

УДК 543.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).5)

Валентина ЛЕВЧИК, канд. хім. наук, пров. інж.

ORCID ID: 0009-0009-2370-6712

e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Марина ЗУЙ, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-5597-8418

e-mail: maryzuy@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ЗАСТОСУВАННЯ ПАРАМЕТРА РОЗЧИННОСТІ ГІЛЬДЕБРАНДА ДЛЯ ВИБОРУ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ПРИ ДИСПЕРСІЙНІЙ РІДИННІЙ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ БЕНЗОФЕНОНІВ

Вступ. Правильний вибір органічних розчинників при екстракції і мікроекстракції є критичним для кількісного вилучення аналітів, тому метою цієї роботи було використання параметра розчинності Гільдебранда для вибору оптимальних екстракційних розчинників і фаз при дисперсійній рідинній мікроекстракції бензофенонів.

Методи. У роботі застосовано літературні дані й розраховано величини параметра розчинності Гільдебранда для ряду бензофенонів і їхніх ацетильованих дериватів, органічних розчинників і їхніх сумішей. Досліджено хлорорганічні розчинники метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан, апротонні полярні розчинники ацетон, ацетонітрил. Використано попередні результати дослідження дисперсійної мікроекстракції бензофенонів: оптимізовані параметри, склад екстракційних фаз, ступені вилучення.

Результати. З наведених залежностей величин ступеня вилучення бензофенонів від різниці параметра розчинності аналітів і екстракційних розчинників / екстракційних фаз зроблено висновок, що близькі величини параметрів розчинності бензофенонів і екстракційних розчинників / фаз указують на високу спорідненість між ними й високу ефективність використання параметра розчинності Гільдебранда для оптимізації дисперсійної рідинної мікроекстракції. Критерієм оптимального вибору екстракційного розчинника / фази є величина різниці між параметром розчинності аналіту й екстракційного розчинника / фази не більше 4,0. Також у роботі показано, що близькі величини різниці параметрів розчинності між екстракційним і диспергувальним розчинниками вказують на можливість взаємозаміни одних екстрагентів і диспергаторів іншими при дисперсійній мікроекстракції.

Висновки. Високі ступені вилучення (від 60 до 96 %) ряду ацетильованих і неацетильованих бензофенонів, а саме бензофенону, 2-гідроксибензофенону, 2-гідрокси-4-метоксибензофенону, 2,4-дигідроксибензофенону, підтверджують доцільність використання параметра розчинності Гільдебранда для оптимізації дисперсійної рідинної мікроекстракції. Параметр розчинності Гільдебранда недоцільно застосовувати для полярних сполук, які утворюють водневі зв'язки з розчинником, наприклад для дифенілметанолу. Також недоцільно використовувати параметр Гільдебранда для вибору оптимальних полярних протонних розчинників, якщо їхній вміст в екстракційній фазі становить більше 1 %.

Ключові слова: дисперсійна рідинна мікроекстракція, бензофенони, газова хроматографія, параметр розчинності Гільдебранда.

Вступ

Ультрафіолетові фільтри (УФ-фільтри) – сполуки, які призначені для захисту шкіри й матеріалів від ушкодження УФ-випромінюванням. УФ-фільтри входять до складу косметичних засобів і засобів особистої гігієни для запобігання розкладанню продукції. Також вони входять до складу промислових виробів: пластмас, клеїв, фарб, лаків, гуми для захисту від деградації при УФ-випромінюванні. Завдяки широкому використанню УФ-фільтри мають постійний вплив на навколишнє середовище й можуть створювати загрозу екологічному середовищу та здоров'ю людини, оскільки негативно впливають на ендокринну, імунну та деякі інші функціональні системи людини. УФ-фільтри переважно є гідрофобними сполуками, мають тенденцію сорбуватися на твердих часточках ґрунту й донних відкладів. У невеликих кількостях вони є розчинними у воді й потрапляють у природні води, отруюючи водні організми (Ramos et al., 2015; Chisvert, Benedé, Salvador, 2018).

Бензофенон і його похідні застосовують як УФ-фільтри. Унаслідок шкідливого впливу на живі організми вміст бензофенонів необхідно жорстко контролювати як у продукції, так і в довкіллі. Оскільки кількість цих сполук у довкіллі достатньо низька, то для вилучення дифенілкетонів зі зразків часто застосовують рідинну і твердофазну екстракцію і мікроекстракцію (Chen et al., 2018; Jiwoo, Anderson, 2018; Wang et al., 2017).

