



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 543.4:539.2

PRODUCTS OF THE INTERACTION OF CHROMIUM(VI) WITH SOME DERIVATIVES OF 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRILIUM SALTS AND THEIR APPLICATION IN CLOUD POINT EXTRACTION

Anhelina V. Demchuk¹, Olena M. Zhukovetska¹, Olena M. Guzenko¹, Tatiana M. Shcherbakova¹,
Michael V. Arabadji^{1,2}, Denys V. Snigur^{1*}

¹ Odesa I.I. Mechnikov National University, Vsevoloda Zmienska str. 2, Odesa, 65082, Ukraine

² State Non-profit Enterprise «Ukrainian Research Institute of Rehabilitation and Resort Therapy of the Ministry of Health of Ukraine», Djavetskogo Lane 6, Odesa, 65014, Ukraine

Received 4 October 2025; accepted 1 December 2025; available online 25 December 2025

Abstract

The interaction of chromium(VI) with a series of alkyl- and phenyl-substituted salts of 6,7-dihydroxybenzopyrylium was studied. Using spectrophotometric methods, the stoichiometry of the reaction products was established. Based on the data obtained from potentiometric, spectrophotometric, and mass spectrometric studies, a reaction mechanism was proposed. The chemical and analytical characteristics of the reaction products were determined, and it was noted that the most intensely colored analytical forms were those based on perchlorates of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium. The optimal conditions for micellar-extraction preconcentration of the reaction product of chromium(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate were established as follows: 1 vol.% Triton X-100, pH 2.0, 5×10^{-4} mol/dm³ of dye, 0.2 mol/dm³ sodium sulfate, and heating for 30 minutes at 70–80 °C. The calibration graph was linear within the concentration range of 0.05–1.7 mg/dm³, with detection and quantification limits of 0.015 and 0.05 mg/dm³, respectively. The developed method was tested on model solutions and samples of mineral waters.

Keywords: 6,7-dihydroxybenzopyrylium salts; chromium(VI); spectrophotometry; potentiometry; electrothermal atomic-absorption spectrometry; cloud point extraction.

ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ХРОМУ(VI) З ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ СОЛЕЙ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В МІЦЕЛЯРНІЙ ЕКСТРАКЦІЇ

Ангеліна В. Демчук¹, Олена М. Жуковецька¹, Олена М. Гузенко¹, Тетяна М. Щербаківа¹,
Михайло В. Арабаджі^{1,2}, Денис В. Снігур¹

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Всеволода Змієнка, 14, Одеса, 65082, Україна

² Державне некомерційне підприємство «Український науково-дослідний інститут реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України», пров. Джевецького, 6, м. Одеса, 65014, Україна

Анотація

Досліджена взаємодія Хрому(VI) з рядом алкіл- та феніл- похідних солей 6,7-дигідроксibenзопірилію. Спектрофотометричними методами була встановлена стехіометрія продуктів взаємодії. На підґрунті даних, отриманих методами потенціометрії, спектрофотометрії та мас-спектрометрії, запропоновано хімізм взаємодії. Визначені хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії і відмічено, що найбільш інтенсивно забарвленими є аналітичні форми на основі перхлоратів 6,7-дигідроксі-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксі-4-метил-2-фенілбензопірилію. Встановлені оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування продукту взаємодії Хрому(VI) з перхлоратом 6,7-дигідроксі-4-метил-2-фенілбензопірилію: 1 об.% Тритону X-100, pH 2.0, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ реагенту, 0.2 моль/дм³ натрій сульфату, 30 хв нагрівання за 70–80 °C. Градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрацій 0.05–1.7 мг/дм³, а межі виявлення та визначення відповідно складають 0.015 та 0.05 мг/дм³. Розроблена методика була апробована в ході аналізу модельних розчинів та зразків мінеральних вод.

Ключові слова: солі 6,7-дигідроксibenзопірилію; хром(VI); спектрофотометрія; потенціометрія; електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія; міцелярна екстракція.

*Corresponding author: email: 270892denis@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i4.342853

Вступ

Хром є поширеним елементом, вміст якого в земній корі становить $8.3 \cdot 10^{-3} \%$. У природі зустрічається виключно в вигляді сполук з Оксигеном і утворює ряд мінералів: хроміт – FeCrO_4 , крокоїт – PbCrO_4 , магнохроміт – $(\text{Mg,Fe})\text{CrO}_4$ та інші [1]. Сполуки хрому(VI) чинять на організм загальну токсичну, подразнюючу, кумулятивну, алергенну, канцерогенну та мутагенну дію [1–5]. Всі сполуки хрому(VI) розглядаються як потенційні канцерогени [6–8], а згідно з ДсанПІН 2.2.4-171-10 ГДК хрому загального для питної води становить $\leq 0.05 \text{ мг/дм}^3$. У поверхневій воді сполуки три- і шестивалентного хрому потрапляють у результаті вилуговування з порід, у процесі розкладання організмів, з ґрунту, особливо сформованих на збагачених хромом породах. Значна кількість потрапляє в водні об'єкти зі стічними водами гальванічних машинобудівних, автомобільних, авіаційних заводів, текстильних і шкіряних виробництв та підприємств хімічної промисловості, а також внаслідок воєнних дій [9–11].

