

Cloud Point Extraction of Cationic Surfactants and Their Ionic Associates with Sodium Dodecyl Sulfate

S.O. Lelyushok*, V.O. Doroschuk, S.A. Kulichenko

Analytical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Taras Shevchenko Kyiv University, Volodymyrska Str. 64, Kyiv, 01033, Ukraine; *e-mail: lelyushok@ukr.net

Received: February 21, 2020; Accepted: November 04, 2020

DOI: 10.17721/moca.2020.111-116

The distribution of individual cationic surfactants and their ionic associates with the anionic surfactant in the cloud point extraction systems, based on non-ionic surfactant OP-7 was investigated. Determined that the dependence of the extraction degree of halides alkylpyridiniums on carboxylic change length in optimal conditions for extraction is characterized by the existence of maximum for cationic surfactant where $n=12$. Decrease as well as increase in carboxylic change length of cation of alkylpyridiniums diminishes the effectiveness of their extraction into the surfactant-rich phase. The peculiarities of inter phase distribution of ionic associates cationic surfactant – anionic surfactant in the micellar extraction systems are investigated. It was shown, that with the increase in carboxylic change length of cationic surfactant the dependence of extraction degree of associates with anionic surfactant is characterized by the existence of the maximum. Most effective into the surfactant-rich phase extracted of ionic associates of three- and tetradecylpyridinium. Decreasing and increasing of hydrophobicity of alkylpyridiniums diminishes the effectiveness of extraction of associates. The established effects are explained by the hydrophobic correspondence between the substrate and the surfactant-rich phase of non-ionic surfactant.

Keywords: cloud point extraction, non-ionic surfactant, cationic surfactants, sodium dodecyl sulfate, ionic associates

Міцелярна екстракція катіонних ПАР та їх іонних асоціатів з додецилсульфат-аніоном фазами неіонної ПАР при температурі помутніння

С.О. Лелюшок*, В.О. Дорошук, С.А. Куліченко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра аналітичної хімії, вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна; *e-mail: lelyushok@ukr.net

Надійшла: 21 лютого 2020 р; Прийнята: 04 листопада 2020 р

DOI: 10.17721/moca.2020.111-116

Досліджено розподіл індивідуальних катіонних ПАР та їх іонних асоціатів з аніонними ПАР у міцелярно-екстракційній системі на основі неіонної ПАР ОП-7. Встановлено, що в оптимальних для екстракції умовах залежність ступеня вилучення галогенідів алкілпіридиніїв від довжини вуглеводневого радикалу характеризується наявністю максимуму для КПАР з $n=12$. Зменшення і збільшення довжини вуглеводневого радикалу катіонів алкілпіридиніїв зменшує ефективність їх вилучення у міцелярну фазу. Закономірності міжфазового розподілу іонних асоціатів КПАР-АПАР у міцелярно-екстракційній системі досліджено на прикладі 1:1 асоціатів катіонів алкілпіридиніїв з додецилсульфат-аніоном. Показано, що із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу КПАР залежність ступеню вилучення асоціатів з АПАР характеризується наявністю максимуму і найбільш ефективно у міцелярну фазу ОП-7 вилучаються асоціати три- та тетрадецилпіридинію. Зменшення і збільшення гідрофобності алкілпіридиніїв зменшує ефективність вилучення утворюваних ними асоціатів. Встановлені ефекти пояснюються у роботі проявом гідрофобної відповідності між субстратом і приймаючою фазою.

Ключові слова: міцелярна екстракція, іонні асоціати, катіонні ПАР, аніонні ПАР

Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння є ефективним методом концентрування іонів металів, органічних токсикантів, розділення біологічно-активних молекул та очистки біоматеріалів [1-4]. Перспективність використання екстракції

фазами НПАР обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, здатністю міцелярних фаз до вилучення субстратів різної гідрофобності, в тому числі і заряджених форм субстратів, легкістю сполучення з різними фізичними та фізико-хімічними методами

аналізу [5-8]. Важливою особливістю міцелярно-екстракційних систем є їх «організованість» на мікро- та нанорівні, що підвищує вибірковість вилучення субстратів у міцелярну фазу [9, 10].

