

УДК 543.05, 543.3, 543.4

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

МИЦЕЛЛЯРНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ НА ОСНОВЕ АЛКИЛПОЛИГЛИКОЗИДОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2024 г. И. И. Тимофеева^{а, *}, М. А. Кочеткова^а, Д. Д. Двойных^б, Я. В. Сафинская^а, Е. А. Зубакина^б,
А. В. Булатов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, 198504 Санкт-Петербург, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет
ул. Профессора Попова, 14, лит. А, 197376 Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: i.i.timofeeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 26.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Разработан способ мицеллярной микроэкстракции для концентрирования и спектрофотометрического определения фосфат-ионов в водных средах, основанный на образовании восстановленной формы молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты и ее выделении из водной фазы в супрамолекулярный растворитель. При этом *in situ* образование фазы супрамолекулярного растворителя происходит при введении в водную фазу амфифила и агента коацервации. Изучена возможность применения в качестве амфифила биоразлагаемого алкилполиглицерида (C₈–C₁₀), а в качестве агентов коацервации — карбоновых кислот. Показано, что в кислой среде, необходимой для образования восстановленной формы молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты, происходит выделение фазы супрамолекулярного растворителя. Максимальная оптическая плотность экстракта наблюдается при введении пивалевой кислоты в качестве агента коацервации. Предел обнаружения (3σ) фосфат-ионов составил 5 мкг/л. Способ является экологически безопасным и не требует применения дорогостоящего оборудования.

Ключевые слова: мицеллярная микроэкстракция, супрамолекулярные растворители, алкилполиглицериды, спектрофотометрия, фосфат-ионы, водные среды.

DOI: 10.31857/S0044450224100032, EDN: TFOKFT

Среди методов разделения и концентрирования особое внимание уделяют мицеллярной микроэкстракции (ММЭ) как экологически безопасной альтернативе классической жидкостно-жидкостной экстракции. Метод ММЭ предполагает введение в водную фазу амфифилов — поверхностно-активных веществ (ПАВ) в концентрации выше критической концентрации мицеллообразования, что приводит к самоорганизации их молекул с образованием мицелл и везикул. При изменении условий в экстракционной системе, например при повышении температуры или введении электролитов или полярных растворителей, наблюдается явление

коацервации — агрегация мицелл и везикул в более крупные частицы — коацерваты. Коацерваты захватывают аналиты и выделяются в отдельную фазу супрамолекулярного растворителя. Образование фазы супрамолекулярного растворителя происходит *in situ* в пробе, что способствует быстрому массопереносу аналитов в фазу экстрагента и обеспечивает высокую эффективность экстракции [1]. Мицеллярная микроэкстракция нашла широкое применение для концентрирования неорганических и органических аналитов и легко сочетается со спектральными и хроматографическими методами анализа [2]. Метод характеризуется простотой, высокой эффективностью с точки зрения до-

стигаемых коэффициентов концентрирования и возможностью автоматизации [3–8].

В качестве экологически безопасных амфифилов для ММЭ показана возможность применения алкилполигликозидов (АПГ) [9], которые представляют собой биоразлагаемые неионогенные ПАВ природного происхождения, являющиеся производными глюкозы и жирных спиртов (схема 1) [10]. На сегодняшний день АПГ нашли применение для концентрирования и хроматографического определения только органических аналитов — антибактериальных лекарственных веществ [11] и адреналина [9] в биологических жидкостях.

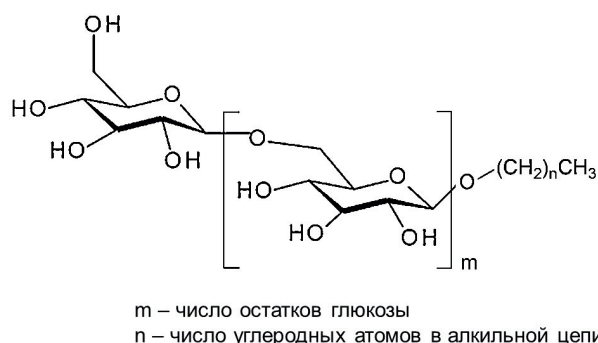


Схема 1. Структурная формула алкилполигликозидов.

