

UDC 628.54.5

**ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF COBALT IN TABLE SALT AND BRINES**

Oleg I. Yurchenko, Tetiana V. Chernozhuk, Oleksii A. Kravchenko, Alexandr N. Baklanov\*

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Received 4 December 2024; accepted 16 August 2024; available online 20 October 2024

**Abstract**

The extraction of cobalt in the form of diethyldithiocarbamate with methyl isobutyl ketone and chloroform from sodium chloride solutions was investigated. It was found that the interfering effect of sodium chloride begins at 50 g/dm<sup>3</sup> when using methyl isobutyl ketone, and at 90 g/dm<sup>3</sup> when using chloroform. It is shown that fulvic acids in concentrations above 12.0 mg/dm<sup>3</sup> underestimate the results of cobalt determination, which makes quantitative determination impossible without the destruction of soluble organic compounds. It is proposed to use ultrasound with a frequency of 18–44 kHz and an intensity of  $\geq 5$  W/cm<sup>2</sup> for at least 60 s to destroy soluble organic substances of cobalt. It was found that when using the extraction system sodium diethyldithiocarbamate – methyl isobutyl ketone, the quantification limit of cobalt determination is 0.90 mg/kg, which is insufficient for the analysis of real objects of table salt. When using the extraction system sodium diethyldithiocarbamate – chloroform, the quantification limit of cobalt determination is 0.04 mg/kg, which is insufficient for the determination of cobalt in vacuum evaporated table salt. The influence of surfactant concentrations on the analytical signal value in the atomic absorption determination of cobalt was studied. It is shown that the maximum sensitivity of cobalt determination is achieved when using aqueous solutions of Triton X-100 ( $\omega = 5\%$ ). In this case, the sensitivity of cobalt determination increases by 1.53 times. A method for the determination of cobalt in table salt and brines has been developed. The limit of detection of cobalt is 0.026 mg/kg.

*Keywords:* table salt; sample preparation; extraction; ultrasound; Triton X-100; atomic absorption spectrometry.

**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ В КУХОННІЙ СОЛІ ТА РОЗСОЛАХ**

Олег І. Юрченко, Тетяна В. Черножук, Олексій А. Кравченко, Олександр М. Бакланов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

**Анотація**

Досліджено екстракцію кобальту у вигляді діетилдитіокарбамату метилізобутилкетонем та хлороформом із розчинів кухонної солі. Встановлено, що заважаючий вплив хлориду натрію починається за використання метилізобутилкетону з 50 г/дм<sup>3</sup>, а за використання хлороформу – з 90 г/дм<sup>3</sup>. Показано, що фульвокислоти у концентрації понад 12.0 мг/дм<sup>3</sup> занижують результати визначення кобальту, що робить кількісне визначення неможливим без руйнування розчинних органічних сполук. Запропоновано для руйнування розчинних органічних речовин кобальту використовувати дію ультразвуку частотою 18–44 кГц та інтенсивністю  $\geq 5$  Вт/см<sup>2</sup> протягом не менше 60 с. Встановлено, що за використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію – метилізобутилкетон нижня межа визначення кобальту становить 0.90 мг/кг, що недостатньо для аналізу реальних об'єктів кухонної солі. Під час використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію – хлороформ нижня межа визначення кобальту дорівнює 0.04 мг/кг, що недостатньо для визначення кобальту в вакуум-випарній кухонній солі. Досліджено вплив концентрацій поверхнево-активних речовин на величину аналітичного сигналу в ході атомно-абсорбційного визначення кобальту. Показано, що максимальна чутливість визначення кобальту досягається за умови використання водних розчинів Тритон X-100 ( $\omega = 5\%$ ). Водночас чутливість визначення кобальту підвищується у 1.53 рази. Розроблено методику визначення кобальту в кухонній солі та розсолах. Межа виявлення кобальту – 0.026 мг/кг.