Катіонні ПАР є традиційними об'єктами визначення і, одночасно, перспективними лігандами при створенні аналітичних форм для концентрування та визначення іонів металів [10, 11]. Іонні асоціати (ІА) та комплекси типу ІА широко застосовуються у класичній рідин-рідинній екстракції [10-16]. Утворені великими протиіонами асоціати є зручною аналітичною формою для екстракційного вилучення та визначення багатьох органічних сполук сольової природи. Так, у літературі наводяться екстракційно-фотометричні та екстракційно-флуориметричні методики визначення амінів та іонних ПАР з протиіонами барвників. Однак посилення електростатичних взаємодій у неполярних органічних середовищах обмежує вибірковість традиційних екстракційних систем і відповідні комбіновані та гібридні методики зазвичай характеризуються невисокою селективністю [10-16].

Незважаючи на можливість ефективного регулювання параметрів міцелярно-екстракційних процесів та ряд практичних застосувань, закономірності міцелярної екстракції аналітичних форм типу іонних асоціатів практично не досліджувались.

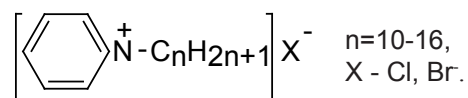
Тому метою роботи було дослідити вплив гідрофобності асоціатів на ефективність їх міцелярної екстракції фазами неіонних ПАР при температурі помутніння. З'ясування питань впливу заряду, структури і гідрофобності таких субстратів може дозволити провести формулювання базових закономірностей та правил міцелярно-екстракційного концентрування, удосконалити підходи до раціонального створення міцелярно-екстракційних систем та розробки відповідних гібридних методик аналізу.

Як модельні сполуки були використані асоціати катіонних ПАР з аніонними ПАР. Такі асоціати є зручними об'єктами дослідження, дозволяють прослідкувати вплив гідрофобності компонентів ІА на ефективність їх міцелярно-екстракційного вилучення та розробити рекомендації по створенню ефективних міцелярно-екстракційних систем на їх основі. Крім цього, утворювані катіонними та аніонними ПАР асоціати розглядались у роботі як зручна аналітична форма для міцелярно-екстракційного вилучення самих іонних ПАР.

Реагенти та апаратура. Міцелярну екстракцію проводили із використанням неіонної ПАР ОП-7 із середнім ступенем оксиетилування 7-9 – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенілполіетилен-гліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₇OH). Поліоксидетильований алкілфенол ОП-7 є аналогом препаратів комерційних серій PONPE та Triton, що широко використовуються для

міцелярної екстракції. Крім того, вибір ОП-7 був обумовлений його прийнятною розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, великою сольобілізаційною ємністю, здатністю до швидкого формування фаз при нагріванні розчинів, високою в'язкістю та компактністю утворюваної міцелярної фази, що дозволяло відокремлювати її від водного розчину декантацією. Робочі розчини ОП-7 готували розчиненням точної наважки препарату у дистильованій воді.

Як катіонні ПАР у роботі були використані хлориди та броміди алкілпіридинію з різною довжиною вуглеводневого радикалу загальної формули:



Хлориди додецилпіридинію (ДДПХ, n=12) та цетилпіридинію (ЦПХ, n=16) були фірми «Merck» з вмістом основної речовини > 99.5%. Броміди тридецилпіридинію (ТрДПБ, n=13), тетрадецилпіридинію (ТДПБ, n=14), пентадецилпіридинію (ПДПБ, n=15) та хлориди децилпіридинію (ДПХ, n=10) та ундецилпіридинію (УДПХ, n=11) були синтезовані конденсацією піридину з відповідними алкілгалогенідами.

