



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
 editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 543.421:546.76

ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF CHROME IN VARIOUS FORMS OF EXISTENCE IN SALT SOLUTIONS USING ULTRASOUND

Oleg I. Yurchenko, Tetiana V. Chernozhuk, Ivan R. Shevchenko, Larisa V. Baklanova,
 Alexandr N. Baklanov*

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine
 Received 6 March 2025; accepted 29 August 2025; available online 20 October 2025

Abstract

For the formation of chromium acetylacetonate at room temperature in solutions of common salt, the action of high-frequency ultrasound with a frequency of 5.0–6.0 MHz, an intensity of 6.0–7.0 W/cm² and an exposure time of at least 3.0 min was used. When using high-frequency ultrasound to form chromium acetylacetonate, the extraction percentage of chromium (III) from solutions with a sodium chloride concentration of 90 g/l and 120 g/l increases, compared to the use of low-frequency ultrasound from 94.0–95.0 % and 90.4–90.8 % to 97.0–98.0 % and 94.3–95.0 %, respectively. It has been experimentally proven that the formation of chromium acetylacetonate occurs precisely under the influence of ultrasound and, in particular, due to cavitation effects that cause sonochemical reactions. It is shown that the treatment of the analyzed solutions with ultrasound of the specified parameters does not change the state of chromium. The use of simultaneous action of ultrahigh-frequency ultrasound and low-frequency ultrasound in the destruction of soluble organic chromium compounds has been studied. The use of simultaneous action of ultrahigh-frequency and low-frequency ultrasound for the destruction of dissolved organic chromium compounds, in comparison with the use of simultaneous action of high-frequency ultrasound and low-frequency ultrasound, leads to an increase in the degree of destruction from 95–96 % to 98–99 %. A series of methods for determining the content of chromium in table salt in various forms of existence: chromium (III), chromium(VI) and chromium in the forms of compounds with organic substances has been developed. The accuracy of the methods has been verified by the "added-found" method, as well as by analyzing the same samples by an alternative method. The detection limit of chromium determination is 0.01 mg/kg.

Keywords: table salt; chromium; chromium acetylacetonate; ultrasound; atomic absorption spectrometry.

АТОМНО – АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ В РІЗНИХ ФОРМАХ ІСНУВАННЯ В РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ

Олег І. Юрченко, Тетяна В. Черножук, Іван Р. Шевченко, Лариса В. Бакланова,
 Олександр М. Бакланов

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

Анотація

Для утворення ацетилацетонату хрому за кімнатної температури в розчинах кухонної солі використано дію високочастотного ультразвуку з частотою 5.0–6.0 МГц, інтенсивністю 6.0–7.0 Вт/см² за часу дії не менше 3.0 хв. Використанні дії високочастотного УЗ для утворення ацетилацетонату хрому підвищує ступінь вилучення хрому (III) із розчинів з концентрацією хлориду натрію 90 г/л та 120 г/л порівняно з використанням УЗ низької частоти з 94.0–95.0 % та 90.4–90.8 % до 97.0–98.0 % та 94.3–95.0 % відповідно. Експериментально доведено, що утворення ацетилацетонату хрому відбувається саме під впливом ультразвуку і, зокрема, внаслідок кавітаційних ефектів, що викликають протікання звукохімічних реакцій. Показано, що обробка аналізованих розчинів ультразвуком зазначених параметрів не змінює стану хрому. Вивчено використання одночасної дії ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частоти під час руйнування розчинних органічних сполук хрому. Використання для руйнування розчинених органічних сполук хрому одночасної дії надвисокочастотного та низькочастотного ультразвуку в порівнянні з використанням одночасної дії високочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти приводить до підвищення ступеню руйнування з 95–96 % до 98–99 %. Розроблено комплекс методик визначення вмісту хрому в кухонній солі в різних формах існування: хром(III), хром(VI) та хром у формі комплексних сполук з органічними лігандами. Правильність методики перевірено методом «введено-знайдено», а також аналізом тих самих проб альтернативним методом. Межа виявлення хрому – 0.01 мг/кг.

Ключові слова: кухонна сіль; хром; ацетилацетонат хрому; ультразвук; атомно-абсорбційна спектроскопія.

*Corresponding author: e-mail: baklanov_oleksandr@meta.ua

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i3.325631

Вступ

Хром належить до токсичних елементів, які мають сильну канцерогенну дію. Вміст хрому регламентується в харчових продуктах та питній воді [1–6]. Крім того, через різну токсичність вміст хрому(III) та хрому(VI) регулюється окремо. Так, для питної води гранично допустима концентрація 0.5 мг/л для хрому(III), 0.05 мг/л для хрому(VI) [1; 7–10]. У кухонній солі фоновий вміст загального хрому становить 0.03–3.1 мг/кг, залежно від родовища. Згідно з санітарно-протиепідемічними та санітарно-токсикологічними правилами та нормами СанПіН 42-123-4089, вміст хрому не повинен перевищувати 3.0 мг/кг [1; 5; 10].

Пряме визначення хрому в кухонній солі неможливе навіть з використанням таких чутливих методів хімічного аналізу, як атомно-абсорбційна спектrometerія в полум'яному та електротермічному варіантах та інверсійна вольтамперометрія. Це пов'язано з сильними матричними впливами, а також низьким вмістом хрому [1–4]. Тому використовується попереднє концентрування шляхом співосадження, екстракції, сорбції тощо [5–22].