Дисперсійна рідинна мікроекстракція (ДРМЕ) – сучасний, простий і екологічний метод пробопідготовки, який

характеризується високою швидкістю масоперенесення і малим часом екстракції аналітів. Найбільш зручно використовувати ДРМЕ для вилучення малих кількостей аналітів із водних зразків: природних і питних вод, сечі, косметичних засобів (Saraji, Boroujeni, 2014; Yamini, Rezazadeh, Seidi, 2019). Дисперсійна рідинна мікроекстракція – метод, у якому два органічні розчинники, полярний і неполярний, додають до водного зразка для утворення стійкої однорідної емульсії. При цьому відбувається вилучення аналіту з водного розчину у краплинки органічної фази (Hashemi et al., 2017). Для розділення фаз використовують центрифугування. Кількісне визначення аналітів найчастіше проводять хроматографічним методом.

Критично важливим для дисперсійної мікроекстракції є вибір органічних розчинників. При оптимальному виборі розчинників досягають найвищих ступенів вилучення аналітів, швидкого розділення фаз. У літературі запропоновано використовувати різні параметри розчинності для оптимального вибору розчинника (Jongki, Welton, Reichardt, 2011). Параметри розчинності Хансена найбільш поширені, вони враховують дію міжмолекулярних сил (дипольних, водневих, дисперсійних) при розчиненні сполук у різних розчинниках (Hansen, 2007). Однак параметри Хансена наведені в літературі не для всіх сполук. Для розрахунку параметрів Хансена можна використати статистичні термодинамічні моделі, комп'ютерні програми, але вони доволі складні для користування із базовою математичною підготовкою (Hansen, 2007).

© Левчик Валентина, Зуй Марина, 2023

Оскільки для бензофенонів і їхніх ацетилювальних похідних параметри Хансена в літературі відсутні, то нами запропоновано використовувати параметр розчинності Гільдебранда. Перевагою параметра розчинності Гільдебранда є те, що його величину можна розрахувати

за простою формулою $\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{вип}} - RT}{V}}$, знаючи теплоту випаровування (Дж/моль) і молярний об'єм V (мл/моль) сполуки. Важливо також те, що для суміші органічних розчинників працює закон адитивності, тобто знаючи співвідношення органічних розчинників у суміші, можна розрахувати параметр Гільдебранда для відповідних сумішей розчинників. Обмеженням застосування параметра Гільдебранда є те, що він підходить лише для неполярних і слабополярних речовин, які не є сильними електролітами, не мають кислотно-основних взаємодій і не утворюють іонних зв'язків (Hansen, 2007; Burke, 1984). Цей параметр не може бути використаний для систем, у яких утворюються водневі зв'язки (Mark, 2006). Однак параметр розчинності Гільдебранда добре підходить для неполярних і слабополярних сполук для вибору екстракційних розчинників і фаз (Barton, 1991).

Нами запропоновано використовувати параметр розчинності Гільдебранда для порівняння ефективності екстракційних розчинників і органічних фаз при дисперсійній рідинній мікроекстракції бензофенонів. У цій роботі було використано хлороформні екстракційні розчинники тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан і диспергувальні розчинники ацетон, ацетонітрил і метанол. У роботі (Захарків, 2017) показано, що при ДРМЕ у складі екстракційної фази вміст метанолу не перевищував 1 % при застосуванні хлороформу. Вміст ацетону, ацетонітрилу в органічній фазі становив від 3 до 20–30 %. Оскільки більшість досліджених розчинників є апротонними, а вміст метанолу в органічній фазі низький, то водневі зв'язки в таких екстракційних системах не утворюються, тому застосування параметра розчинності Гільдебранда є доцільним. Отже, метою нашої роботи було використання параметра розчинності Гільдебранда для спрощеного оцінювання ефективності екстракційних розчинників і фаз при ДРМЕ бензофенонів.