*Ключові слова:* кухонна сіль; пробопідготовка; екстракція; ультразвук; тритон X-100; атомно-абсорбційна спектроскопія.

\*Corresponding author: e-mail: [baklanov\\_oleksandr@meta.ua](mailto:baklanov_oleksandr@meta.ua)

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.292361

## Вступ

Характеристична концентрація визначення кобальту полум'яним атомно-абсорбційним методом в водах – 0.15 мг/л, у кухонній солі – 15.0 мг/кг, що недостатньо для аналізу реальних об'єктів – розсолів і кухонної солі [1–5]. Найбільш ефективним методом концентрування мікроелементів для наступного атомно-абсорбційного визначення вважається екстракція [5–10].

Для екстракції важких металів із розчинів кухонної солі найбільше розповсюдження отримали наступні екстракційні системи: діетилдитіокарбамат натрію – метилізобутилкетон та діетилдитіокарбамат натрію – хлороформ. Ці системи дозволяють проводити групове екстракційне концентрування свинцю, міді, кадмію, цинку та кобальту із розчинів кухонної солі. Тобто вони дозволяють в одному екстракті визначати кілька токсичних елементів, вміст яких у кухонній солі нормується [5; 6].

На концентрування свинцю, міді, кадмію та цинку екстракцією впливають присутні в розчині гумінові речовини, зокрема гумінові і фульвокислоти (ФК), що утворюють з кобальтом стійкі комплексні сполуки. Це призводить до зниження результатів аналізу та вимагає в процесі пробопідготовки стадії руйнування органічних сполук [5]. Для руйнування розчинних органічних сполук у водах, розсолах та розчинах кухонної солі використовують методи хімічного окиснення, дію ультразвуку та мікрохвильового опромінення [12–21]. Для руйнування органічних сполук свинцю, міді, кадмію та цинку автори роботи [5] використовували дію ультразвуку частотою 17–47 кГц. Водночас ступінь руйнування органічних сполук була не менше, ніж 95 %.

Мета роботи – розробити методіку екстракційно-атомно-абсорбційного визначення кобальту у кухонній солі з використанням руйнування органічних сполук дією ультразвуку.

## Експериментальна частина

В роботі використано атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 (Німеччина), полум'я «ацетилен – повітря», лампу з порожнистим катодом Narva. Вимірювання проводили за довжини хвилі 240.7 нм, спектральній щільності монохроматору 15 мм. Розчини для побудови градуального графіку готували на основі стандартного зразку водного розчину

кобальту виробництва Фізико – хімічного інституту ім. А.В. Богатського (м. Одеса) та хлориду натрію х.ч. для спектрального аналізу. Використовували двічі дистильовану воду, ПАР Тритон Х-100,  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ,  $n = 9-10$ ,  $M_r = 631$  г/моль, ККМ =  $2.9 \times 10^4$  моль/л. Інші хімічні реактиви були кваліфікації не нижче х.ч.

Пробопідготовка. Відповідну кількість хлориду натрію або кухонної солі розчиняли у дистильованій воді в ділильній лійці. Приливали необхідну кількість аміачного буферного розчину з рН 9.3 розчину діетилдитіокарбамату натрію та хлороформу або метилізобутилкетону і збовтували протягом 5 хв [5].

За умови використання хлороформу, після поділу шарів зливали органічний шар у тигель, а водний шар промивали порцією хлороформу. Екстракти об'єднували та озоляли на електроплитці та розчиняли у відповідній кількості соляної кислоти (1 : 1).

Переносили отриманий розчин в мірну колбу місткістю 25 мл, додавали по 2 мл Тритону Х-100 ( $\omega = 5\%$ ) та доводили об'єм розчину в колбі соляною кислотою (1:1) до мітки. Ретельно перемішували та розпорошували в полум'я «ацетилен – повітря» атомно-абсорбційного спектрометра. За використання метилізобутилкетону екстракцію проводили в мірній колбі. Після повного поділу шарів, верхній органічний шар розпорошували в полум'я «ацетилен – повітря» атомно-абсорбційного спектрометра.