Як аніонну ПАР у роботі використали додецилсульфат натрію (ДДСН) фірми «Merck» з вмістом основної речовини > 99 %.

Робочий розчин молібдену готували з молібдату натрію кваліфікації «ч.д.а.» Органічний реагент бромпірогалоловий червоний (БПЧ) був фірми «Merck».

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра «рН340» «з скляним електродом ЗСП-43-07 з точністю ±0.01. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометру Shimadzu UV240PC.

Методика експерименту. Водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю ~ 1.0°С/хв. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води і утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Після міцелярної екстракції водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму.

Розподіл катіонних ПАР та їх іонних асоціатів з додецилсульфат-аніоном в системі вода - фаза НПАР контролювали спектрофотометрично. На основі отриманих даних розраховували ступінь вилучення (R) КПАР та ІА в системі вода - фаза НПАР. Точність вимірювання значень ступенів вилучення становила ±0.5 %.

Результати та їх обговорення

У роботі досліджено закономірності мицелярної екстракції індивідуальних КПАР та їх асоціатів з аніонною ПАР ДДСН у фазу неіонної ПАР ОП-7.

Контроль розподілу катіонних ПАР та ІА у мицелярно-екстракційній системі. Загалом аналітична задача визначення мікрокілостей катіонних ПАР у присутності неіонних є нетривіальною і потребує застосування операції попереднього розділення ПАР, наприклад, на іонітах. У свою чергу, наявність у системі аніонної ПАР додатково ускладнює визначення катіонної ПАР внаслідок утворення стійких асоціатів КПАР-АПАР. Для фотометричного визначення катіонних ПАР використали комплекс Мо(VI)-бромпірогалоловий червоний, який добре зарекомендував себе при визначенні КПАР безпосередньо у водних розчинах [17]. Слід також зазначити, що неіонні ПАР впливають на світлопоглинання утворюваного у системі трикомпонентного комплексу Мо-БПЧ-КПАР. Однак, побудова градувального графіка при постійній концентрації НПАР дозволяє нівелювати такий вплив на аналітичний сигнал катіонної ПАР.

Комплекси Мо-БПЧ із співвідношенням компонентів 1:2 у розчині ОП-7 характеризуються максимумом поглинання при 590 нм (рис.1, крива 2). Введення у систему довголанцюгових катіонних ПАР призводить до утворення трикомпонентної сполуки Мо-БПЧ-КПАР і батохромного зсуву максимуму, $\lambda_{\max}=610$ нм (рис.1, крива 3). Встановлено, що утворення комплексу Мо-БПЧ-КПАР в 1%-ному розчині ОП-7 спостерігається у широкому інтервалі кислотності з максимальним виходом при pH=4.5. Методом зсуву рівноваги встановлено склад утворюваного у системі комплексу із співвідношенням компонентів Мо:БПЧ:КПАР=1:2:4.

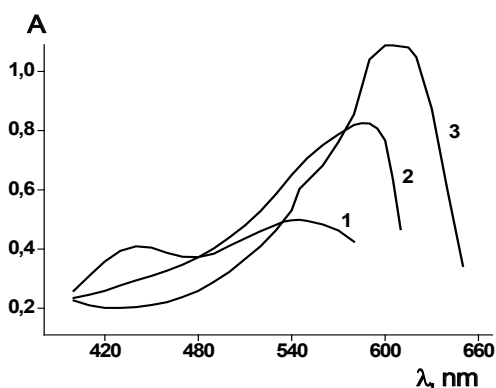


Рис.1. Спектри світлопоглинання водно-мицелярних розчинів БПЧ (1), Мо-БПЧ (2) та Мо-БПЧ-ЦПХ (3) у присутності ОП-7. $C_{\text{НПАР}}=1\%$, $C_{\text{Мо}}=10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{БПЧ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{ЦПХ}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, pH=4.5, $l=1$ см.