В настоящем исследовании изучена возможность сочетания ММЭ на основе АПГ со спектрофотометрическим методом анализа. Аналитические возможности предложенного подхода показаны на примере концентрирования и спектрофотометрического определения фосфат-ионов в водных средах. Фосфор является биогенным элементом. Основная и наиболее биодоступная форма фосфора в природных водах — фосфат-ионы, которые образуются естественным образом в процессе распада останков живых организмов и растворения горных пород [12]. Кроме того, широкое применение фосфатов в составе удобрений, пищевых добавок и компонентов моющих средств приводит к их поступлению в природные воды. Избыток фосфат-ионов в воде нарушает биоценоз и ускоряет процесс эвтрофикации водоемов [13], поэтому определение содержания фосфат-ионов в водных средах является важной задачей контроля их качества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие растворы фосфат-ионов готовили непосредственно перед экспериментом путем последовательного разбавления материала стандартного образца (СО) состава водного раствора фосфат-ионов (ГСО 7018-93, ООО “ЦСОВВ”, Россия) деионизованной водой. Растворы силикат-ионов готовили разбавлением СО раствора силиката натрия в 0.1 моль/л растворе гидроксида натрия (ГСО 8934-2008, ООО

“ЭКРОСХИМ”, Россия) деионизованной водой. Раствор реагентов для образования молибдофосфорной гетерополиоксикислоты (ГПК) готовили смешением 10 мл 11%-ного раствора молибдата аммония, 30 мл 30%-ного раствора азотной кислоты и 10 мл 0.35%-ного раствора антимоилтартрата калия [14]. Раствор реагентов для образования молибдованадиевофосфорной ГПК готовили смешением 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, 10 мл 0.25%-ного раствора ванадата аммония, 10 мл 20%-ного раствора азотной кислоты [15]. Растворы реагентов для образования ГПК хранили в емкостях из темного стекла при 4°C в течение не более двух месяцев. Раствор аскорбиновой кислоты (100 г/л) готовили непосредственно перед экспериментом при растворении навески реагента (Sigma-Aldrich, США) в деионизованной воде. Коммерчески доступный АПГ (сеС8–сеС10, 50%) приобретали у компании “UTS” (Россия). Рабочий раствор АПГ (12%) готовили путем разбавления исходного раствора деионизованной водой, содержащей винную кислоту (1%) для устранения мешающего влияния силикат-ионов. Хлорид натрия, муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную, пивалевую, гексановую, гептановую, октановую и винную кислоты приобретали у компании “Вектон” (Россия). Для разбавления фазы супрамолекулярного растворителя перед спектрофотометрическим измерением использовали изопропиловый спирт (ЭКОС-1, Россия). Все реактивы имели квалификацию не ниже ч. д. а.

Пробы воды (морская из Балтийского моря, г. Зеленоградск, Калининградская обл.; колодезная и речная, Ленинградская обл.) отбирали вручную в чистые полимерные емкости с плотно закрывающимися крышками. Пробы консервировали путем добавления 4 мл хлороформа на 1 л пробы воды. Емкости с пробами хранили в темноте при 4°C в течение не более трех суток [14]. Перед проведением анализа пробы воды перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента” (ЛенРеактив, Россия).

Кислотность измеряли иономером рН-метром-милливольтметром рН-410, (Аквион, Россия), оснащенным комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 (Аквион, Россия). Фазы разделяли при помощи лабораторной центрифуги ОПН-8 (ТНК “Дастан”, Россия). Для измерения оптической плотности применяли спектрофотометр UV mini-1240 (Shimadzu, Япония), оснащенный кварцевой кюветой с длиной оптического пути 10 мм SUPRASIL (Hellma Analytics, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве аналитических форм для ММЭ и спектрофотометрического определения фосфат-ионов изучали различные по составу ГПК: молибдофосфорную и молибдованадиевофосфорную.

Состав ГПК может влиять как на величину молярного коэффициента светопоглощения, так и на степень извлечения аналитической формы в мицеллярную фазу. На предварительном этапе установили, что ГПК переходят в фазу супрамолекулярного растворителя, который образуется при введении в водную фазу алкилполигликозида (C_8-C_{10}) и высшей карбоновой кислоты.

Для получения ГПК в полимерную пробирку помещали 1.8 мл раствора фосфат-ионов с концентрацией 0.1 мг/л, добавляли 70 мкл раствора реагентов и перемешивали. Раствор реагентов для образования молибдофосфорной ГПК представлял собой смесь молибдата аммония (2.2%), антимолибдартрата калия (0.07%) и азотной кислоты (18%) [14]. Для получения молибдованадиевофосфорной ГПК использовали водный раствор молибдата аммония (1.7%), ванадата аммония (0.08%) и азотную кислоту (6.7%) [15]. Далее добавляли 40 мкл раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 100 г/л, перемешивали и термостатировали в течение 20 мин при комнатной температуре [14]. Затем добавляли 1.2 мл раствора АПГ (12%), а также 210 мкл гептановой кислоты в качестве агента коацервации и перемешивали экстракционную систему в течение 1 мин. Для разделения фаз экстракционную систему центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин. Поскольку мицеллярная фаза (экстракт) была вязкой и непрозрачной, перед выполнением спектрофотометрических измерений ее разбавляли изопропиловым спиртом в 1.2 раза. Спектры поглощения полученных экстрактов, а также водных растворов ГПК до проведения экстракции представлены на рис. 1. В случае молибдофосфорной ГПК (рис. 1а) максимумы светопоглощения водного раствора и экстракта совпадают (800 нм). В случае молибдованадиевофосфорной ГПК (рис. 1б) при переходе от водного раствора к мицеллярной фазе АПГ наблюдается небольшой батохромный сдвиг. Максимумы светопогло-

щения водной и органической фаз составляют 790 и 800 нм соответственно. Наиболее высокое значение оптической плотности наблюдали в случае молибдофосфорной ГПК при 800 нм, которую выбрали в качестве аналитической формы для дальнейших исследований.