У зв'язку з тим, що понад 95 % розчиненої органічної речовини розсолів та кухонної солі складають фульвокислоти (ФК) [5], вивчали вплив на процеси екстракційного концентрування кобальту ФК. Використовували препарати ФК, виділені з донних відкладень і розсолів соляних басейнів Генічеського солезаводу за методикою згідно [5]. Для руйнування розчинних органічних сполук кобальту використовували дію ультразвуку частотою 17–47 кГц, інтенсивністю 1–7 Вт/см<sup>2</sup> протягом 10–90 с.

## Результати та їх обговорення

Заважаючий вплив хлориду натрію на процес екстракції кобальту із розчину хлориду натрію з використанням екстракційних систем діетилдитіокарбамат натрію – хлороформ та діетилдитіокарбамат натрію – метилізобутилкетон починається з концентрації відповідно 50 і 90 г/дм<sup>3</sup> (рис. 1).

Водночас максимально можливий ступінь вилучення кобальту становить 98 та 95 % відповідно. Встановлено, що фульвокислоти у концентраціях понад 12.0 мг/дм<sup>3</sup> знижують результати визначення кобальту під час екстрагування кобальту у вигляді діетилдитіокарбамату як метилізобутилкетон, так і хлороформом (рис. 2).

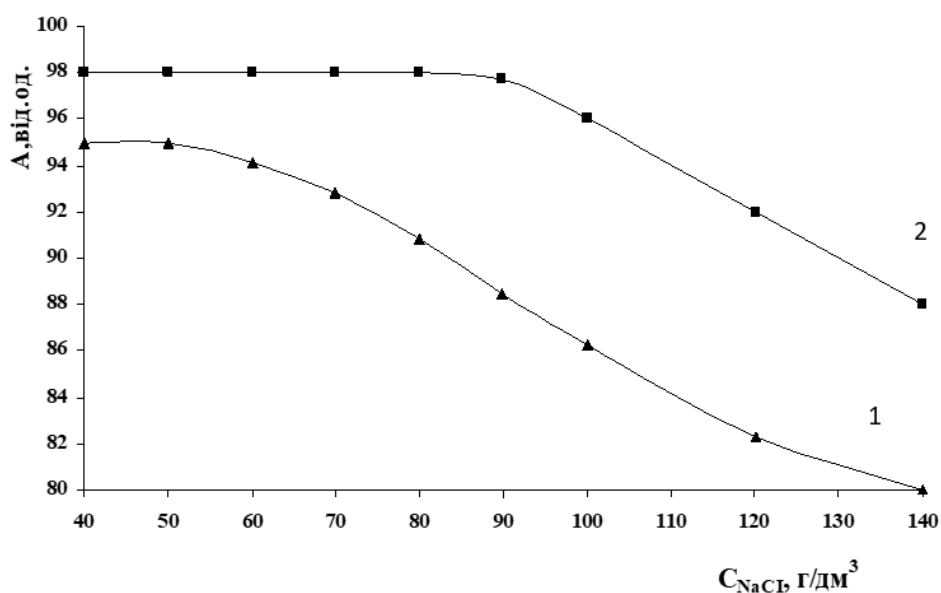


Fig. 1. The influence of sodium chloride concentration on the value of the analytical signal of cobalt when using the extraction system: 1 - sodium diethyldithiocarbamate - methyl isobutyl ketone; 2 - sodium diethyldithiocarbamate - chloroform

Рис. 1. Вплив концентрації хлориду натрію на величину аналітичного сигналу кобальту під час використання екстракційної системи: 1 - діетилдитіокарбамат натрію-метилізобутилкетон; 2 - діетилдитіокарбамат натрію-хлороформ