При дослідженні впливу додецилсульфату натрію на стійкість комплексу Мо-БПЧ-КПАР в 1%-ному розчині ОП-7 встановлено, що у таких розчинах триразовий надлишок аніонної ПАР не впливає на інтенсивність світлопоглинання трикомпонентного комплексу (зміна оптичної густини $<5\%$). Подальше збільшення вмісту аніонної ПАР зменшує світлопоглинання комплексу Мо-БПЧ-КПАР внаслідок його руйнування за рахунок конкуруючого утворення асоціатів КПАР-АПАР. Також встановлено, що максимальна оптична густина розчинів Мо-БПЧ-КПАР у присутності ОП-7 спостерігалась після їх витримання протягом 25 хв, а при введенні в систему АПАР - через 40 хв. Отримані результати дозволили розробити умови вибіркового визначення катіонних ПАР та використати систему Мо-БПЧ для контролю розподілу КПАР та їх асоціатів з додецилсульфат-аніоном у мицелярно-екстракційній системі неіонної ПАР.

Міжфазовий розподіл індивідуальних катіонних ПАР у системі вода – мицелярна фаза ОП-7. Встановлено, що індивідуальні катіонні ПАР вилучаються у мицелярну фазу у широкому діапазоні кислотності (pH=2.5-7.5). За цих умов вилучення КПАР є максимальним і вплив кислотності незначний (рис.2). Зменшення ефективності вилучення алкілпіридиніїв з лужних розчинів зумовлено деструкцією поліоксетиленового ланцюга неіонної ПАР та гідрофілізацією мицелярної фази в таких умовах [18].

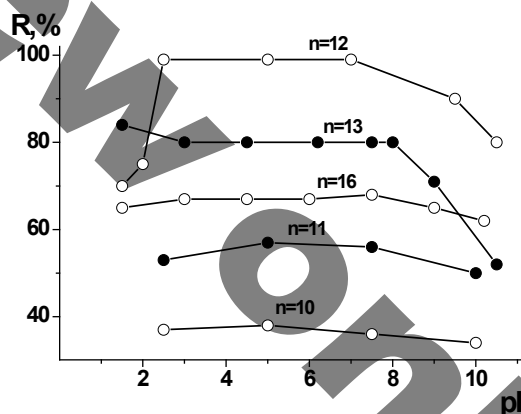


Рис.2. Залежність ступеня вилучення катіонних ПАР у мицелярну фазу ОП-7 від величини pH. $C_{\text{КПАР}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{\text{ОП-7}}=2\%$.

В оптимальних для екстракції умовах залежність ступеня вилучення алкілпіридиніїв від довжини вуглеводневого радикалу характеризується наявністю максимуму для КПАР з $n=12$. Так, індивідуальний хлорид додецилпіридинію вилучається у мицелярну фазу практично повністю, $R>99\%$ (рис.3). Зменшення і збільшення довжини вуглеводневого радикалу досліджених алкіл-

піридиніїв зменшує ефективність їх вилучення: довголанцюговий хлорид цетилпіридинію ($n=16$) екстрагується у міцелярну фазу лише на 67 %, а коротколанцюговий бромід ундецилпіридинію ($n=11$) - на 56 %.

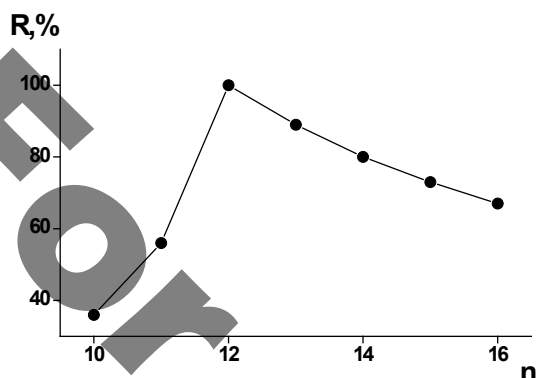


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення катіонних ПАР від числа атомів вуглецю у їх вуглеводневому радикалі. $C_{\text{КПАР}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{ОП-7}} = 1\%$, pH=7.5.