Нагревание реакционной смеси влияет на скорость протекания фотометрической реакции и, следовательно, на производительность анализа. Влияние температуры на скорость реакции исследовали в диапазоне от 25 до 85°C. Установили, что оптические плотности в интервале температур от 25 до 65°C существенно не отличаются (рис. 2а), однако нагревание приводит к увеличению скорости фотометрической реакции. При повышении температуры до 75°C и выше оптическая плотность значительно снижается, что может свидетельствовать о разрушении аналитической формы.

Время термостатирования влияет на полноту протекания фотометрической реакции и, как следствие, на достигаемый предел обнаружения. Для исследования выбрали интервал от 5 до 20 мин. Как видно из рис. 2б, при 45°C наибольшее значение оптической плотности достигается при нагревании реакционной смеси в течение 15 мин. Это время выбрали в качестве оптимального. При дальнейшем нагревании смеси аналитический сигнал уменьшается, что связано с разрушением аналитической формы.

Коацервация мицелл на основе АПГ происходит при добавлении агента коацервации — карбоновой кислоты [16]. Агент коацервации встраивается в состав мицелл, увеличивая их размеры и вызывая выделение фазы супрамолекулярного растворителя. В свою очередь природа карбоновой кислоты влияет на гидрофобность супрамолекулярного растворителя и его сродство к аналитической форме. В качестве агентов коацервации изучали муравьиную, уксусную, пропионовую, мас-

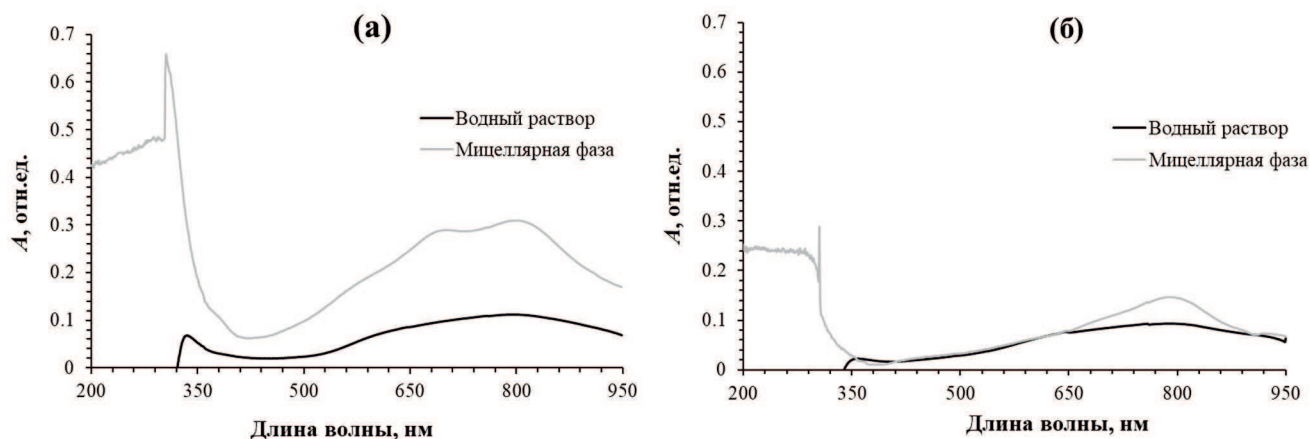


Рис. 1. Спектры гетерополиокислот в водном растворе и в мицеллярной фазе (концентрация фосфат-ионов 0.1 мг/л, агент коацервации — гептановая кислота, $n = 3$). (а) — молибдофосфорная ГПК; (б) — молибдованадиевофосфорная ГПК.