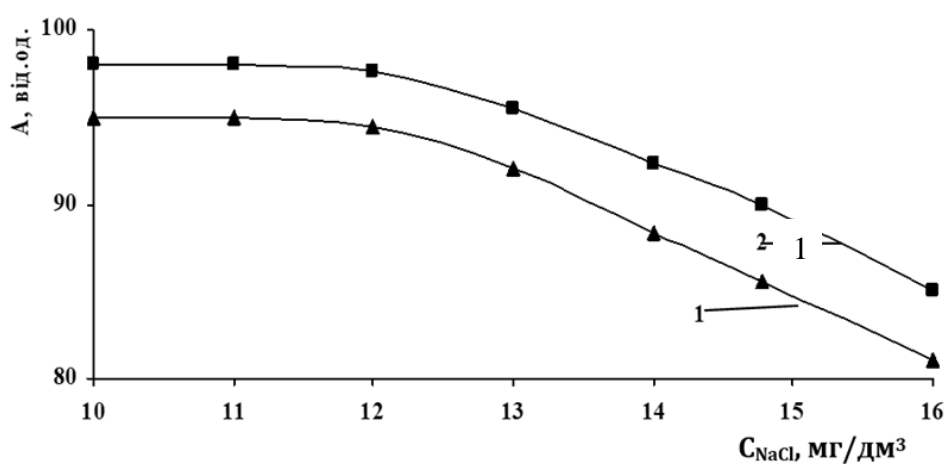


Fig. 2. Influence of the concentration of fulvic acids on the value of analytical signal of cobalt when using the extraction system: 1 - sodium diethyldithiocarbamate - methyl isobutyl ketone; 2 - sodium diethyldithiocarbamate - chloroform

Рис. 2. Вплив концентрації фульвокислот на величину аналітичного сигналу кобальту під час використання екстракційної системи: 1 - діетилдитіокарбамат натрію-метилізобутилкетон; 2 - діетилдитіокарбамат натрію-хлороформ

В ході визначення кобальту в розсолах і розчинах кам'яної і басейнової кухонної солі без використання стадії руйнування органічних сполук були отримані занижені результати аналізу (табл. 1). Причому, введено кількість кобальту в розчини басейнової кухонної солі і розсоли, які характеризуються

значним вмістом ФК (>12мг/дм<sup>3</sup>), кількісно виявити не вдалося без руйнування органічних сполук (табл. 1).

У табл. 2 наведено вплив параметрів ультразвуку на ступінь руйнування розчинних органічних речовин у розчинах кухонної солі.

## Results of determination of cobalt in brines and table salt

Таблиця 1

## Результати визначення кобальту у розсолах і кухонній солі

ОБ'ЄКТ АНАЛІЗУ	Введено кобальту, мг/дм <sup>3</sup>	Знайдено кобальту, мг/кг, відносно стандартне відхилення (P = 0.95, n = 6)					
		Без руйнування органічних сполук		З руйнуванням органічних сполук			
		X	S <sub>r</sub>	Хімічним окисненням (стандартна методика)		Дією УЗ	
				X	S <sub>r</sub>	X	S <sub>r</sub>
Розсіл, Геройський солезавод	0	0.57	0.024	3.32	0.084	3.58	0.052
Кухонна сіль, Генічеський солезавод	3.00	3.01	0.026	6.03	0.085	6.48	0.054
Кухонна сіль, ДП «Артемсіль», руд. 7	0	1.15	0.022	3.53	0.084	3.63	0.053
Кухонна сіль, Слов'янська соледобувна компанія	3.00	2.06	0.026	6.21	0.085	6.55	0.057
Кухонна сіль, Слов'янська соледобувна компанія	0	0.65	0.026	0.93	0.076	1.03	0.043
	1.00	1.60	0.028	1.84	0.071	2.04	0.045
	0	0.25	0.045	0.22	0.096	0.27	0.061
	1.00	1.22	0.032	1.19	0.093	1.26	0.067