Такий характер залежності $R=f(n)$ для катіонних ПАР виявився дещо несподіваним. Так, на відміну від дослідженої міцелярно-екстракційної системи, у класичній екстракції органічними розчинниками ефективність вилучення мікрокомпонентів в органічну фазу із збільшенням загальної гідрофобності субстрату монотонно зростає. Аналогічний вплив гідрофобності спостерігався також і при дослідженні стійкості асоціатів, утворюваних у системі неіонна ПАР - катіонна ПАР у доміцелярних розчинах: із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу КПАР стійкість асоціатів алкілпіридиніїв з неіонною ПАР зростає монотонно [17]. Разом з цим, у літературі відмічається неоднаковий вплив розміру неорганічних катіонів на параметри рідин-рідинної екстракції ациклічними та макроциклічними поліетерами, які можуть розглядатись аналогами використаних у роботі неіонних ПАР. Так, підвищена вибірковість екстракції деяких лужних металів краун-етерами, крім хімічних взаємодій, традиційно пояснюється просторовою відповідністю порожнин краун-етерів та розміру катіонів металу [19]. Аналогічно до цього, максимум на залежності ступеня вилучення індивідуальних КПАР у міцелярну фазу від довжини їх вуглеводневого радикалу пояснюється, з нашої точки зору, ефектом «гідрофобної відповідності», що полягає у відповідності гідрофобно-ліпофільних властивостей екстрагованого субстрату та приймаючої міцелярної фази. Слід зауважити, що зв'язування катіонних ПАР у міцелярно-екстракційній системі неіонної ПАР відбувається переважно за рахунок гідрофобних взаємодій. Прояв екстремуму на залежності $R=f(n)$ при міцелярній екстракції індивідуальних КПАР є безпосереднім підтвердженням супрамолекулярної

природи та структурної «організованості» утворюваних міцелярних фаз неіонних ПАР.

Міжфазовий розподіл іонних асоціатів катіонних ПАР з додецил-сульфат-аніоном у системі вода – міцелярна фаза ОП-7. Аналогічно до індивідуальних КПАР, їх асоціати з додецилсульфат-аніоном вилучаються у міцелярну фазу в широкому діапазоні кислотності (pH=2.5-8). Однак, залежності ступеня вилучення асоціатів КПАР-АПАР від кислотності вихідного розчину для субстратів різної гідрофобності дещо відрізняються. Так, для три- та тетрадецилпіридинію ($n=13, 14$) ступінь вилучення асоціатів є максимальним і залежність $R=f(\text{pH})$ має класичний вигляд кривої екстракції з плато в інтервалі pH 2.5-7.2 та 4.5-8.0, відповідно (рис. 4). Для менш та більш гідрофобних іонних асоціатів ефективність вилучення субстрату в міцелярну фазу із збільшенням pH вихідного розчину поступово зменшується.

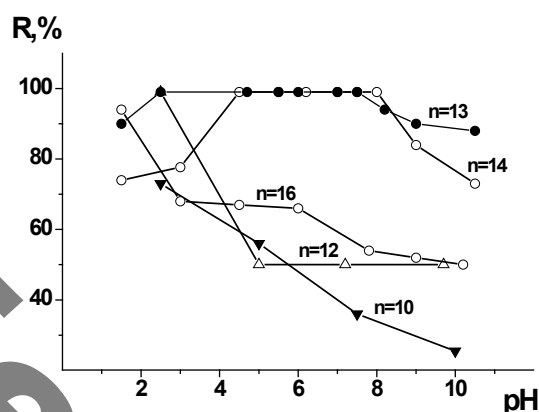


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення іонних асоціатів катіонних ПАР з додецилсульфат-аніоном від величини pH. $C_{\text{КПАР}} = C_{\text{АПАР}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{\text{ОП-7}} = 2\%$.