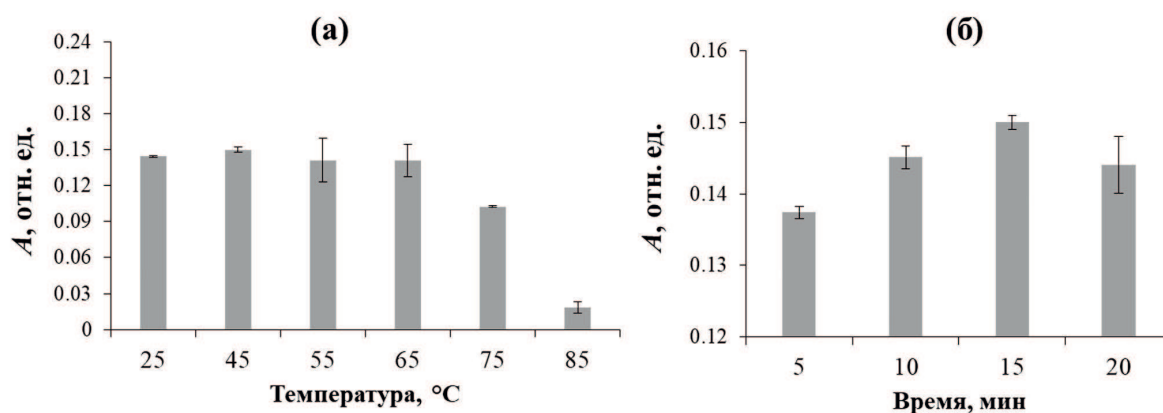


Рис. 2. Выбор условий образования молибдофосфорной гетерополиокислоты (концентрация фосфат-ионов 0.1 мг/л, агент коацервации — гептановая кислота, $n = 3$). (а): Влияние температуры нагревания реакционной смеси на оптическую плотность экстракта (время нагревания 20 мин). (б): Влияние времени образования аналитической формы на величину оптической плотности экстракта (температура нагревания 45°C).

ляную, пивалевую, гексановую, гептановую и октановую кислоты. Добавление муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот в экстракционную систему не приводит к образованию фазы супрамолекулярного растворителя. Установили

(рис. 3а), что эффективность экстракции молибдофосфорной ГПК максимальна в случае использования пивалевой кислоты и уменьшается с увеличением длины углеродной цепи карбоновой кислоты. Чем больше длина углеродной цепи в карбоно-