Вміст хрому в природних водах океанів сягає $0.34\text{--}0.39 \text{ мкг/л}$ [12], а морів менше 0.5 мкг/л [13]. У поверхневих водах сполуки хрому знаходяться в розчинному стані або в вигляді суспензій, кількісне співвідношення між якими залежить від хімічного складу, температури та рН.

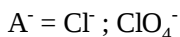
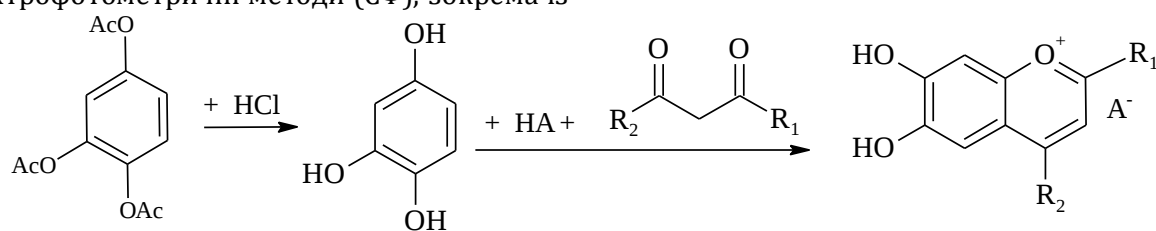
В аналітичній хімії для визначення хрому широке застосування отримали спектрофотометричні методи (СФ), зокрема із

застосуванням органічних реагентів. З числа відомих органічних реагентів здебільшого використовують наступні: дифенілкарбазид, хромотропова кислота і еріохромціанін R. Варто зазначити, що сучасним методам розділення та концентрування [14–15] і потенційним високочутливим реагентам типу похідних 7,8- та 6,7-дигідроксібензопірилію [16–18] приділено мало уваги.

Виходячи з вищевикладеного, метою даної роботи є дослідження та оптимізація умов взаємодії Cr(VI) з деякими похідними 6,7-дигідроксібензопірилію, встановлення відповідних хіміко-аналітичних характеристик продуктів взаємодії, обґрунтування вибору аналітичних форм на їх основі, а також вивчення особливостей їх застосування для міцелярно-екстракційного концентрування.

Експериментальна частина

Похідні 6,7-дигідроксібензопірилію, а саме перхлорати: 6,7-дигідроксі-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ), 6,7-дигідроксі-2-метил-4-фенілбензопірилію (МФДОХ) та 6,7-дигідроксі-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ), були отримані конденсацією еквімолярних кількостей пірогалла А і відповідної β -дикарбонільної сполуки: пентан-2,4-діон (ацетилацетон); 1-фенілбутан-1,3-діон (бензоїлацетон); 1,3-дифенілпропан-1,3-діон (добензоїлметан) в оцтовокислому середовищі в присутності хлоридної або хлорної кислот, згідно зі схемою [19–20]:



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ (ДМДОХ); $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ (МФДОХ); $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ (ДФДОХ);

Індивідуальність та чистоту синтезованих сполук підтверджували методами високоефективної рідинної хроматографії. Використовували хроматограф Agilent Technologies 1260 Infinity з мас-детектором Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (температура колонки 35°C ; концентрація ДОХ в аналізованому розчині 1 мг/мл ; інжекційний об'єм 2 мкл ; колонка – Zorbax $4.6 \times 100 \text{ мм}$, 3.5 мкм ; рухома фаза –

ацетонітрил- 0.1% -й водний розчин мурашиної кислоти, $60 : 40$).