Методи

У роботі використовували бензофенон (БФ), 2-гідроксибензофенон (БФ-2ОН), 2-гідрокси-4-метоксибензофенон (бензофен-3, БФ-3), дифенілметанол (БФ-ОН), 2,4-дигідроксибензофенон (БФ-1) виробництва "Sigma-Aldrich" чистотою 99 %. Інші реактиви, які застосовували в роботі, мали чистоту не менше 99 %. Органічні розчинники (ацетон, метанол, хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан, ацетонітрил) мали кваліфікацію "х. ч.", що відповідає чистоті більше 99 %. Водні розчини з необхідним рН готували за допомогою розчинів 0,1 М HCl та 0,01 М KOH, а також ацетатних буферних розчинів. Кислотність контролювали за допомогою рН-метра рН-150 зі скляним електродом. Аналіз досліджуваних зразків проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були такі: капілярна колонка HP-5 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм. Гелій (99,95 %) використовували як газ-носії зі швидкістю потоку 2,5 мл/хв. Програмування температури печі становило від 130 °C (утримується 2,0 хв) до 270 °C при 10 °C/хв (утримується 2,0 хв). Температура інжектора становила 270 °C, температура полуменево-іонізаційного детектора (ПІД) –

300 °C. Об'єм інжекції становив 1 мкл у режимі без ділення потоку (splitless). Використовували повітряний компресор OMA OL 2/25 (Італія).

Результати

У роботі був розрахований параметр розчинності Гільдебранда δ для бензофенону (БФ), 2-гідрокси-4-метоксибензофенону (БФ-3), 2-гідроксибензофенону (БФ-2ОН), дифенілметанолу (БФ-ОН), 2,4-дигідроксибензофенону (БФ-1). Для розрахунку параметра розчинності Гільдебранда використані величини ентальпії випаровування, температур кипіння і молярних об'ємів бензофенонів, які отримані за програмою ACD/Labs. Величину параметра розчинності Гільдебранда бензофенонів розраховували за формулою (Hansen, 2007)

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{вип}} - RT}{V}}, \quad (1)$$

де $\Delta H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування, Дж/моль; R – універсальна газова стала, 8,31446 Дж/моль К; T – температура кипіння (прийнято 293 К); V – молярний об'єм, мл/моль.

Величини параметра розчинності Гільдебранда бензофенонів і розчинників наведені в табл. 1. З літератури відомо (Hansen, 2007), що чим ближчими є величини параметра розчинності для сполуки й екстракційного розчинника, тим повніше вилучається аналіт в органічну фазу. З використанням даних залежності ступеня вилучення бензофенонів від типу екстрагента (Levchik, Zui, Zaitsev, 2014) була побудована залежність ступеня вилучення аналітів від різниці між величинами параметра розчинності аналітів і екстракційних розчинників (рис. 1). Отримані результати вказують, що різниця між величинами параметра розчинності бензофенонів і розчинників не перевищує 3. Такі дані підтверджують високу спорідненість бензофенонів до даних екстракційних розчинників, ступені вилучення бензофенонів (за винятком дифенілметанолу) становлять більше 60 %. Неповне вилучення дифенілметанолу може бути пов'язане з його більш високою полярністю, що обумовлює меншу спорідненість до екстрагента порівняно з іншими бензофенонами.

У цій роботі ми дослідили апротонні полярні розчинники ацетон, ацетонітрил і протонний полярний розчинник метанол. З літератури відомо (Barton, 1991), що при розрахунку параметра Гільдебранда для суміші органічних розчинників можна застосовувати закон адитивності, якщо відомий склад екстракційної фази. Було показано, що вміст ацетону й ацетонітрилу в органічній фазі становив від 3 до 30 % залежно від об'єму води та інших розчинників, а вміст метанолу був менше 1 % (Захарків, 2017). Оскільки досліджені апротонні розчинники не утворюють водневих зв'язків, а вміст метанолу є дуже малим, то водневі зв'язки в таких екстракційних системах практично не утворюватимуться. Тому використання параметра Гільдебранда доцільно. Розраховані дані параметра Гільдебранда для кількох екстракційних фаз наведено в табл. 1. Побудовано гістограму залежності ступеня вилучення бензофенонів від різниці величин параметра Гільдебранда для бензофенонів і екстракційних фаз (рис. 2). З отриманих даних видно, що спорідненість бензофенонів до досліджених екстракційних фаз висока, оскільки різниця між величинами параметра розчинності бензофенону й екстракційної фази не перевищувала 2,2.