Для визначення вмісту хрому в розчинах кухонної солі та розсолах у різних ступенях окиснення використовували наступні аналітичні методи: попереднє концентрування хрому(III) шляхом співосадження на колекторі магнію гідроксиді, а також екстракцією в вигляді ацетилацетонату хрому. Далі встановлювали суму хрому(III) та хрому(VI) після відновлення хрому(VI) до хрому(III). Вміст хрому(VI) розраховували за різницею між сумарним вмістом хрому та вмістом хрому(III) [1; 23–25].

Атомно-абсорбційний метод є одним із основних у визначенні хрому(III) після його екстракції в вигляді ацетилацетонату хрому ацетилацетоном або метилізобутилкетонем [1]. Однак цей метод дуже тривалий через необхідність кип'ятіння проби протягом 60–65 хв. для утворення ацетилацетонату хрому. Водночас ступінь вилучення хрому(III) становить 90–93 %, а кількісне вилучення хрому (ступінь вилучення хрому ≥ 90 %) є можливим із розчинів кухонної солі з концентрацією до 90 г/л [1].

У роботі [25] показана можливість прискорення утворення ацетилацетонату

хрому в 3 рази дією низькочастотного ультразвуку з частотою 15–47 кГц за інтенсивності ультразвуку 1.0–2.5 Вт/см² та тривалості дії ультразвуку більше 20 хв. Слід відзначити, що в порівнянні з класичним методом з використанням ацетилацетонату хрому, в якому застосовується кип'ятіння протягом 1 год, під час використання низькочастотного ультразвуку ступінь вилучення хрому із розчинів кухонної солі підвищується з 90–93 до 94–95 %, а кількісне вилучення хрому можливе з розчинів кухонної солі з концентрацією до 120 г/л.

На попереднє концентрування хрому із розчинів кухонної солі впливають гумінові й фульвокислоти, що зв'язують хром у міцні комплексні сполуки, які ускладнюють процеси попереднього концентрування екстракцією та співосадженням. Присутність гумінових та фульвокислот вимагає в процесі пробопідготовки проведення їхнього руйнування [1; 10; 25]. Для руйнування розчинних органічних сполук хрому найбільше поширення одержали методи, що ґрунтуються на використанні дії ультразвуку та мікрохвильового опромінення, причому найефективнішим виявилось застосування одночасної дії високочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти, коли ступінь руйнування становить 96–97 % [1; 10; 25].

Автори робіт [25–29] показали, що одночасна дія ультразвуку двох різних частот змінює характер та розміри кавітаційних пухирців. Тобто утворюються здебільшого малі кавітаційні пухирці, схлопування саме яких викликає процеси руйнування розчинених органічних речовин. До того ж, чим більша різниця частот ультразвуку, тим більш ефективними є ці процеси.

Одночасне використання ультрависокочастотного ультразвуку (10–20 МГц) та низькочастотного ультразвуку (18–100 кГц) для руйнування розчинних органічних речовин є не вивченим, принаймні ми не знайшли жодних згадок про це в літературі.

Мета роботи – розробити методикку атомно-абсорбційного визначення хрому в різних формах існування в розчинах кухонної солі з використанням високочастотного ультразвуку для прискорення синтезу ацетилацетонату хрому, а також одночасної дії надвисокочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти для руйнування розчинних сполук хрому.

Експериментальна частина

Ультразвукові коливання низької частоти ініціювали стандартними магнітострикційними випромінювачами з робочими частотами ультразвуку 20.0; 21.0; 22.0; 24.0; 25.0 і 26.0 кГц, під'єднаними до ультразвукового диспергатору УЗДН-1М. Використовували також п'єзоелектричні випромінювачі ультразвуку з резонансними частотами 4.5; 5.0; 6.0; 6.5; 7.0; 9.0; 10.0; 11.0; 12.0 і 13.0 МГц виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості типу ЦТС-19М, виготовлені з цирконату титану-свинцю із захисним покриттям із фторопласту, що підключалися до лампового генератора ультразвуку типу 24-УЗГІ-К-1,24М (Україна) [1; 25; 29].

Вміст хрому визначали з використанням атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина). Лампа з порожнистим катодом Narva (Німеччина). Полум'я ацетилен-повітря, відновне, 4 л/хв. Стандартні зразки водних розчинів хрому виробництва Фізико-хімічного інституту ім. А.В. Богатського (м. Одеса). Застосовували хлорид натрію х.ч. для спектрального аналізу, бідистильовану воду та інші хімічні реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Розчини насичували інертним газом, аргон, сорт вищий.

Методика проведення експерименту.

Визначення хрому(III). Наважку кухонної солі розчиняли в бідистильованій воді в ділильній лійці, додавали певну кількість хлоридної кислоти (1:1) (до рН 3), суміш ацетилацетону з хлороформом (1:1) струшували протягом 1 хв, відокремлювали органічний шар. У органічну фазу переходять іони Ni, Co, V, Fe(III), що заважають подальшому аналізу [1].

Водну фазу переносили в реактор з водяною сорочкою, що забезпечує можливість підтримки температури 20 ± 1 °C, доливали амоніак до рН 6, рівну кількість ацетилацетону та впливали ультразвуком з частотою 4.5–7.0 МГц, інтенсивністю 5.0–8.0 Вт/см², протягом ≥ 2 хв. До отриманого розчину додавали хлоридну кислоту до рН 3 та екстрагували хром (III) ацетилацетоном протягом 1 хв. Суміш центрифугували за 2000 об/хв. В органічній фазі встановлювали вміст хрому(III) в відновлювальному полум'ї ацетилен-повітря за резонансної лінії 357.9 нм.