Table 2

## Influence of ultrasound parameters on the degree of destruction of organic compounds of cobalt

Таблиця 2

## Вплив параметрів ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук кобальту

Інтенсивність УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь руйнування, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь руйнування, %	Час дії ультразвуку, с	Ступінь руйнування, %
1.0	45.2	17	94	10	53.7
2.0	58.6	18	97.2	20	90.4
3.0	63.1	19	97.4	30	92.1
4.0	69.4	30	97.5	45	93.4
4.5	93.5	34	97.6	55	94.8
5.0*	45.1	38	97.4	60	97.4
5.0	97.4	44	98.0	70	97.8
6.0	97.6	45	93.4	80	97.3
7.0	97.4	47	91.2	90	97.4

У таблиці наведені усереднені результати шести дослідів. Досліди проводились в умовах насичення розчинів CO<sub>2</sub>. У дослідженні впливу інтенсивності УЗ використовували УЗ частотою 38 кГц протягом 60 с. В дослідженні впливу частоти УЗ використовували УЗ інтенсивністю 5.0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 60 с. В дослідженнях часу дії УЗ використовували УЗ інтенсивністю 5.0 Вт/см<sup>2</sup>, частотою 38 кГц.

Як видно з результатів досліджень, оптимальними параметрами ультразвуку є частота 18–44 кГц, інтенсивність – не менше 5.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії – не менше 60 с. Такі параметри ультразвуку забезпечують ступінь руйнування розчинених органічних речовин кобальту – 97.4–98.0%. Під час проведення дослідів в умовах насичення проби CO<sub>2</sub>, звукохімічні реакції не протікають. Це пов'язано з тим, що CO<sub>2</sub> проникає в середину

кавітаційного пухирця і нівелює збуджені стани та заважає електричному пробію [13]. Отже визначальним чинником ультразвукового руйнування органічних сполук кобальту є протікання звукохімічних реакцій між розчиною речовиною та радикалами, що утворюються під дією УЗ [13].

Під час використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію – метилізобутилкетон нижня межа визначення кобальту – 0.90 мг/кг, що недостатньо для аналізу реальних об'єктів кухонної солі. За використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію – хлороформ нижня межа визначення кобальту – 0.04 мг/кг. Різниця у нижній межі визначення кобальту пояснюється наступним. Метилізобутилкетон помітно розчиняється у воді, тому кількісна екстракція можлива за максимального

співвідношення водна фаза – метилізобутилкетон 10 : 1, у той же час за використання хлороформу – 100 : 1. Також слід зазначити, що екстракційна система з хлороформом дозволяє проводити екстракцію з розчинів кухонної солі з концентрацією 90 г/л, а екстракційна система з метилізобутилкетон – 50 г/л (рис. 1).

Однак, екстракційна система з метилізобутилкетон дозволяє

безпосередньо розпорошувати екстракт у полум'я пальника атомно-абсорбційного спектрометра, до того ж чутливість підвищується завдяки додатковому пальному, а також меншій в'язкості метилізобутилкетону в порівнянні з водою [11].

У табл. 3 наведено результати дослідів, щодо впливу додатку ПАР на нижню межу визначення кобальту в кухонній солі.

Table 3

Effect of Triton X-100 concentration on the lower limit of atomic absorption determination of cobalt (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 3

Вплив концентрації Тритон X-100 на нижню межу атомно-абсорбційного визначення кобальту (n = 5, P = 0.95)

w(Тритон X-100),%	Нижня межа визначення кобальту в кухонній солі	
	C(Co) мг/кг	S <sub>r</sub>
3%	0.041	0.054
4%	0.037	0.044
5%	0.026	0.033
6%	0.032	0.054

Таким чином, додавання ПАР Тритон X-100 до 5 % сприяє підвищенню чутливості атомно-абсорбційного визначення кобальту у розчинах кухонної солі у 1.51 разів (табл. 3), що підвищує надійність визначення кобальту. Імовірно, підвищення чутливості пов'язано зі зменшенням в'язкості аналізованого розчину.