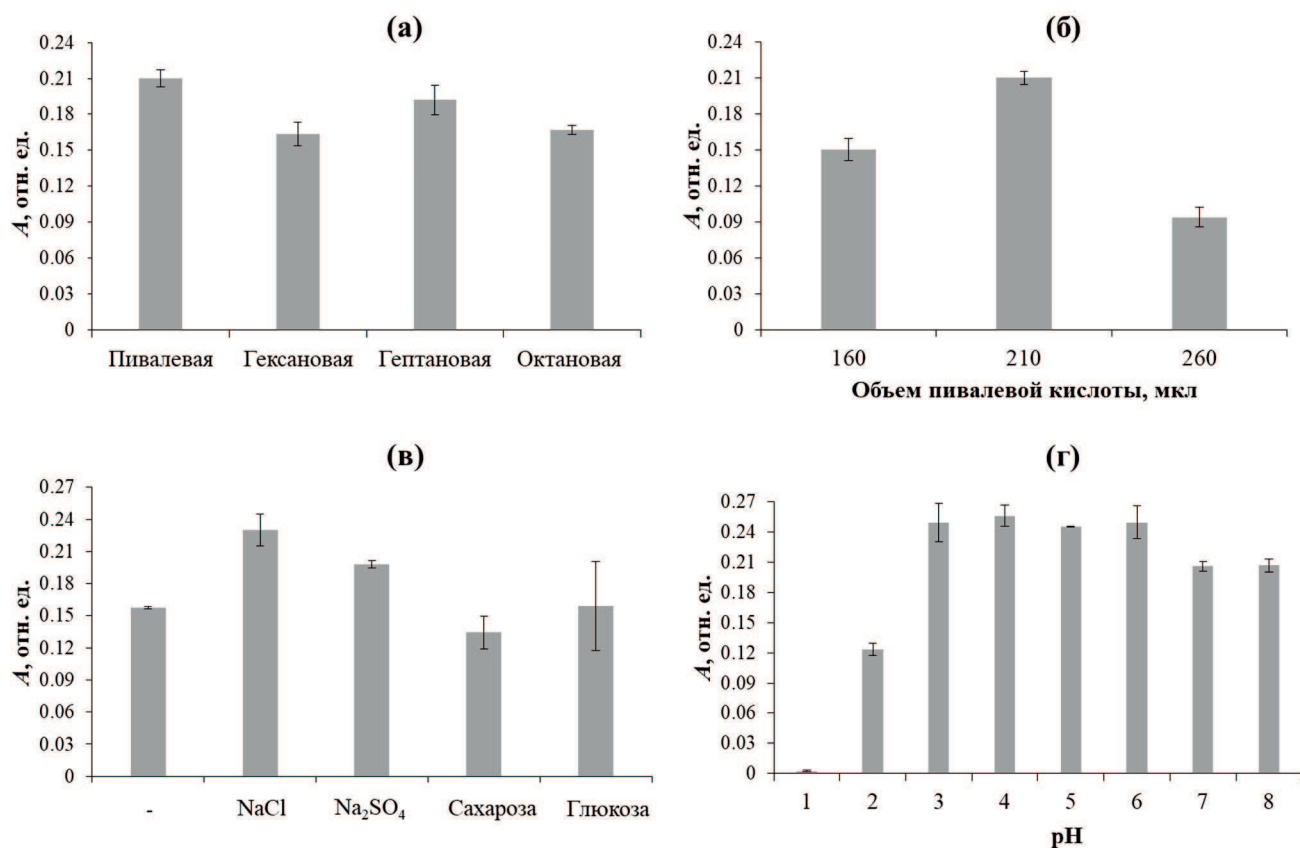


Рис. 3. Выбор условий микроэкстракционного выделения аналитической формы (концентрация фосфат-ионов 0.1 мг/л, нагревание реакционной смеси при 45°C в течение 15 мин, $n = 3$). (а): Влияние природы агента коацервации на величину аналитического сигнала (объем агента коацервации 210 мкл); (б): влияние объема пивалевой кислоты в качестве агента коацервации на величину аналитического сигнала; (в): влияние природы высаливающего и высахаривающего агентов на величину аналитического сигнала (агент коацервации — пивалевая кислота, объем пивалевой кислоты 210 мкл); (г): влияние pH пробы на величину аналитического сигнала (агент коацервации — пивалевая кислота, объем пивалевой кислоты 210 мкл, высаливающий агент — NaCl, концентрация NaCl 10%).

вой кислоте, тем более гидрофобной является образующаяся фаза супрамолекулярного растворителя. Молибдофосфорная ГПК — полярное соединение, хорошо растворимое в воде, поэтому наибольшим сродством к аналитической форме обладает наименее гидрофобная мицеллярная фаза, содержащая пивалевую кислоту.

Количество добавляемой карбоновой кислоты в качестве агента коацервации влияет на объем образующейся фазы супрамолекулярного растворителя и, как следствие, на достигаемые коэффициенты концентрирования. Объем пивалевой кислоты менее 90 мкл не вызывает выделения мицеллярной фазы. Изучено влияние объема пивалевой кислоты на достигаемую оптическую плотность в диапазоне от 160 до 260 мкл. Из рис. 3б видно, что значение аналитического сигнала максимално при объеме пивалевой кислоты 210 мкл, который выбрали для дальнейших исследований.

Для увеличения степени извлечения аналитической формы и лучшего разделения фаз исследовали влияние различных высаливающих агентов, таких как хлорид натрия и сульфат натрия, и высаливающих агентов, таких как глюкоза и сахароза, на эффективность экстракции. Для этого после термостатирования реакционной смеси к ней добавляли навеску исследуемого агента таким образом, чтобы его концентрация в растворе составила 10%. Наиболее высокая эффективность экстракции наблюдалась в случае использования хлорида натрия в качестве высаливающего агента (рис. 3в). Концентрацию высаливающего агента в растворе варьировали в диапазоне от 5 до 15 мас. %. При концентрации более 10 мас. % высаливающий агент практически не влияет на извлечение аналитиче-

ской формы. Для дальнейших исследований выбрали концентрацию 10 мас. %.

Образование ГПК возможно только в кислой среде. В нейтральной и щелочной средах происходит гидролиз ГПК [17]. Влияние кислотности исходной пробы на эффективность образования и извлечения аналитической формы исследовали в интервале pH от 1.0 до 8.0. Для этого перед проведением анализа pH пробы доводили до нужного значения добавлением растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. После этого получали ГПК в растворе и выполняли ММЭ. В диапазоне pH пробы от 3.0 до 8.0 не наблюдали существенного изменения оптической плотности экстрактов (рис. 3г). Возможность анализа пробы с pH от 3.0 до 8.0 обусловлена тем, что в растворе реагентов для образования ГПК содержится азотная кислота (18%), обеспечивающая необходимую кислотность реакционной смеси ($\text{pH} < 1$) для образования ГПК [17].

Известно, что в природных водах могут присутствовать силикат-ионы, которые также образуют ГПК и мешают определению фосфат-ионов. Для устранения мешающего влияния силикат-ионов изучили возможность добавления винной кислоты непосредственно в раствор АПГ [18]. Провели серию экспериментов с растворами фосфат-ионов с фиксированной концентрацией 0.1 мг/л, содержащими добавки силикат-ионов в диапазоне от 0.1 до 20 мг/л. Аналитический сигнал изменялся более чем на 5% относительно раствора, полученного в эксперименте без добавления мешающих ионов, при концентрации силикат-ионов, превышающей 1 мг/л (рис. 4).

Таким образом, разработан способ определения фосфат-ионов в природных водах (рис. 5).