Аналіз залежності ступеня вилучення хлориду тридецилпіридинію від концентрації додецилсульфат-аніону показав, що додатки аніонної ПАР рівні чи менші за стехіометричну, підвищують ефективність вилучення КПАР у міцелярну фазу (рис.5). Подальше підвищення вмісту аніонної ПАР призводить до зменшення ступеня вилучення катіонної ПАР і руйнування міцелярної фази.

Дослідження міцелярної екстракції 1:1 асоціатів катіонних ПАР з додецилсульфат-аніоном показало, що із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу катіону алкілпіридинію ступінь вилучення утвореного асоціату загалом зростає і найбільш ефективно у міцелярну фазу ОП-7 вилучаються асоціати три- та тетрадецилпіридинію ($R > 99\%$). Зменшення і збільшення гідрофобності алкілпіридиніїв призводить до зниження ефективності вилучення утворюваних іонних асоціатів у фазу НПАР (рис. 6).

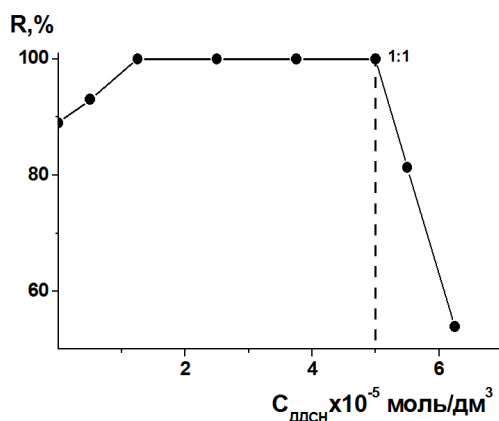


Рис. 5. Вплив концентрації аніонної ПАР на ефективність вилучення хлориду тридецилпіридинію у мицелярну фазу. $C_{\text{КПАР}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{оп-7}} = 1\%$, pH=7.5.

Як і у випадку мицелярної екстракції індивідуальних КПАР, такий характер отриманої залежності $R=f(n)$ виявився відмінним від традиційної рідин-рідинної екстракції, де із збільшенням гідрофобності компонентів ІА ефективність їх вилучення зазвичай монотонно зростає.

Пояснення наявних максимумів на залежностях $R=f(n)$ логічно було шукати у площині сучасних уявлень про стійкість утворюваних у системі асоціатів. Так, у чистих водних розчинах стійкість іонних асоціатів реагентів із збільшенням гідрофобності катіону ПАР монотонно зростає [17]. Явище досліджувалось на прикладі багатьох реагентних систем і пояснюється адитивністю внеску гідрофобних взаємодій в утворення ІА. Додавання неіонних ПАР привносить специфіку, яка проявляється у зміні традиційно лінійного характеру залежностей $\lg K_{\text{ст}}=f(n)$. Так, характер отриманої залежності ефективності мицелярної екстракції асоціатів КПАР-АПАР від довжини вуглеводневого радикалу алкілпіридиніїв є схожим із відповідною залежністю констант стійкості асоціатів метиловий оранжевий - КПАР у мицелярних розчинах неіонних ПАР [20]. У присутності НПАР більш стійкими є асоціати метилового оранжевого з коротколанцюговими катіонними ПАР. З іншого боку, у домицелярних розчинах для трикомпонентних асоціатів МО-КПАР-НПАР залежність $\lg K_{\text{ст}}=f(n)$ характеризується наявністю максимуму і найбільш стійкі сполуки утворюються за участю катіонів алкілпіридиніїв з проміжними значеннями n . Зменшення та збільшення величини вуглеводневого радикалу КПАР негативно позначається на стійкості трикомпонентних асоціатів. Такий нетрадиційний вплив добавок НПАР на стійкість ІА пояснюється у літературі зменшенням ролі гідрофобних взаємодій, які реалізуються переважно у полярних середовищах (воді), і нівелюються при солюбілізації асоціатів