Визначення хрому(III). Наважку кухонної солі масою 2.0000 г розчиняють у 10 см³ бідистильованої води, додають 0.05 см³ хлоридної кислоти (1:1) та 10 см³ суміші ацетилацетону з хлороформом (1:1), струшують суміш протягом 1 хв, органічну фазу відокремлюють. Водну фазу переносять у пробірку, додаванням амоніаку встановлюють рН 6 та додають 10 см³ ацетилацетону. Для утворення ацетилацетонату хрому діють ультразвуком частотою 5.0 МГц, інтенсивністю 6.0 Вт/см² протягом 3.0 хв. Потім додають 0.5 см³ хлоридної кислоти, 10 см³ ацетилацетону та струшують протягом 1 хв. Пробірку встановлюють у центрифугу і центрифугують за 2000 об/хв. У верхньому органічному шарі визначають вміст хрому полум'яним атомно-абсорбційним методом у відновлювальному полум'ї ацетилен-повітря за довжини хвилі 357.9 нм та ширині щілини монохроматора 0.2 нм. Межа виявлення хрому(III) 0.01 мг/кг. Для аналізу беруть 10 г розсолу зі вмістом натрію хлориду не більше 200 г/см³, за необхідності розсіл розбавляють бідистильованою водою.

Визначення хрому (VI). Оскільки в вигляді ацетилацетонату екстрагується тільки хром(III) [1], то під час визначення загального хрому, хром(VI) відновлювали до хрому(III) сульфідною кислотою. Вміст хрому(VI) встановлювали за різницею між вмістом загального хрому(III+VI) та хрому(III). Паралельно проводили такі дослід. В той самій пробі визначали вміст хрому: з утворенням ацетилацетонату хрому дією ультразвуку частотою 44 кГц з інтенсивністю 2.0 Вт/см² і тривалістю впливу 20 хв, а також з утворенням ацетилацетонату хрому кип'ятінням протягом 1 год.

Визначення хрому(VI). Наважку кухонної солі масою 2.0000 г розчиняють у 10 см³ бідистильованої води, додають 0.5 см³ сульфідної кислоти та кип'ятять протягом 10 хв для відновлення хрому(VI) до хрому(III). Далі визначають суму хрому(VI) та хрому(III). Вміст хрому(VI) знаходять по різниці між сумарним вмістом хрому(VI) та хрому(III) та знайденому раніше вмісту хрому(III).

Визначення загального вмісту хрому та хрому, зв'язаного з органічними лігандами. Наважку кухонної солі розчиняли в бідистильованій воді та проводили руйнування розчинних органічних сполук хрому дією низькочастотного ультразвуку, одночасною дією ультразвуку низької та

високої частот [1], а також одночасною дією ультразвуку низької частоти на ультразвуку надвисокої частоти. Далі визначали вміст загального хрому. Для визначення хрому, зв'язаного з органічними речовинами, від загального хрому віднімали сумарний вміст хрому(III) та хрому(VI) [1].

Оптимальні параметри одночасної дії надвисокочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти (частота, інтенсивність, тривалість дії) в ході руйнування розчинених органічних речовин експериментально встановлювали аналогічно до одночасної дії ультразвуку високої та низької частот [25]. Один із параметрів змінювали до отримання максимально можливого ступеню руйнування розчинених органічних речовин, а інші параметри залишали сталими [1; 25; 28].

Визначення загального хрому та хрому зв'язаного з органічними лігандами. Наважку кухонної солі масою 2.0000 г розчиняють у 10 см³ бідистильованої води, додають 0.5 см³ пероксиду водню та піддають одночасній дії ультразвуку надвисокої частоти – частотою 10 МГц, інтенсивністю 7 Вт/см² та ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 1 Вт/см² протягом 2 хв. Далі визначають вміст загального хрому, для визначення хрому, зв'язаного з органічними лігандами, від загального хрому віднімають сумарний вміст хрому(III) та хрому(VI).

Результати та їх обговорення

Концентрація хлориду натрію впливає на екстракцію хрому в вигляді ацетилацетонату хрому за використання попереднього кип'ятіння розчинів або під дією обробки розчинів ультразвуком низької або високої частоти (табл. 1). З використанням класичного

ацетилацетонатного методу з кип'ятінням проби протягом 1 години кількісна екстракція (ступінь вилучення $\geq 90\%$) можлива з розчинів з концентрацією хлориду натрію до 90 г/л, за використання обробки розчинів низькочастотним ультразвуком кількісна екстракція можлива до концентрації хлориду 120 г/л, а за використання обробки розчинів високочастотним ультразвуком кількісна екстракція можлива до концентрації хлориду 200 г/л. За кімнатної температури (20°C) без впливу ультразвуку екстракційного вилучення хрому(III) немає, як за використання низькочастотного ультразвуку, так і за використання ультразвуку високої частоти (табл. 1).