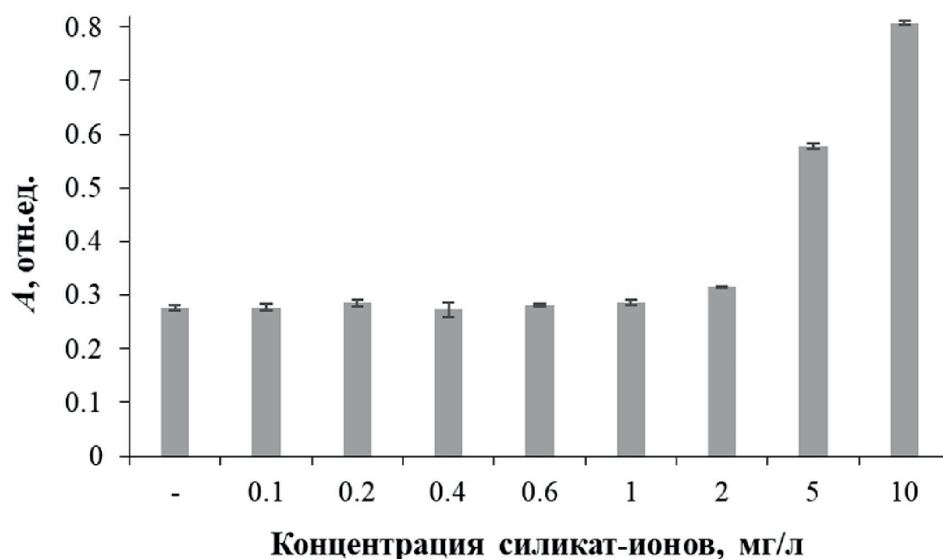


Рис. 4. Влияние концентрации силикат-ионов на величину аналитического сигнала (концентрация фосфат-ионов 0.1 мг/л, объем пробы 1.8 мл, температура нагревания смеси 45°C, время нагревания 15 мин, высаливающий агент — NaCl, концентрация NaCl 10%, агент коацервации — пивалевая кислота, $n = 3$).

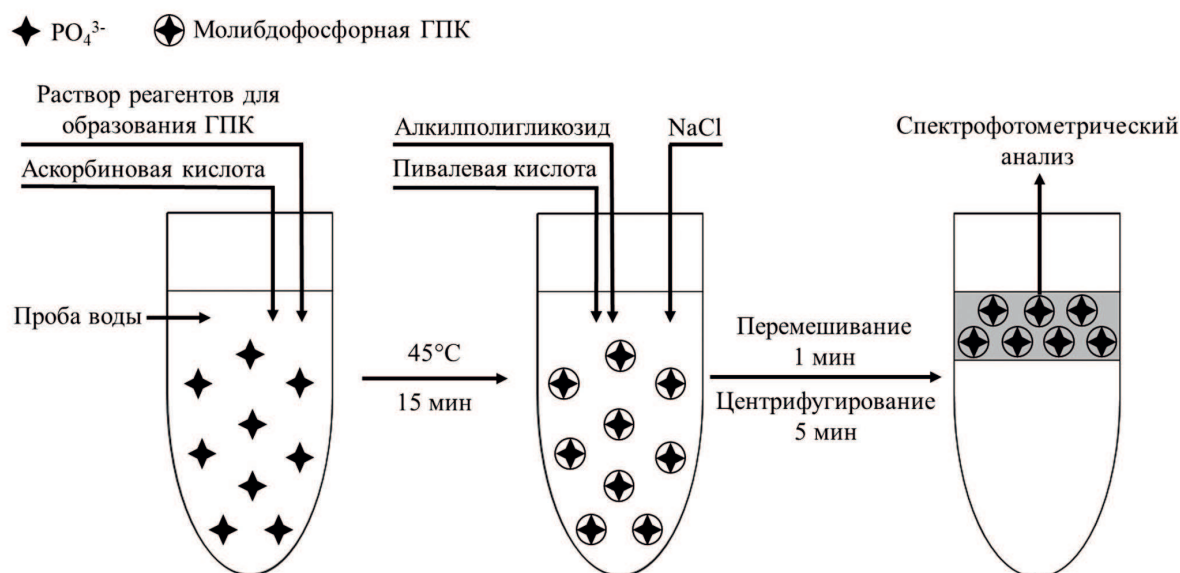


Рис. 5. Схема выполнения мицеллярной микроэкстракции при определении фосфат-ионов в водных средах.