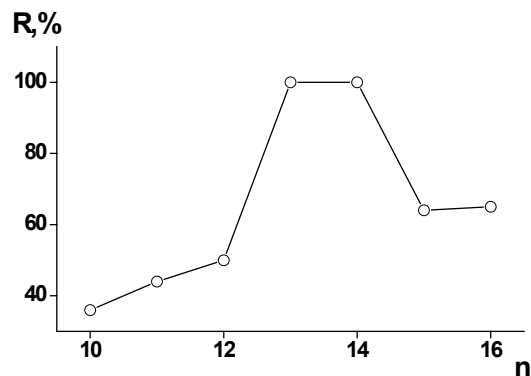


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення 1:1 асоціатів КПАР з додецилсульфат-аніоном від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі катіонів алкілпіридиніїв. $C_{\text{КПАР}}=C_{\text{ддсн}}=10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{оп-7}}=1\%$, pH=7.5.

мицелями неіонних ПАР [20]. З іншого боку, внесок електростатичних взаємодій в утворення іонних асоціатів у неполярних середовищах зростає. Баланс цих протилежно спрямованих тенденцій зумовлює загальний, результуючий напрямок впливу додатків неіонної ПАР на стійкість ІА. При цьому екстремуми на залежностях $\lg K_{\text{ст}}=f(n)$ пояснюються проявом ефекту «гідрофобної відповідності» (ефектом «гість-хазяїн») між всіма компонентами системи «реагент – іонна ПАР – неіонна ПАР». При цьому, неіонна ПАР у мицелярно-екстракційній системі одночасно виконує роль реагенту та приймаючої фази. Загалом, відкриті ефекти «гідрофобної відповідності» є логічними в умовах сучасного розгляду мицелярних розчинів ПАР як супрамолекулярних систем.

З точки зору практики аналізу отримані дані показують можливість застосування техніки мицелярно-екстракційного концентрування для вибіркового та групового вилучення як самих катіонних ПАР, так і певних біологічно-активних речовин катіонної природи із складних матриць, у тому числі із фізіологічних рідин. При цьому, саме визначення активних фармацевтичних інгредієнтів та їх метаболітів у біологічних рідинах в переважній більшості випадків потребує високократного попереднього концентрування, навіть при використанні рідинної хроматографії з високочутливими флуоресцентними та мас-спектрометричними детекторами. До такої актуальної групи катіонних аналітів відноситься широкий ряд лікарських речовин, зокрема, етоній, декаметоксин, високомолекулярні сполуки білкової природи тощо. Додатково висока ефективність мицелярно-екстракційного вилучення органічних катіонів та їх іонних асоціатів нівелює вплив форми існування аналіту на параметри екстракції, що спрощує пробопідготовку. Зручний агрегатний стан утворюваних мицелярних фаз та доступна

можливість його керованої зміни дозволяє проводити визначення аналітів у міцелярних концентратах будь-якими доступними методами - від класичної молекулярної спектроскопії до хромато-мас-спектрометрії, капілярного зонного електрофорезу тощо. Загалом, вирішення питання доцільності та перспектив використання міцелярно-екстракційного концентрування при створенні гібридних методик визначення органічних катіонів слід вирішувати на основі близькості показників гідрофобності (коефіцієнт/константа розподілу в системі вода/октанол) субстратів і модельних катіонів ПАР, що характеризуються максимальним вилученням у фазу НПАР.