Обробка ультразвуком як високої, так і низької частот, насичених CO₂ розчинів натрію хлориду до утворення ацетилацетонату хрому не призводить (табл. 1). Відомо, що насичення розчинів газами зі значною розчинністю в воді запобігає електричному пробою всередині кавітаційних пухирців та нівелює збуджені стани і тим самим запобігає протіканню кавітації та звукохімічних реакцій [25–29]. Це свідчить про те, що в основі ефекту, який спостерігається (утворення ацетилацетонату хрому під дією ультразвуку) лежить протікання звукохімічних реакцій, оскільки відомо, що в розчинах, насичених CO₂, звукохімічні реакції не проходять (табл. 1) [25; 29]. Оскільки досліди проводилися за сталої температури (20±1 °C), то можна припустити, що утворення ацетилацетонату хрому відбувається саме під впливом ультразвуку і, зокрема, внаслідок кавітаційних ефектів, що викликають протікання звукохімічних реакцій [25–29] (табл. 1).

Table 1

The effect of sodium chloride concentration and chromium acetylacetonate formation method on the extraction percentage of chromium (III)

Таблиця 1

Вплив концентрації хлориду натрію та способів утворення ацетилацетонату хрому на ступінь вилучення введеного хрому(III)

Концентрація NaCl, г/л	Введено хрому(III), мг/кг	Хлорид натрію, хч для спектрального аналізу	
		Знайдено хрому, мг/кг	Ступінь вилучення хрому, %
Утворення ацетилацетонату хрому кип'ятінням розчину протягом 1 год			
80	0	-	-
	0.300	0.281	93.7
80	0	-	-
	0.300	0.283	94.3
80	0	-	-
	0.300	0.282	94.0
90	0	-	-

Продовження табл. 1

	0.300	0.273	91.3
90	0	-	-
	0.300	0.270	90.0
90	0	-	-
	0.300	0.276	92.0
100	0	-	-
	0.300	0.243	81.0
100	0	-	-
	0.300	0.244	81.3
100	0	-	-
	0.300	0.242	80.7
Утворення ацетилацетонату хрому дією УЗ частотою 44.0 кГц, інтенсивністю 2.0 Вт/см ² протягом 20 хв			
90	0	-	-
	0.300	0.282	94.0
90	0	-	-
	0.300	0.285	95.0
90	0	-	-
	0.300	0.283	94.3
*90	0	-	-
	0.300	-	-
**90	0	-	-
	0.300	-	-
120	0	-	-
	0.300	0.285	90.4
120	0	-	-
	0.300	0.283	90.8
120	0	-	-
	0.300	0.284	90.6
130	0	-	-
	0.300	0.250	83.3
130	0	-	-
	0.300	0.252	84.0
130	0	-	-
	0.300	0.250	83.3
Утворення ацетилацетонату хрому дією УЗ частотою 5.0 МГц, інтенсивністю 6.0 Вт/см ² , час дії 3.0 хв			
90	0	-	-
	0.300	0.294	98.0
90	0	-	-
	0.300	0.291	97.0
90	0	-	-
	0.300	0.293	97.7
*90	0	-	-
	0.300	-	-
**90	0	-	-
	0.300	-	-
120	0	-	-
	0.300	0.285	95.0
120	0	-	-
	0.300	0.283	94.3
120	0	-	-
	0.300	0.284	94.7
160	0	-	-
	0.300	0.279	93.0
160	0	-	-
	0.300	0.279	93.0
160	0	-	-
	0.300	0.280	93.3
180	0	-	-
	0.300	0.275	91.7
180	0	-	-

			Закінчення табл. 1
180	0.300	0.276	93.0
	0	-	-
200	0.300	0.275	91.7
	0	-	-
200	0.300	0.274	91.3
	0	-	-
200	0.300	0.272	90.7
	0	-	-
210	0.300	0.273	91.0
	0	-	-
210	0.300	0.247	82.3
	0	-	-
210	0.300	0.248	82.7
	0	-	-
210	0.300	0.246	82.0
	0	-	-

*Без дії ультразвуку, **обробка ультразвуком розчинів насичених CO₂.

Під час використання дії високочастотного ультразвуку для утворення ацетилацетонату хрому ступінь вилучення хрому(III) із розчинів з концентрацією хлориду натрію 90 г/л та 120 г/л підвищується порівняно з використанням УЗ низької частоти з 94.0–95.0 % та 90.4–90.8 % до 97.0–98.0 % та 94.3–95.0 % відповідно (табл. 1).

З табл. 2 видно, що найкращі результати були отримані за використання ультразвуку частотою 5.0–6.0 МГц. Для цього випадку ступінь вилучення хрому(III) із розчинів кухонної солі була трохи меншою, ніж із розчинів хлориду натрію. Це пояснюється заважаючим впливом гумінових та фульвокислот, що містяться в кухонній солі [25].

Table 2

Effect of ultrasound frequency on the extraction percentage of chromium(III)

Таблиця 2

Вплив частоти ультразвуку на ступінь вилучення хрому(III)					
Проба	Ступінь вилучення хрому(III), %				
	Частота ультразвуку, МГц				
	4.5	5.0	6.0	6.5	7.0
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 200 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	81.0	91.3	90.7	80.2	76.2
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 120 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	87.5	95.0	94.9	89.3	83.5
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 200 г/л, вміст хрому(III) 0.76 мг/кг	78.4	90.3	90.0	78.4	70.1
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 120 г/л, вміст хрому(III) 0.106 мг/кг	82.3	94.3	94.2	89.3	81.3

У табл. 2–9 представлено усереднені результати шести дослідів. Інтенсивність ультразвуку 6.0 Вт/см², час дії – 3.0 хв.