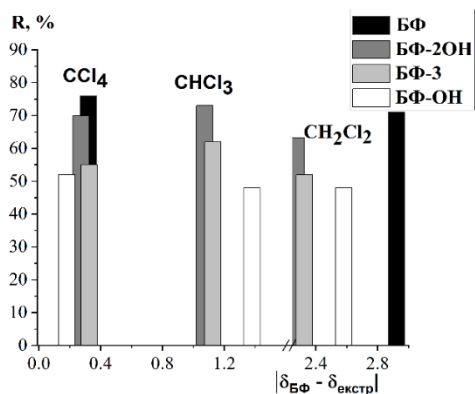


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і різних екстрагентів (диспергатор – метанол)

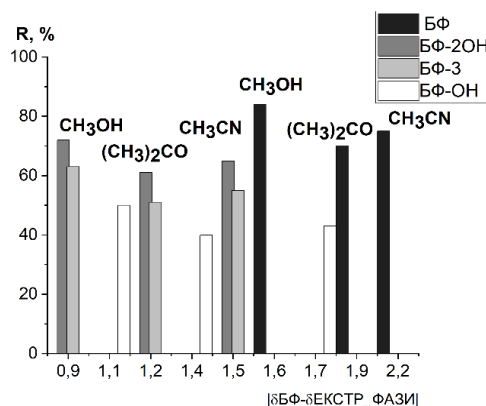


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і суми розчинників в екстракційній фазі хлороформ – диспергатор

Таблиця 1

Величини параметра розчинності Гільдебранда для деяких бензофенонів і розчинників

Сполука	Параметр розчинності Гільдебранда*	Сполука/розчинник	Параметр розчинності Гільдебранда**	Розчинник	Параметр розчинності Гільдебранда***
Бензофенон, БФ	17,2	2,4-Діацетокси-бензофенон, АЦ БФ-1	16,6*	Ацетон	20,3**
Дифенілметанол, БФ-ОН	17,7	Дихлорметан	20,2	Хлороформ (77 %) – ацетонітрил (23 %)	19,4
2-Гідрокси-бензофенон, БФ-2ОН	17,9	Хлороформ	18,7	Хлороформ (65 %) – ацетон (35 %)	19,1
2-Гідрокси-4-метокси-бензофенон (бензофенон-3), БФ-3	17,9	Тетрахлорметан	18,0	Хлороформ (99 %) – метанол (1 %)	18,8
2-Ацетокси-бензофенон, АЦ БФ-2ОН	17,0	Метанол	29,7	–	–
2-Ацетокси-4-метокси-бензофенон, АЦ БФ-3	16,6	Ацетонітрил	24,3	–	–

* – розраховані з використанням величин теплоти випаровування і молярного об'єму, отримані в ACD/Labs; ** – отримані з літературних джерел (Hansen, 2007); *** – розраховані за законом адитивності.

Дані залежності ступеня вилучення бензофенонів від типу диспергувального розчинника (Levchik, Zui, Zaitsev, 2014) використані для побудови залежності ступеня вилучення бензофенонів від різниці величин параметра розчинності екстрагента й диспергатора. Отримані дані (рис. 3) указують, що різниця між величинами параметра Гільдебранда екстракційного й диспергувального розчинників не перевищувала 13. При цьому ступені вилучення бензофенонів в екстракційну фазу становлять від 60 до 90 % при використанні хлороформу як екстрагента. Лише для дифенілметанолу були отримані менші ступені вилучення, що пов'язано з його вищою полярністю і можливістю утворення водневих зв'язків; отже, застосування параметра Гільдебранда для БФ-ОН не є достатньо доцільним.

Також були розраховані за формулою 1 параметри розчинності Гільдебранда для ацетильованих бензофенонів. З використанням даних ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів для різних екстракційних і диспергувальних розчинників (Iakutchuk, 2014) були отримані залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці величин параметра розчинності аналітів і екстрагентів / екстракційних фаз (рис. 4, 5), які вказують на закономірності, подібні до недериватованих бензофенонів.