В полимерную пробирку помещают 1.8 мл пробы воды, добавляют 70 мкл раствора реагентов и перемешивают. Далее к раствору добавляют 40 мкл раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 100 г/л, перемешивают и термостатируют в течение 15 мин при 45°C. Затем к реакционной смеси добавляют навеску хлорида натрия (0.2 г) и перемешивают в течение 1 мин. К полученному раствору добавляют 1.2 мл 12%-ного раствора АПГ с содержанием винной кислоты 1%, а также 210 мкл пивалевой кислоты в качестве агента коацервации и интенсивно перемешивают вручную в течение 1 мин. Для разделения фаз экстракционную систему центрифугируют в течение 5 мин при 5000 об/мин. Полученную мицеллярную фазу разбавляют изопропиловым спиртом в 1.2 раза. Оптическую плотность экстракта измеряют при 800 нм относительно холостой пробы. Холостую пробу готовят при использовании деионизованной воды, проводя ее через все стадии пробоподготовки.

При валидации разработанного способа экспериментально установили диапазон определяемых концентраций, предел обнаружения, предел определения, характеристики прецизионности и правильности. Для построения градуировочной зависимости использовали рабочие растворы фосфат-ионов. Диапазон определяемых концентраций составил 0.02–0.40 мг/л, предел обнаружения (3σ) — 5 мкг/л, предел определения — 20 мкг/л, коэффициент детерминации R^2 — 0.994. Согласно данным [19] содержание фосфат-ионов в питьевой воде не должно превышать 3.5 мг/л, а в воде для рыбохозяйственного производства — 0.2 мг/л. Для рек, впадающих в озера, ПДК фосфат-ионов составляет 0.05 мг/л [20]. Разработанный способ позволяет проводить мониторинг содержания фосфат-ионов в природных водах. Повторяемость и внутрилабо-

раторную прецизионность оценивали при помощи относительного стандартного отклонения s_r . Значения s_r в условиях повторяемости, рассчитанные по результатам пяти экспериментов, составили 12 и 4% для концентраций фосфат-ионов 0.02 и 0.4 мг/л соответственно. Значения s_r в условиях внутрилабораторной прецизионности, рассчитанные на основании средних значений результатов экспериментов, полученных в течение пяти разных дней, составили 15 и 5% для 0.02 и 0.4 мг/л фосфат-ионов соответственно. Время одного анализа не превышает 30 мин.

Для оценки правильности определяли фосфат-ионы в природных водах (морской, речной и колодезной) методом введено–найденно. Рассчитывали степень выделения по формуле:

$$\text{Степень выделения} = \frac{c_{\text{с добавкой}} - c_{\text{без добавки}}}{c_{\text{добавки}}} \times 100\%,$$

где $c_{\text{с добавкой}}$ — концентрация фосфатов в пробе с введенной добавкой, мг/л; $c_{\text{без добавки}}$ — концентрация фосфатов в пробе, мг/л; $c_{\text{добавки}}$ — концентрация введенной в пробу добавки, мг/л. Согласно полученным результатам (табл. 1) фосфат-ионы присутствуют в пробах природной воды в концентрациях, не превышающих предельно допустимой концентрации для питьевой воды (3.5 мг/л [19]). Разработанный способ обеспечивает степени выделения аналитов от 91 до 109%. В соответствии с данными [20] для проб с содержанием аналита на уровне 10 мг/кг и менее степень выделения от 80 до 110% можно считать приемлемой.

* * *

Разработан способ мицеллярной микроэкстракции на основе АПГ (C_8 – C_{10}) для спектрофотометрического определения фосфат-ионов

Таблица 1. Результаты определения фосфат-ионов в природных водах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Проба	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Степень выделения, %
Морская вода	0	0.238 ± 0.020	–
	0.150	0.398 ± 0.029	106
	0.300	0.516 ± 0.019	93
Речная вода	0	0.914 ± 0.025	–
	0.500	1.46 ± 0.12	109
	1.000	1.82 ± 0.25	91
Колодезная вода	0	0.81 ± 0.11	–
	0.400	1.18 ± 0.11	92
	0.800	1.56 ± 0.13	96