Table 3

Effect of ultrasound intensity on the extraction percentage of chromium(III)

Таблиця 3

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення хрому(III)					
Проба	Ступінь вилучення хрому (III), %				
	Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²				
	5	6	7	7.5	8
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 200 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	78.3	91.3	90.4	9.8	3.5
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 120 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	80.9	95.0	94.9	12.1	4.2
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 200 г/л, вміст хрому(III) 0.176 мг/кг	70.6	90.3	91.0	12.0	4.1
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 120 г/л, вміст хрому(III) 0.106 мг/кг	77.4	94.3	93.9	12.4	4.4

Частота ультразвуку 5.0 МГц, час дії – 3.0 хв.

У табл. 3 представлені результати дослідів з впливу інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення хрому(III) із розчинів хлориду натрію та кухонної солі. Оптимальна інтенсивність склала 6.0–7.0 Вт/см². Слід зазначити, що за інтенсивності 7.5 Вт/см² ступінь вилучення хрому(III) різко зменшується, що свідчить про руйнування ацетилацетонату хрому дією ультразвуку (табл. 3). Це підтверджується і наявністю в

розчині CH_3COOH , яка була визначена газохроматографічним методом з використанням тетрафенілсилану, нанесеного на цеоліт 545 (95 °С, газ-носії гелій) [1].

У табл. 4 представлені результати дослідів впливу часу дії ультразвуку на ступінь вилучення хрому(III) із розчинів хлориду натрію та кухонної солі. Із табл. 4 видно, що кількісний ступінь вилучення досягається дією ультразвуку не менше, ніж 3 хв.

Effect of ultrasound exposure time on the extraction percentage of chromium(III)

Table 4

Таблиця 4

Вплив часу дії ультразвуку на ступінь вилучення хрому(III)					
Проба	Ступінь вилучення хрому (III), %				
	Час дії ультразвуку, хв				
	1	2	3	4	5
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 200 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	60.1	73.2	91.3	91.5	91.3
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу, 120 г/л, введено хрому(III) 0.300 мг/кг	78.5	85.1	95.0	94.9	95.0
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 200 г/л, вміст хрому(III) 0.176 мг/кг	67.4	86.1	90.3	90.2	90.2
Кухонна сіль Генічеського солезаводу, 120 г/л, вміст хрому(III) 0.106 мг/кг	67.3	84.2	94.3	94.4	94.4

Частота ультразвуку 5.0 МГц, інтенсивність ультразвуку 6.0 Вт/см².

Слід також зазначити, що обробка аналізованих розчинів ультразвуком зазначених параметрів не змінює стану хрому, що підтверджується збігом результатів аналізу тих самих проб з використанням дії ультразвуку, як низької, так і високої частот та після кип'ятіння проби з ацетилацетоном (табл. 5). Результати визначення хрому після руйнування органічних сполук зросли на 17–26 % залежно від виду кухонної солі, що свідчить про присутність у цих об'єктах хрому в формі органічних сполук, що не екстрагуються ацетилацетоном (табл. 5).

Для руйнування розчинених органічних сполук хрому використовували відомі методи: кип'ятіння проби кухонної солі з персульфатом амонію у кислому середовищі [1; 29], дією ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см² протягом 4 хв та одночасною дією ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см² і ультразвуку частотою 1 МГц, інтенсивністю 4 Вт/см² протягом 2 хв [1; 25; 29].

Також для руйнування органічних сполук хрому використовували одночасну дію ультразвуку частотою 10 МГц, інтенсивністю 7 Вт/см² та ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 1 Вт/см² протягом 2 хв.

Під час руйнування органічних сполук хрому кип'ятінням проби кухонної солі з персульфатом амонію в кислому середовищі відносно стандартне відхилення отриманих результатів становить 0.092–0.101; за використання для руйнування органічних сполук ультразвуку низької частоти – 0.078–0.086; за використання одночасної дії ультразвуку високої та низької частот – 0.067–0.074; за використання одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот – 0.053–0.061. Покращення метрологічних характеристик визначення хрому внаслідок використання для руйнування розчинених органічних речовин хрому одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот у порівнянні з використанням одночасної дії ультразвуку високої та низької частот, а також дії ультразвуку тільки однієї низької частоти пояснюється більшою стабільністю роботи надвисокочастотних випромінювачів ультразвуку, водночас інтенсивність низькочастотного ультразвуку може бути суттєво зменшена, що зменшує в свою чергу внесок низькочастотного ультразвуку в підвищення відносного стандартного відхилення результатів аналізу (табл. 5) [25; 29].

