00032711003725631>
6. Boýkübayram, A.E., Volkan, M. (2000). Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55: 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00233-0)
7. Schreiter, N., Wiche, O., Aubel, I., Roode-Gutzmer, Q. I., & Bertau, M. (2021). Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS

- GFAAS) with solid sampling. *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106674. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106674>
8. Kaya, M., & Volkan, M. (2011). Germanium determination by flame atomic absorption spectrometry: An increased vapor pressure-chloride generation system. *Talanta*, 84(1), 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.029>
9. Skwarczyńska-Wojśa, A., Piech, A., & Wojtoń, A. (2021). Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environmental Earth Sciences*, 80(2). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09344-1>
10. Ezer, M., Gondi, R., Kennehan, E., & Simeonsson, J. B. (2018). Trace determination of Germanium by continuous flow hydride generation Laser-Induced fluorescence spectrometry. *Analytical Letters*, 52(7), 1125–1137. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1521827>
11. Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.O. (2008). A new adsorptive square-wave stripping voltammetric method for the trace analysis of germanium. *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 215-221.
12. Marchenko, Z., Bal'tsezhak, M. (2007). *Methods of spectrophotometry in UV and visual regions in Inorganic Analysis*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii. (in Russian).
13. Nazarenko, V. A., Antonovich, V. P. (1973). *Trioxofluorones*. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
14. Tomita, H., Samukawa, N., Asano, M., Yamaguchi, T., Matsumura, H., Fujita, Y. (2016). Spectrophotometric determination of germanium(IV) and organogermanes with o-sulfophenylfluorone. *Bunseki kagaku*. 65, 465-470. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.65.465>
15. Ivanyca, L.A., Klymkyna, A.Ju., Chmylenko, T.S., Chmylenko F.A. (2016). Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymer flocculants in plant materials, *Vìsnik Dnìpropetrovs'kogo unìversitetu. Seriâ hìmiâ*, 24(1), 27–35 <https://doi.org/10.15421/081605>

16. Selivanova, T., Vishnikin, A., Tsiganok, L. (2020). Visual test determination of trace amounts of germanium in the form of an ionic associate of 12-molybdo germanate with astrafoxin, E3S Web of Conferences 166, 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601013>
17. Snigur, D., Azooz, E.A., Zhukovetska, O., Guzenko, O., Mortada, W. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure, TrAC, Trends Anal. Chem., 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
18. Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Shishkina, S. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. Tetrahedron. 76, 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>.
19. Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S., Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. J. Molec. Struct. 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>.
20. Zhukovetska, O.M., Guzenko, O.M., Mariychuk, R.T., Snigur, D.V. (2023). Complexation of Ge(IV) with 6,7-dihydroxybenzopyryllium derivatives and their analytical application. Journal of Chemistry and Technologies, 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489>.
21. Zakhariya, A.N., Olenovich, N.L., Dranitskaya, R.M. (1980). Determining germanium by atomic absorption spectrometry. J Appl Spectrosc 33, 1047–1051. <https://doi.org/10.1007/BF00608373>

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вивчено вплив природи розчинників (метанолу, етанолу, *n*-пропанолу, ізо-пропанолу, *n*-бутанолу, ізо-бутанолу, *n*-пентанолу, ізо-пентанолу, *n*-гексанолу, *n*-гептанолу, *n*-нонанолу, деканолу, диметилформаміду, диметилсульфоксиду, тетрагідрофурану, ацетонітрилу, бутилацетату, толуену та хлороформу) на спектрофотометричні характеристики ряду перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію та показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0,795-0,993$) між положенням максимуму поглинання барвників і величинами параметрів Хансена, Камлета-Тафта, а також донорним та акцепторним числами за Гутманом.

2. Запропоновані нові ініціатори низькотемпературної міцелярної екстракції – солі ароматичних карбонових кислот: бензойної, 4-хлорбензойної, *o*-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *o*-, *m*-, *n*-толуїлових та саліцилової кислот. Із використанням методу потенціометричного титрування встановлено величини показників їх констант іонізації (pK_a) у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних ароматичних карбонових кислот впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

3. Вивчено комплексоутворення Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у широкому інтервалі кислотності середовища. Із залученням спектрофотометричного методу визначено стехіометрію

координаційних сполук, які утворюються в досліджуваних хімічних системах, що становить $\text{Ge(IV):R} = 1:2$. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Показано, що комплексоутворювачем є катіон Ge(OH)_2^{2+} , а ліганд взаємодіє у формі ангідрооснови. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

4. Будову продукту взаємодії Германію(IV) з катіоном 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію додатково досліджено із залученням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини та запропоновано найбільш ймовірну структуру координаційної сполуки, а із залученням індексів молекулярної полярності обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої аналітичної форми.