В результаті проведених досліджень запропонована методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення вмісту кобальту в кухонній солі та розсолах. Правильність методики перевірена аналізом одних і тих же проб стандартною методикою та методом «введено-знайдено» (табл. 3). Нижня межа визначення кобальту в кухонній солі та розсолах становила 0.026 мг/кг.

## Висновки

Досліджено вплив концентрацій хлориду натрію та фульвокислот на екстракцію кобальту у вигляді діетилдитіокарбамату метилізобутилкетон та хлороформом. Встановлено, що заважаючий вплив хлориду натрію починається за використання метилізобутилкетону з 50 г/дм<sup>3</sup>, а за використання хлороформу – з 90 г/дм<sup>3</sup>. Водночас максимально можливий ступінь вилучення кобальту становить 98 та 95 %, відповідно.

Встановлено, що ФК у концентраціях понад 12.0 мг/дм<sup>3</sup> занижують результати визначення кобальту під час екстрагування у вигляді діетилдитіокарбамату. ФК в ході екстракції переходять як у метилізобутилкетон, так і у хлороформ і, як

результат, кількісне визначення вмісту кобальту у кухонній солі басейнового та кам'яного засобів виробництва не представляється можливим без руйнування розчинених органічних речовин. Запропоновано для руйнування розчинних органічних речовин кобальту використовувати дію ультразвуку частотою 18–44 кГц, інтенсивністю  $\geq 5$  Вт/см<sup>2</sup> протягом не менше 60 с. Експериментально показано, що визначальним фактором руйнування органічних речовин кобальту під дією ультразвуку є протікання звукохімічних реакцій.

Встановлено, що під час використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію - метилізобутилкетон нижня межа визначення кобальту становить 0.90 мг/кг, що недостатньо для аналізу реальних об'єктів кухонної солі. За умови використання екстракційної системи діетилдитіокарбамат натрію – хлороформ нижня межа визначення кобальту – 0.04 мг/кг. Запропоновано для підвищення чутливості визначення кобальту додавати Тритон X-100 ( $\omega = 5$  %). Водночас чутливість визначення кобальту підвищується у 1.51 рази.

В результаті проведених досліджень запропонована методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення вмісту кобальту в кухонній солі та розсолах. Правильність методики перевірена аналізом одних і тих же проб стандартною методикою та методом «введено-знайдено» (табл. 3).

Нижня межа визначення кобальту в кухонній солі та розсолах становить 0.026 мг/кг.