Table 5

Results of chromium determination in table salt and sodium chloride

Таблиця 5

Результати визначення хрому в кухонній солі та хлориді натрію

Результати визначення вмісту хрому в кухонній солі та хлориді натрію					
Об'єкт аналізу	Введено Cr(III) або Cr(VI), мг/кг	Знайдено Cr, мг/кг / S _r (n=6)			
		Запропонований метод		Метод [1]	
		Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Без руйнування органічних речовин					
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0	0.080/0.047	0.134/0.048	0.076/0.052	0.127/0.054
	0.100	0.177/0.043	0.231/0.044	0.167/0.051	0.217/0.055
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	0	0.045/0.046	–	0.042/0.050	–
	0.050	0.093/0.044	0.050/0.045	0.087/0.053	0.047/0.055
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу	0	–0.050/0.042	–	–	–
	0.050		0.049/0.044	0.046/0.054	0.045/0.055
З руйнуванням органічних сполук кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі					
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0		0.249/0.092		0.245/0.097
	0.100		0.328/0.093		0.321/0.096
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	0		0.053/0.094		0.052/0.101
	0.050		0.091/0.092		0.090/0.98
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу	0		–		–
	0.050		0.045/0.095		0.43/0.100
З руйнуванням органічних речовин дією ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см ² протягом 4 хв					
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0		0.251/0.078		0.245/0.086
	0.100		0.334/0.079		0.326/0.084
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	0		0.056/0.079		0.053/0.086
	0.050		0.102/0.080		0.098/0.084
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу	0		–		–
	0.050		0.048/0.080		0.044/0.085
З руйнуванням органічних речовин одночасною дією ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см ² і ультразвуку частотою 1 МГц, інтенсивністю 4 Вт/см ² протягом 2 хв					
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0		0.258/0.070		0.249/0.074
	0.100		0.350/0.069		0.332/0.072
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	0		0.057/0.066		0.055/0.073
	0.050		0.103/0.068		0.101/0.072
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу	0		–		–
	0.050		0.048/0.067		0.046/0.073
З руйнуванням органічних сполук одночасною дією ультразвуку частотою 10 МГц, інтенсивністю 7 Вт/см ² та ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 1 Вт/см ² протягом 2 хв					
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0		0.267/0.056		0.256/0.060
	0.10		0.363/0.057		0.339/0.058
*Кухонна сіль Генічеського солезаводу	0	0.073/0.050	0.127/0.051	0.069/0.052	0.118/0.056
	0.10	0.171/0.051	0.221/0.052	0.164/0.051	0.207/0.057
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	0		0.059/0.057		0.057/0.61
	0.05		0.108/0.058		0.102/0.60
Хлорид натрію хч для спектрального аналізу	0		–		–
	0.20		0.049/0.053		0.047/0.60

Виконували аналіз розчинів кухонної солі та хлориду натрію з концентрацією 90 г/л. *Розчини насичували CO₂.

Як видно із даних табл. 5, повне руйнування органічних сполук хрому відбувається тільки за умови протікання звукохімічних реакцій. Після насичення проби CO₂ руйнування органічних сполук хрому не відбувалося, тому було визначено вміст хрому(III) та хрому (VI). Слід зазначити, що вміст хрому(III) та хрому (VI) був наближений до їхнього вмісту без

проведення руйнування органічних речовин (табл. 5).

У табл. 6 показано вплив частоти низькочастотного ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук хрому. Як видно з даних табл. 6, оптимальною частотою ультразвуку є 21–24 кГц. Саме в цьому частотному діапазоні низькочастотного ультразвуку формується найбільша кількість

малих кавітаційних пухирців, внаслідок схлопування яких і відбуваються кавітаційні процеси, що призводять до руйнування розчинених органічних речовин [1; 25; 29]. Слід також зазначити, що ступінь руйнування розчинених органічних сполук хрому в кухонній солі Дрогобицького солезаводу є більшою, ніж у кухонній солі Генічеського солезаводу. Це, імовірно, можна пояснити більшою акустичною міцністю органічних

речовин хрому в кухонній солі Генічеського солезаводу [1]. Під час проведення дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, тобто за насичення аналізованих розчинів CO_2 , ступінь руйнування органічних сполук хрому знижується до 4.6–5.3 %. Тобто частина розчинених органічних сполук хрому в кухонній солі руйнується під дією акустичних течій [25–29].

Table 6

The effect of low-frequency ultrasound on the degree of destruction of organic chromium substances

Таблиця 6

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь руйнування органічних речовин хрому							
Об'єкт аналізу	Ступінь руйнування органічних речовин хрому, % при частоті ультразвуку, кГц %						
	20	21	22	*22	24	25	26
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	83.5	98.0	98.5	4.6	97.9	89.3	70.4
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	88.3	98.7	99.2	5.3	98.7	92.3	76.4

Частота надвисокочастотного УЗ 10.0 МГц, інтенсивність – 7.0 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ – 1.0 Вт/см². Час дії УЗ – 2.0 хв. Концентрація кухонної солі 90 г/л. *Розчини насичували CO_2 .

У табл. 7 показано вплив частоти надвисокочастотного ультразвуку на ступінь руйнування органічних речовин хрому. Як

видно з даних табл. 7 оптимальною частотою ультразвуку є 10-11 МГц.

Table 7

The effect of ultra-high-frequency ultrasound frequency on the degree of destruction of organic chromium substances

Таблиця 7

Вплив частоти надвисокочастотного ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук хрому						
Об'єкт аналізу	Ступінь руйнування органічних речовин хрому, % при частоті ультразвуку, МГц %					
	9 МГц	10 МГц	*10 МГц	11 МГц	12 МГц	13 МГц
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	80.1	98.5	4.6	98.3	86.2	67.4
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	82.3	99.2	5.3	98.8	90.3	75.9

Частота низькочастотного УЗ 22.0 кГц, інтенсивність високочастотного УЗ – 7.0 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ – 1.0 Вт/см². Час дії УЗ – 2 хв. *Розчини насичували CO_2 .

У табл. 8 наведено вплив інтенсивності надвисокочастотного та низькочастотного ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук хрому. Із табл. 8 видно, що оптимальною інтенсивністю низько-

частотного ультразвуку є 1.0–2.0 Вт/см², а високочастотного – 6.0–8.0 Вт/см². Зазначимо, що час дії ультразвуку повинен бути не меншим ніж 2 хв (табл. 9).