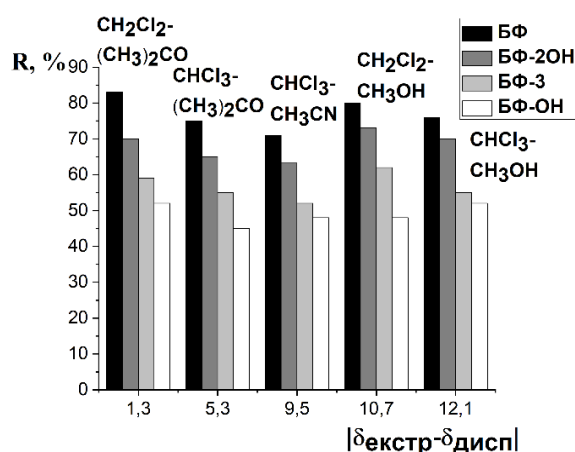


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення бензофенонів від різниці між величинами параметра Гільдебранда екстрагента й диспергатора

Дискусія і висновки

Параметри розчинності ацетильованих дифенілкетонів близькі до параметрів екстрагентів – різниця між ними не перевищує 3,6 (рис. 4). Різниця між параметрами розчинності ацетильованих бензофенонів і екстракційних фаз становить менше 3 (рис. 5). Наведені дані вказують

на високу спорідненість ацетильованих аналітів до екстрагентів і екстракційних фаз, що підтверджується високими ступенями вилучення аналітів – від 60 до 96 %.

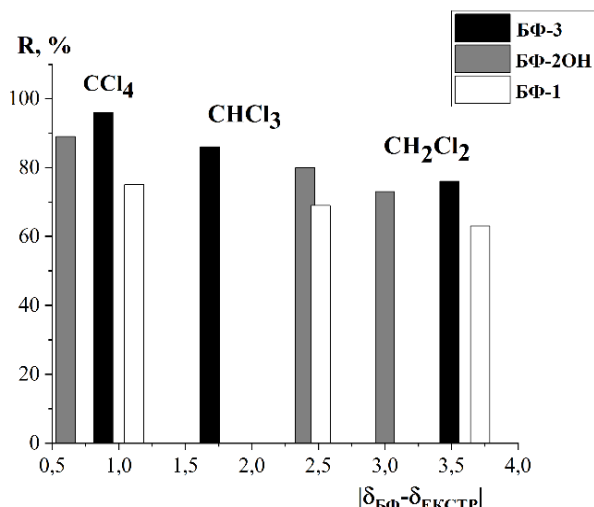


Рис. 4. Діаграма залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів і різних екстрагентів (диспергатор – метанол)

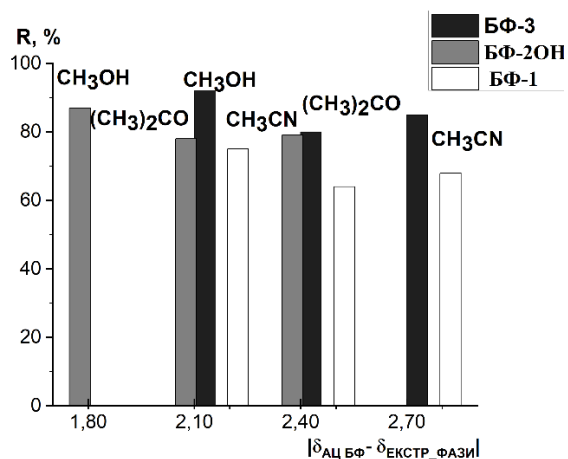


Рис. 5. Діаграма залежності ступеня вилучення ацетильованих бензофенонів від різниці між параметром розчинності Гільдебранда для бензофенонів та екстракційних сумішей (тетрахлорметан – диспергатор)

Таким чином, важливою умовою для вибору ефективного екстракційного розчинника й екстракційної фази в ДРМЕ є величина різниці (за модулем) між величинами параметра розчинності Гільдебранда аналіту й екстрагента / екстракційної фази, яка має становити не більше 4.

Результати розрахунку параметрів розчинності Гільдебранда ацетильованих і недерживатизованих бензофенонів, наведені залежності величин ступеня вилучення бензофенонів від різниці величини параметра розчинності Гільдебранда для аналітів і екстракційних розчинників та екстракційних фаз показали високу спорідненість аналітів до розчинників і їхніх сумішей. Показано, що умовою ефективності екстракційного розчинника / екстракційної фази при дисперсійній рідинній мікроекстракції є різниця (за модулем) між величинами параметра розчинності Гільдебранда аналіту й розчинника / органічної фази не більше 4.