5. Вивчено особливості поєднання міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксобензопірилію у хімічно-індуковані фази Тритону X-100 з спектрофотометричним та атомно-абсорбційним методами детектування та розроблено нові прості, чутливі й вибірккові методики визначення його слідових кількостей. Запропоновані методики характеризуються низкою переваг, а саме: застосування невеликої кількості реагентів, зокрема органічних розчинників, що суттєво зменшує забруднення навколишнього середовища, а проведення запропонованого варіанту низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування не потребує спеціального устаткування й додаткових етапів ініціювання утворення міцелярної фази (тривалого нагрівання, опромінення ультразвуком тощо).

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2023). Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. Вісник ОНУ. Хімія, 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) (Фахове видання, Категорія Б) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O. M., Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023b). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. TrAC. Trends in Analytical Chemistry, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113> (Scopus, Q1) *Особистий внесок здобувача полягає в узагальненні даних, участі в обговоренні матеріалів й формулюванні висновків та підготовці статті до друку.*
3. Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Марійчук Р.Т., Снігур Д.В. (2023). Комплексоутворення Ge(IV) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його аналітичне застосування. Journal of Chemistry and Technologies (Print), 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489> (Scopus, Q4) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
4. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Снігур Д. В. (2023). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. Укр. хім. журн., 89(8), 117–126 <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.08.2023.117-126> (Фахове видання, Категорія Б) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні*

експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.

5. Snigur, D., Azooz, E. A., **Zhukovetska, O.**, Guzenko, O., & Mortada, W. I. (2023). Low-density solvent-based liquid-liquid microextraction for separation of trace concentrations of different analytes. TrAC. Trends in Analytical Chemistry, 167, 117260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117260> (Scopus, Q1) *Особистий внесок здобувача полягає в узагальненні даних, участі в обговоренні матеріалів й формулюванні висновків та підготовці статті до друку.*

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **Жуковецька О.М.**, Тодорова Ю.С., Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2020). Визначення констант йонізації деяких ароматичних карбонових кислот в організованих середовищах НПАР. Тези доповідей VII наукового семінару студентів, аспірантів і молодих учених. Львів. 15-16 жовтня 2020, С.16. *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
7. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2022). Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію. «Сучасні проблеми хімії»: матеріали XXIII міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. (м. Київ, 2022 р.). Київ, С.34. *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
8. **Жуковецька О.М.**, Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2022). Спектрофотометричне визначення Германію(IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – 2022: Збірник наукових праць. Житомир, С.11. *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних*

досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.

9. **Жуковецька О.М.,** Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2022). Іонізація ароматичних карбонових кислот у водних розчинах нейногенних пар. II інтернет-конференція «Перспективи хімії в сучасному світі» – 2022: Збірник матеріалів конференції. Житомир, С.53. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
10. **Жуковецька О.,** Снігур Д., Гузенко О. (2023). Взаємодія германію(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та її аналітичне застосування. XIX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, 29–31 травня, А10. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
11. **Жуковецька О.М.,** Гузенко О.М., Снігур Д.В. (2024). Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення – 2024». Вінниця, С.19. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*

ДОДАТОК Б



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
член-кор. НАНУ, д.б.н. проф.
Володимир ІВАНИЦЯ
«25» вересня 2024 р.



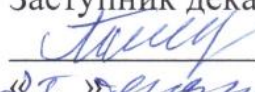
«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи,
к.б.н. доц.
Олександр ЗАПОРОЖЧЕНКО
«27» вересня 2024 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи «Хімічно-ініційована міцелярна екстракція та її застосування для концентрування і визначення Германію(IV) спектроскопічними методами», впроваджені здобувачем Жуковецькою Оленою Михайлівною в навчальний процес на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І Мечникова при розробці лабораторної роботи «Спектрофотометричне визначення Германію(IV) із хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію» до дисципліни «Аналітична хімія» для студентів 2 курсу факультету хімії та фармації спеціальності 102 Хімія та 014 Середня освіта (Хімія).

Заступник декана з наукової роботи


Алла ТИМЧУК
«25» вересня 2024 р.

Декан факультету хімії та фармації


Василь МЕНЧУК
«25» вересня 2024 р.

Науковий керівник


Олена ГУЗЕНКО
«25» вересня 2024 р.

Завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії


Тетяна ЩЕРБАКОВА
«25» вересня 2024 р.