Table 8

The influence of ultrasound intensity on the degree of destruction of organic chromium substances

Таблиця 8

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук хрому						
Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см ²	Ступінь руйнування органічних речовин хрому. Інтенсивність УЗ високої частоти, Вт/см ²					
	5.5	6.0	7.0	8.0	8.5	9.0
Розчинність хлориду натрію у пероксиді водню, г/100 мл						
0.50	56.0	64.8	65.3	70.1	62.3	55.2
1.0	65.3	97.9	98.5	99.3	67.0	58.2
1.5	76.1	98.0	98.8	98.2	70.4	62.3
2.0	80.1	98.1	98.3	98.0	75.3	65.2
2.5	82.2	96.2	94.0	95.2	72.9	61.3
3.0	78.0	79.2	87.2	88.2	65.4	54.2

Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц, частота надвисокочастотного УЗ – 10 МГц. Час дії УЗ – 2 хв. Використана сіль Генічеського солезаводу.

The effect of ultrasound exposure time on the degree of destruction of organic chromium substances

Table 9

Таблиця 9

Вплив часу дії ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук хрому

Об'єкт аналізу	Ступінь руйнування органічних речовин хрому, % при часі дії ультразвуку, хв. %					
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Кухонна сіль Генічеського солезаводу	57.2	86.3	98.5	98.7	98.2	98.9
Кухонна сіль Дрогобицького солезаводу	62.3	88.5	99.2	98.9	99.3	99.0

Частота надвисокочастотного УЗ 10.0 МГц, інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку – 7.0 Вт/см². Частота низькочастотного УЗ 22.0 кГц. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 1.0 Вт/см².

Таким чином, для руйнування органічних речовин хрому оптимальними параметрами є частота надвисокочастотного ультразвуку 10–11 МГц, частота ультразвуку низької частоти – 21–24 кГц, інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку 6.0–8.0 Вт/см², інтенсивність ультразвуку низької частоти – 1.0–2.0 Вт/см², час дії ультразвуку – не менше ніж 2.0 хв.

Висновки

Таким чином, нами вивчено використання ультразвуку високої частоти для утворення ацетилацетонату хрому за кімнатної температури в розчинах кухонної солі. Експериментально встановлено оптимальні параметри ультразвуку: частота 5.0–6.0 МГц, інтенсивність 6.0–7.0 Вт/см², час дії не менше, ніж 3.0 хв. За умови використання дії високочастотного УЗ для утворення ацетилацетонату хрому, ступінь вилучення хрому(III) із розчинів з концентрацією хлориду натрію 90 г/л та 120 г/л підвищується порівняно з використанням УЗ низької частоти з 94.0–95.0 % та 90.4–90.8 % до 97.0–98.0 % та 94.3–95.0 % відповідно. Експериментально доведено, що утворення ацетилацетонату хрому відбувається саме під впливом ультразвуку і, зокрема, внаслідок кавітаційних ефектів, що викликають протікання звукохімічних реакцій.

Показано, що обробка аналізованих розчинів УЗ зазначених параметрів не змінює стану хрому, що підтверджується збігом результатів аналізу тих самих проб з використанням дії ультразвуку як низької, так і високої частоти та після кип'ятіння проби з ацетилацетоном.

Також вивчено використання одночасної дії ультразвуку надвисокочастотного та низькочастотного на руйнування

розчинних органічних сполук хрому. Оптимальними параметрами є частота надвисокочастотного ультразвуку 10.0–11.0 МГц, частота ультразвуку низької частоти – 21.0–24.0 кГц, інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку 6.0–8.0 Вт/см², інтенсивність ультразвуку низької частоти – 1.0–2.5 Вт/см², час дії ультразвуку – не менше, ніж 2.0 хв. Використання для руйнування розчинених органічних сполук хрому одночасної дії надвисокочастотного та низькочастотного ультразвуку в порівнянні з використанням одночасної дії високочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти приводить до підвищення ступеню руйнування з 95–96 % до 98–99 %. Встановлено, що визначальним фактором руйнування розчинених органічних речовин є кавітаційні ефекти, які приводять до протікання звукохімічних реакцій. Також досліди показали, що під дією ультразвуку в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій ступінь руйнування розчинених органічних сполук хрому знижується до 4.6–5.3 %. Тобто значна частина розчинених органічних сполук хрому здатна руйнуватися під дією акустичних течій.

Розроблено комплекс методик визначення вмісту хрому в кухонній солі в різних формах існування: хрому(III), хрому(VI) та хрому з органічними лігандами. Правильність методик перевірено методом «введено-знайдено», а також аналізом тих самих проб альтернативним методом. У якості альтернативного методу вибрано спектрофотометричний метод з дифенілкарбазидом. Хром(III) співосаджували з гідроксидом магнію, а хром(VI) відновлювали до хрому(III) сульфідною кислотою (табл. 5) [7]. Межа виявлення хрому – 0.01 мг/кг.