Близькі величини параметрів розчинності вказують на взаємозамінність різних екстракційних і диспергувальних розчинників при дисперсійній мікроекстракції бензофенонів. Ступені вилучення аналітів становили при цьому від 60 до 96 %.

Параметр розчинності Гільдебранда недоцільно застосовувати для полярних сполук, які утворюють водневі зв'язки, наприклад дифенілметанолу. Отримані величини параметра не корелюють зі ступенем вилучення аналіту. Також недоцільно використовувати параметр Гільдебранда для вибору оптимальних полярних протонних розчинників у водно-органічних середовищах із причини утворення міцних водневих зв'язків аналіт – розчинник.

Внесок авторів: Марина Зуй – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка, перегляд і редагування; Валентина Левчик – валідація даних.

Список використаних джерел

- Захарків, І. Б. (2017). Мікроекстракційне концентрування і газохроматографічне визначення ряду фталатів і аліфатичних альдегідів (рукопис канд. дис.). КНУ імені Тараса Шевченка. http://www.scc.univ.kiev.ua/upload/iblock/8d5/aref_Z akharkiv%20I.B..pdf
- Якимчук, М. В., Левчик, В. М., Зуй, М. Ф., Зайцев, В. М. (2014). Ацилювання та дисперсійна мікроекстракція для газохроматографічного визначення дифенілкетонів. *Журнал хроматографічного товариства*, 14(1-4), 24–35. http://zh.t.igns.gov.ua/journal/JRN_2014_1-4/PDF/5.PDF
- Barton, A. F. M. (1991). *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Second Ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>
- Burke, J. (1984). *Solubility Parameters: Theory and Application*. The Book and paper group Annual, 3, 35. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- Chen, P., Liu, B., Liu, X., Fu, J. (2018). Ultrasound-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the sensitive determination of essential oil components in lavender. *Analytical Methods*, 11, 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/C8AY02687D>
- Chisvert, A., Benedé, J. L., Salvador, A. (2018). Current trends on the determination of organic UV filters in environmental water samples based on microextraction techniques – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 22–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.059>
- Hansen, C. (2007). *Hansen solubility parameters. A User's Handbook*. 2nd ed. CRC Press. Taylor&Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- Hashemi, B., Zohrabi, P., Kim, K.-H., Shamsipur, M., Deep, A. (2017). Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>
- Jiwoo, A., Anderson, J. L. (2018). Determination of UV filters in high ionic strength sample solutions using matrix-compatible coatings for solid-phase microextraction. *Talanta*, 182, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.052>
- Jongki, H., Welton, T., Reichardt, C. (2011). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th edition. Kindle Edition. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>
- Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. N. (2014). Capillary and Dispersive Microextraction of Diphenylketones. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 36(5), 217–224. <https://doi.org/10.3103/S1063455X14050038>
- Mark, J. E. (2006). *Physical Properties of Polymers. Handbook*. Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
- Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L. (2015). Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 526, 278–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>
- Saraji, M., Boroujeni, M. (2014). Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 2027–2066. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7467-z>
- Wang, H., Hu, L., Liu, X., Yin, S., Lu, R., Zhang, S., Zhou, W., Gao, H. (2017). Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1516, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.073>
- Yamini, Y., Rezazadeh, M., Seidi, S. (2019). Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations. *Trends in Analytical Chemistry*, 112, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.010>

References

- Barton, A. F. M. (1991). *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Second Ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>
- Burke, J. (1984). *Solubility Parameters: Theory and Application*. The Book and paper group Annual, 3, 35. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>

Chen, P., Liu, B., Liu, X., Fu, J. (2018). Ultrasound-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the sensitive determination of essential oil components in lavender. *Analytical Methods*, 11, 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/C8AY02687D>

Chisvert, A., Benedé, J. L., Salvador, A. (2018). Current trends on the determination of organic UV filters in environmental water samples based on microextraction techniques – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1034, 22–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.059>

Hansen, C. (2007). *Hansen solubility parameters. A User's Handbook*. 2nd ed. CRC Press. Taylor&Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>

Hashemi, B., Zohrabi, P., Kim, K.-H., Shamsipur, M., Deep, A. (2017). Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>

Iakymchuk, M. V., Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. M. (2014). Acetylation and dispersive microextraction for gas chromatographic determination of diphenylketones. *Zurnal hromatografichnogo tovaristva*, 14(1-4), 24–35. http://zht.igns.gov.ua/journal/JRN_2014_1-4/PDF/5.PDF [In Ukrainian].