## References

- [1] Eftekhari, M. H., Mazloomi, S.M., Akbarzadeh, M., Ranjbar, M. (2014). Content of toxic and essential metals in recrystallized and washed table salt in Shiraz, Iran. *J Environ Health Sci Engineer.* 12(10), 10–23. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-10>
- [2] Soylak, M., Peker, D. S. K., Turkoglu, O. (2019). Heavy metal contents of refined and unrefined table salts from Turkey, Egypt and Greece. *Environ. Monit. Assess.* 143(3), 267–272. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9975-9>
- [3] Heshmati, A. A. (2014). Determination of Heavy Metal Levels in Edible Salt. *Avicenna J. Med. Biochem.* 2(1), 7–19836. <https://doi.org/10.17795/ajmb-19836>
- [4] Carmen Yebra, M. (2012). A green analytical method using ultrasound in sample preparation for the flow injection determination of iron, manganese, and zinc in soluble solid samples by flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Methods Chem.* 298217. <https://doi.org/10.1155/2012/298217>
- [5] Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Pateleymonov, A. V., Baklanova, L. V., Baklanov, O. M. (2022). [Analytical chemistry of table salt, brines and highly mineralized waters]. Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University (in Ukrainian).
- [6] Karatepe, A. U., Soylak, M., Elci, L. (2016). Cobalt determination in natural water and table salt samples by flame atomic absorption spectroscopy on-line solid phase extraction combination. *Anal. Lett.* 35(12), 2363–2374. <https://doi.org/10.1081/AL-120016109>
- [7] Narin, I., Soylak, M. (2018). Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead (II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination. *Anal. Chim. Acta.* 493, 205–212. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00867-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00867-5)
- [8] Zaruba, S., Bozová, V., Vishnikin, A.B., Bazel', Ya. R., Šandrejová, J., Gavazov, K. Andrich, A. (2017). Vortex-assisted liquid-liquid microextraction procedure for iodine speciation in water samples. *Microchem. J.* 132, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.004>
- [9] Tamen, A.-E., Vishnikin, A. (2021). In-vessel headspace liquid-phase microextraction. *Anal. Chim. Acta* 1172, 338670. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338670>
- [10] Simonova, T. N., Dubrovina, V. A., Vishnikin, A. B. (2016). Speciation of chromium through aqueous two-phase extraction of complexes of Cr(III) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and Cr(VI) with 1,5-diphenylcarbazine. *J. Serb. Chem Soc.* 81(6), 645–659. <https://doi.org/10.2298/JSC150630016S>
- [11] Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice. Eds. H. M. Kingston, L. B. Jassie. Washington: American Chemical Society.
- [12] Priego-Capote, F., Luque de Castro, M. D. (2004). Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. *TrAC – Trends Anal. Chem.* 23, 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.06.006>
- [13] Yurchenko, O., Baklanov, A., Chernozhuk, T. (2021). *Chemical applications of ultrasound: On the use of ultrasound in the analysis and technology of brines and sodium chloride solutions.* LAP LAMBERT Academic Publishing.
- [14] Zhang, C., Richard, A., Hao, W., Liu C., Tang, Z. (2022). Trace metals in saline waters and brines from China: Implications for tectonic and climatic controls on basin-related mineralization. *J Asian Earth Sci.* 233, 105263. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2022.105263>
- [15] Ferreira, S. L. C., Miró, M., Da Silva E. G. P., Matos, G. D., Dos Reis, P. S., Brandao, G. C. (2010). Slurry sampling – An analytical strategy for the determination of metals and metalloids by spectroanalytical techniques. *Appl. Spectrosc. Rev.* 45, 44–62. <https://doi.org/10.1080/05704920903435474>
- [16] Vishnikin, A. B., Svinarenko, T. Ye., Sklenářová, H., Solich, P., Bazel, Ya. R., Andrich, V. (2010). 11-Molybdobismuthophosphate – a new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems. *Talanta* 80(5), 1838–1845. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.031>
- [17] Amorim, F. A. C., Ferreira, S. L. C. (2005). Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 65, 960–964. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.027>
- [18] Khaniki, G. R. J., Dehghani, M. H., Mahvi, A. H., Nazmara, S. (2007). Determination of trace metal contaminants in edible salts in Tehran (Iran) by atomic absorption spectrophotometry. *J. Biol. Sci.* 7, 811–814. <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.811.814>
- [19] Duran, C., Camoglu, A. Y., Ozdes, D., Bekircan, O. (2023). A green and simplified approach for the quantitative and sensitive analysis of heavy metal ions in sea and stream waters. *Water Sci. Technol.* 88, 2862–2972. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.371>
- [20] Chmilenko, F. A., Baklanov, A. N., Sidorova, L. P., Lebedeva, E. V., Lebedeva, A. V. (2001). Ultrasonic intensification of sample preparation for the spectrophotometric determination of arsenic in foodstuffs. *J. Anal. Chem.* 56, 13–16. <https://doi.org/10.1023/A:1026755025799>
- [21] Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Baklanov, A. N., Baklanova, L. V., Kravchenko O. A. (2018). Analytical signal amplification technologies in sonoluminescence spectroscopy by double-frequency ultrasound. *Methods Objects Chem. Anal.* 13, 103–109. <https://doi.org/10.17721/moca.2018.103-109>