References

- [1] 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)

<https://ekhnuir.karazin.ua/handle/123456789/18347>

- [2] Pourgheysari, H., Moazeni, M., Ebrahimi, A. (2012). Heavy metal content in edible salts in Isfahan and estimation of their daily intake via salt consumption. *Int J Env Health Eng.* 2012, 1(1), 41–45. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.94392>
- [3] Jia, X., Gong, D., Xu, B., Chi, Q., Zhang, X. (2016). Development of a novel, fast, sensitive method for chromium speciation in wastewater based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC–ICP–MS. *Talanta*, 147, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.047>
- [4] Houda, P. S. Ed. (2021). *Trace elements in soils*. Chichester, Great Britain: J. Wiley & Sons. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.26667.26407>
- [5] Rizwan, M., Haider, M., Ul Hassan, A., Ali, S. (2017). Determination of heavy metals in the different samples of table salt. *J. Basic Appl. Sci.*, 13, 198–202. <https://doi.org/10.6000/1927-5129.2017.13.34>
- [6] Chan, M. W. H., Hasan, K. A., Balthazar-Silva, D., Mirani, Z. A., Ashgar, M. (2021). Evaluation of heavy metal pollutants in salt and seawater under the influence of the Lyari River and potential health risk assessment. *Marine. Pollution. Bull.*, 166, 112215. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112215>
- [7] Nyaba, L., Nomngongo, P. N. (2020). Determination of trace metals in vegetables and water samples using dispersive ultrasound-assisted cloud point-dispersive μ -solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chem.* 322, 126749. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126749>
- [8] Zhai, H.-M., Ji, B., Tian, S.-S., Fang, F., Zhao, S., Wu, Z.-Y. (2021). Cr speciation analysis based on electrokinetic sample pretreatment with a paper based analytical device. *Talanta*, 234, 122656. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122656>
- [9] Soylak, M., Peker, D. S. K., Turkoglu, O. (2008). Heavy metal contents of refined and unrefined table salts from Turkey, Egypt and Greece. *Environ. Monit. Assess.*, 143, 267–272. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9975-9>
- [10] Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Kravchenko, O. A., Baklanov, A. N. (2024). Atomic-absorption determination of chromium in table salt using matrix extraction separation and ultrasound action. *J. Chem. Technologies*, 32(1), 75–82. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.285484>
- [11] Mohammadi, S., Kosari, A., Moghadam, E. F., Ghaffarian-Bahraman, A. (2025). Toxic metal contamination in edible salts and its attributed human health risks: a systematic review and meta-analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 32, 4313–4324. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-35940-4>
- [12] Andrade, J. K., Andrade, C. K., Felsner, M. L., Anjos, V. E. (2019). Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the chromium speciation in water samples. *Talanta*, 191, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.067>
- [13] Gilbert, T. R., Clay, A.M. (1973). Determination of chromium in sea water by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 67, 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80863-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80863-1)
- [14] Jia, X., Gong, D., Xu, B., Chi, Q., Zhang, X. (2016). Development of a novel, fast, sensitive method for chromium speciation in wastewater based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC–ICP–MS. *Talanta*, 147, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.047>
- [15] Petrova, A., Ishimatsu, R., Nakano, K., Imato, T., Vishnikin, A. B., Moskvina, L. N., Bulatov, A. V. (2016). Flow-injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active dietary supplements. *J. Anal. Chem.*, 71(2), 172–178. <https://doi.org/10.1134/S1061934816020118>
- [16] Vishnikin, A. B. (2011). Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system. *Anal. Lett.*, 44, 514–527. <https://doi.org/10.1080/00032719.2010.500789>
- [17] Yan, J., Zhang, C., Wang, C., Lu, D., Chen, S. (2023). A novel separation and preconcentration methodology based on direct immersion dual-drop microextraction for speciation of inorganic chromium in environmental water samples. *Talanta*, 255, 123902. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123902>
- [18] Zhai, H.-M., Ji, B., Tian, S.-S., Fang, F., Zhao, S., Wu, Z.-Y. (2021). Cr speciation analysis based on electrokinetic sample pretreatment with a paper based analytical device. *Talanta*, 234, 122656. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122656>
- [19] Muhammed, A., Hussien, A., Kaneta, T. (2021). Speciation of chromium in water samples using microfluidic paper-based analytical devices with online oxidation of trivalent chromium. *Anal. Bioanal. Chem.*, 413, 3339–3347. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03274-y>
- [20] Cordero, M. T. S., Alonso, E. I. V., de Torres, A. G., Pavon, J. M. C. (2004). Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 398–403. <https://doi.org/10.1039/B312224G>
- [21] 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>
- [22] Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Kravchenko, O. A., Baklanov, A. N. (2023). [Atomic absorption and X-ray fluorescent detection of chromium and cobalt in pharmaceuticals]. *J. Chem. Technologies*. 31(1), 37–43. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.238921>
- [23] Ghazi, H. K., Duij, A.-A. H. (2024). Comparison between untreated and processed table salt in the detection of heavy metals by atomic absorption spectrometer. *AIP Conf. Proc.*, 3229, 050008. <https://doi.org/10.1063/5.0239735>
- [24] Baker, H. F., Rahoomi, T. D., Abdel-Halim, H. (2022). Spectrophotometric method for determination of chromium ion in aqueous solution using ninhydrin. *Amer. J. Anal. Chem.*, 13(10), 32–37. <https://doi.org/10.4236/ajac.2022.1310026>
- [25] Yurchenko, O., Baklanov, A., Chernozhuk, T. (2021). Chemical applications of ultrasound: On the use of ultrasound in the analysis and technology of brains and sodium chloride solutions. LAP LAMBERT Academic Publishing.
- [26] Priego-Capote, F., Luque de Castro, M. D. (2004). Analytical uses of ultrasound-I. Sample preparation. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 23(9), 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.06.006>

-
- [27] Capelo-Martínez, J.-L. Ed. (2008). *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527623501>
- [28] Priego-Capot, F., Luque de Castro, M.D. (2007). Ultrasound in analytical chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 249–257. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0966-4>
- [29] 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(3), 103–109. (in Russian) <https://doi.org/10.17721/moca.2018.103-109>