Висновки

Таким чином, у роботі досліджено вплив гідрофобності на ефективність міцелярно-

екстракційного вилучення субстратів різних типів - індивідуальних катіонних ПАР, їх асоціатів з аніонними ПАР. Показано, що залежність ступеня вилучення індивідуальних катіонних ПАР від числа атомів вуглецю в їх вуглеводневому радикалі характеризується наявністю максимуму для КПАР з $n=12$. Для асоціатів катіонних ПАР з додецилсульфат-аніоном максимум на такій залежності відповідає катіонам алкілпіридиніїв з $n=13-14$, що пояснюється у роботі проявом гідрофобної відповідності між субстратом і приймаючою фазою. Отримані дані показують, що при аналізі суміші КПАР різної природи солі додецилпіридинію можна безпосередньо вилучати у міцелярну фазу ОП-7, а галогеніди три- та тетрадецилпіридинію - у вигляді асоціатів з додецилсульфат-аніоном.

Література

1. Hagarová I., Urík M. New approaches to the cloud point extraction: Utilizable for separation and preconcentration of trace metals. *Curr. Anal. Chem.* **2016**, 12(2), 87-93.
2. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38(11), 4150-4168.
3. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: An overview. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 394(3), 759-782.
4. Makukha O.G., Ivashchenko L.A., Zaporozhets O.A., Doroshchuk V.O. Cloud point extraction combined with HPLC-MS for the determination of nimesulide in biological samples. *Chem. Pap.* **2019**, 73(3), 693-699.
5. Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2005**, 24(5), 426-436.
6. Hagarová I. Cloud point extraction utilizable for separation and preconcentration of (ultra)trace elements in biological fluids before their determination by spectrometric methods: A brief review. *Chem. Pap.* **2017**, 71(5), 869-879.
7. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20(4), 1209-1219.
8. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* **2018**, 142, 273-278.
9. Doroshchuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291(1), 251-255.
10. Shtykov S.N. Chemical analysis in nanoreactors: Main concepts and applications. *J. Anal. Chem.* **2002**, 57(10), 859-868.
11. Pramauro E., Pelezetti E. Surfactants in analytical chemistry. Elsevier, Amsterdam, 1996.
12. Yamamoto K., Oka M., Murakami H. Spectrophotometric determination of trace ionic and non-ionic surfactants based on a collection on a membrane filter as the ion associate of the surfactant with erythrosine B. *Anal. Chim. Acta.* **2002**, 455(1), 83-92.
13. Skaličan Z., Kobliha Z., Halánek E. Ionic associates of phencyclidine with sulfophthaleins and azo dyes. *Anal. Lett.* **1997**, 30(7), 1349-1358.
14. Bazel' Y.R., Kormosh Z.O., Studenyak Y.I. Peculiarities of extraction of ionic associates of rhenium (VII) with basic cyanine dyes by organic solvent mixtures. *Ukr. Khim. Zh.* **1996**, 62(1-2), 50-55.
15. Lur'e Yu.Yu. *Analiticheskaya Khimiya Promyshlennykh Stokhnykh Vod (Analytical Chemistry of Industrial Waste Waters)*. Moscow, Khimiya. 1984.
16. Doroshchuk V.O., Kulichenko S.A. Micellar-extraction preconcentration of Mo(VI) with bromopyrogallol red and cationic surfactants at cloud point temperature. *Khim. Tekhnol. Vody.* **2003**, 25(3), 251-259.
17. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverkhnostno-aktivnye Veshchestva (Surfactants)*. Moscow, Nauka. 1991.
18. Doroshchuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. Lyophilic properties of surfactant-rich phases of polyethoxylated alkylphenols formed at cloud point temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 299(1), 403-409.
19. Vögtle F., Weber E. *Host-guest Complex Chemistry of Macrocycles*. Berlin, Springer. 1985.
20. Kulichenko S.A., Maksimyuk E.G., Sukhan V.V. Aggregation of associates of long-chain alkylpyridinia in aqueous solutions of nonionogenic surfactants. *Khim. Tekhnol. Vody.* **1995**, 17(1), 34-38.