в водных средах. Способ позволяет определять фосфат-ионы в присутствии силикат-ионов в пробе в концентрациях до 1 мг/л. За счет проведения экстракции с использованием природного ПАВ способ является экологически безопасным, а отсутствие дорогостоящего и труднодоступного оборудования делает его простым и экономичным. Предложенный способ мицеллярной микроэкстракции открывает новые возможности для выделения других неорганических аналитов (например, ионов металлов в форме их комплексов с хромогенными реагентами).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 24-23-00052, <https://rscf.ru/project/24-23-00052/>) за финансовую поддержку проводимых исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vakh C., Koronkiewicz S. Surfactants application in sample preparation techniques: Insights, trends, and perspectives // Trends Anal. Chem. 2023. V. 165. Article 117143.
2. Ballesteros-Gomez A., Rubio S., Perez-Bendito D. Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 530.
3. Zhavoronok M.F., Vakh C., Bulatov A. Automated primary amine-based supramolecular solvent microextraction with monoterpenoid as coacervation agent before high-performance liquid chromatography // J. Food Compos. Anal. 2023. V. 116. Article 105085.
4. Timofeeva I., Stepanova K., Bulatov A. In-syringe surfactant-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in supramolecular solvent from tea infusion // Talanta. 2021. V. 224. Article 121888.
5. Bogdanova P., Pochivalov A., Vakh C., Bulatov A. Supramolecular solvents formation in aqueous solutions containing primary amine and monoterpenoid compound: Liquid phase microextraction of sulfonamides // Talanta. 2020. V. 216. Article 120992.
6. Pochivalov A., Fedorova A., Yakimova N., Safonova E., Bulatov A. Primary amine citrate-based supramolecular designer solvent: Preconcentration of ochratoxin A for determination in foods by liquid chromatography // Anal. Chim. Acta. 2024. V. 1285. Article 341991.
7. Zhavoronok M.F., Pochivalov A., Nugbienyo L., Bulatov A. Primary amine supramolecular solvent microextraction for smartphone-based determination of calcium in milk and infant formula // J. Food Compos. Anal. 2023. V. 124. Article 105700.
8. Bogdanova P., Vakh C., Bulatov A. A surfactant-mediated microextraction of synthetic dyes from solid-phase food samples into the primary amine-based supramolecular solvent // Food Chem. 2022. V. 380. Article 131812.
9. Vakh C., Kasper S., Kovalchuk Y., Safonova E., Bulatov A. Alkyl polyglucoside-based supramolecular solvent formation in liquid-phase microextraction // Anal. Chim. Acta. 2022. V. 1228. Article 340304.
10. Ying G.G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment // Environ. Int. 2006. V. 32. P. 417.
11. Kovalchuk Y., Vakh C., Safonova E., Bulatov A. Primary amine-induced coacervation in alkyl polyglucoside micellar solution for supramolecular solvent-based microextraction // ACS Sustain. Chem. Eng. 2023. V. 11. P. 6302.
12. Elser J., Bennett E. A broken biogeochemical cycle // Nature. 2011. V. 478. P. 29.
13. Mackay S.E., Malherbe F., Eldridge D.S. Quaternary amine functionalized chitosan for enhanced adsorption of low concentration phosphate to remediate environmental eutrophication // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 653. Article 129984.

14. ГОСТ 18309-2014 Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М.: Стандартинформ, 2019. 22 с.
15. ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 37 с.
16. Balzer D. Cloud point phenomena in the phase behavior of alkyl polyglucosides in water // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 3375.
17. Нукитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. 424 с.
18. Gimbert L.J., Haygarth P.M., Worsfold P.J. Determination of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters using flow injection with a long path length liquid waveguide capillary cell and solid-state spectrophotometric detection // *Talanta*. 2007. V. 71. P. 1624–1628.
19. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
20. Badamasi H., Yaro M.N., Ibrahim A., Bashir I.A. Impacts of phosphates on water quality and aquatic life // *Chem. Res. J*. 2019. V. 4. P. 124.
21. Taverniers I., De Loose M., Van Bockstaele E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance // *Trends Anal. Chem.* 2004. V. 23. P. 535.

MICELLAR MICROEXTRACTION WITH ALKYL POLYGLYCOSIDES FOR PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHATE IONS IN AQUEOUS MEDIA

I. I. Timofeeva^{a, *}, M. A. Kochetkova^a, D. D. Dvoynikh^b, Ya. V. Safinskaya^a, E. A. Zubakina^b, A. V. Bulatov^a

^aSt. Petersburg State University, Institute of Chemistry
Universitetskii Ave., 26, 198504 Saint Petersburg, Russia

^bSt. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University
Prof. Popov Str., 14, lit. A, 197376 Saint-Petersburg, Russia

* E-mail: i.i.timofeeva@spbu.ru

Abstract. A micellar microextraction technique has been developed for the preconcentration and spectrophotometric determination of phosphate ions in aqueous media based on the formation of a reduced form of molybdenum phosphoric heteropolyacid and its extraction from the aqueous phase into a supramolecular solvent. In this case, *in situ* formation of the supramolecular solvent phase occurs when an amphiphile and a coacervation agent are introduced into the aqueous phase. The possibility of using biodegradable alkyl polyglycoside (C₈–C₁₀) as an amphiphile and carboxylic acids as coacervation agents has been studied. It is shown that in the acidic medium required for the formation of the reduced form of molybdenum phosphoric heteropolyacid, the phase of the supramolecular solvent is separated. The maximum absorbance of the extract is achieved using pivalic acid as a coacervation agent. The limit of detection (3σ) for phosphate ions is 5 μg/L. The technique is environmentally friendly and does not require the use of expensive equipment.

Keywords: micellar microextraction; supramolecular solvents; alkyl polyglycosides; spectrophotometry; phosphate ions; aqueous media.