Jiwoo, A., Anderson, J. L. (2018). Determination of UV filters in high ionic strength sample solutions using matrix-compatible coatings for solid-phase microextraction. *Talanta*, 182, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.052>

Jongki, H., Welton, T., Reichardt, C. (2011). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th edition. Kindle Edition. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>

Levchik, V. M., Zui, M. F., Zaitsev, V. N. (2014). Capillary and Dispersive Microextraction of Diphenylketones. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 36(5), 217–224. <https://doi.org/10.3103/S1063455X14050038>

Mark, J. E. (2006). *Physical Properties of Polymers. Handbook*. Springer New York, N.Y. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>

Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L. (2015). Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 526, 278–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>

Saraji, M., Boroujeni, M. (2014). Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 2027–2066. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7467-z>

Wang, H., Hu, L., Liu, X., Yin, S., Lu, R., Zhang, S., Zhou, W., Gao, H. (2017). Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1516, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.073>

Yamini, Y., Rezazadeh, M., Seidi, S. (2019). Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations. *Trends in Analytical Chemistry*, 112, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.010>

Zakharkiv, I. B. (2017). Microextraction preconcentration and gas chromatographic determination of a series of phthalates and aliphatic aldehydes (PhD Thesis). Taras Shevchenko National University of Kyiv [In Ukrainian]. http://www.scc.univ.kiev.ua/upload/iblock/8d5/aref_Zakharkiv%20I.B..pdf

Отримано редакцією журналу / Received: 18.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 04.07.23

Valentyna LEVCHYK, PhD (Chem.), Leading Engineer
ORCID ID: 0009-0009-2370-6712
e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Maryna ZUI, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5597-8418
e-mail: maryzuy@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

APPLICATION OF HILDEBRAND SOLUBILITY PARAMETER FOR SELECTION OF ORGANIC SOLVENTS IN DISPERSIVE LIQUID MICROEXTRACTION OF BENZOPHENONES

Background. Proper selection of organic solvents during extraction and microextraction is critical for quantitative recovery of analytes. The purpose of our work was to use the Hildebrand solubility parameter to select optimal extraction solvents and phases in the dispersive liquid microextraction of benzophenones.

Methods. The paper uses literature data and calculated the Hildebrand solubility parameter values for a number of benzophenones and their acetylated derivatives, organic solvents and their mixtures. Organochlorine solvents methylene chloride, chloroform, tetrachloromethane, aprotic polar solvents acetone, acetonitrile were studied. The paper uses the preliminary results of the study of dispersion microextraction of benzophenones: optimized parameters, composition of extraction phases, extraction rates.

Results. From the above-mentioned dependencies of the values of the extraction recovery of benzophenones on the difference in the solubility parameter of analytes and extraction solvents/extraction phases, it is concluded that the similar values of the solubility parameters of benzophenones and extraction solvents/phases indicate a high affinity between them and a high efficiency of using such solvents in dispersion liquid microextraction. The criterion for optimal selection of the extraction solvent/phase is the difference between the solubility parameter of the analyte and the extraction solvent/phase not more than 4.0. It is also shown in the work that similar values of the difference in solubility parameters between the extraction and dispersion solvents indicate the possibility of interchanging some extraction and dispersion solvents with others during microextraction.

Conclusions. High recovery rates (60 to 96 %) of a number of acetylated and non-acetylated benzophenones, namely benzophenone, 2-hydroxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenone, confirm the feasibility of using the Hildebrand solubility parameter to optimize dispersion liquid microextraction. The Hildebrand solubility parameter is impractical for polar compounds that form hydrogen bonds with a solvent, for example diphenylmethanol. The obtained parameter values do not correlate with the degree of extraction of the analyte. It is also inappropriate to use the Hildebrand parameter to select optimal polar protic solvents if their content in the extraction phase is more than 1 %.

Keywords: dispersive liquid microextraction, benzophenones, gas chromatography, Hildebrand solubility parameter.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.