Спектри поглинання в області $380\text{--}780 \text{ нм}$ реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS і СФ-56 в кюветах з товщиною поглинаючого шару $1, 2$ і 3 см . Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлоридносрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М3 на йонімірі И-160, який було

відградуйовано за стандартними рН-буферними розчинами. Для редокс-метричного титрування використовували термостатовану установку, яка складалась з йоніміру І-130М, індикаторного платиногового електроду ЕПВ-1 та хлоридносрібного електроду порівняння ЕВЛ-1МЗ. Мас-спектри реєстрували методом бомбардування швидкими атомами (FAB) на мас-спектрометрі VG 70-70EQ (VG Instruments Inc., Малайзія) з використанням пучка атомів Хе з енергією 8 кВ та застосуванням м-нітробензилового спирту в якості матриці. Інтегральні величини атомного поглинання Cr вимірювали із використанням атомно-абсорбційного

спектрофотометру Сатурн-4ЭАВ із електротермічним атомізатором Графіт-7. Аналізовані розчини об'ємом 20 мкл вводили у графітову трубчасту піч за допомогою автоматичного дозуючого пристрою. Використовували дейтерієву корекцію неселективного фонового поглинання. В якості джерела первинного випромінювання використовували лампу з порожнистим катодом. Вимірювання атомного поглинання проводили при довжині хвилі 357.9 нм, ширині щілини монохроматору – 0.5 нм, а використовувана температурно-часова програма наведена у табл. 1.

Таблиця 1

Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-7» при визначенні Хрому

Table 1

Operational parameters of the "GRAFIT-7" atomizer for Chromium determination

Стадія	Температура печі, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	120	15	20	20
Озолення, плавний нагрів	850	100	20	20
Озолення, постійний нагрів	850	0	25	20
Передатомізація	850	0	3	0
Атомізація	2300	400	5	0
Очищення	2600	400	5	30

Робочі розчини ДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готували розчиненням точної наважки реагенту в суміші ізопропанолу з диметилформамідом (3 об.%). Реагент ДМДОХ використовували у вигляді водного розчину. Розчин Тритону Х-100 з концентрацією 10 об.% готували розведенням 10 мл поверхнево-активної речовини у дистильованій воді. Вихідний розчин Cr(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готували розчиненням точної наважки K₂CrO₄ у дистильованій воді. Розчини з меншими концентраціями одержували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Застосовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а., необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної кислоти та натрій гідроксиду.

Для оптимізації умов проведення взаємодії, розчини Cr(VI) і ДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ змішували в різних молярних співвідношеннях в інтервалі рН 1 ÷ 8 (ΔрН = 0.5) та реєстрували інтенсивність світлопоглинання відносно розчину холостого дослід. Стехіометрію продуктів взаємодії встановлювали методами

молярних відношень, зсуву рівноваги та методом відносного виходу (Старика і Барбанеля); молярні коефіцієнти світлопоглинання розраховували за методом М. П. Комаря.

В оптимальних умовах, при змішуванні 0.01 моль/дм³ розчинів ДОХ і хрому(VI) у стехіометричних співвідношеннях, продукти взаємодії були виділені в твердому вигляді та досліджені методом мас-спектрометрії.

Обговорення результатів

Досліджені спектри світлопоглинання ДОХ у водному розчині та в присутності Cr(III), Cr(VI) в широкому інтервалі кислотності середовища і концентрації компонентів. Виявлено, що Cr(III) не взаємодіє з ДОХ у широкому діапазоні рН. Природа аніону (хлорид, перхлорат), який входить до складу реагенту суттєво не впливає на спектрофотометричні характеристики продуктів взаємодії в досліджених системах. Зміни в електронних спектрах поглинання при взаємодії Cr(VI) з ДОХ загалом подібні. На рис. 1 наведені спектри поглинання в системі «Cr(VI) – ДМДОХ».

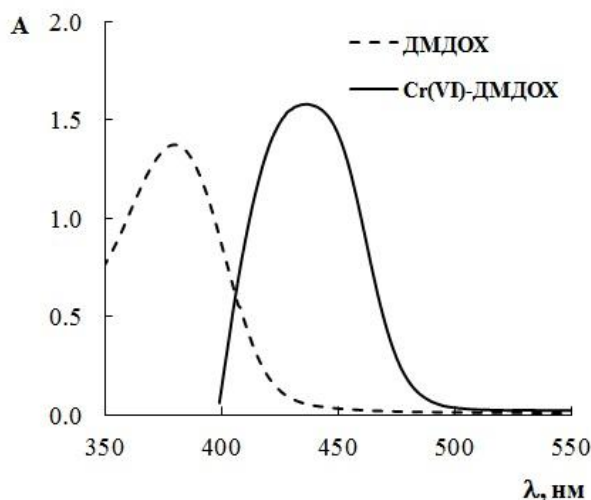


Рис. 1. Спектри світлопоглинання реагенту (пунктирна лінія, розчин порівняння – вода) та продукту взаємодії (суцільна лінія, диференційний запис), pH 1.8, $C_{Cr(VI)} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_R = 8.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $l = 3$ см

Fig. 1. UV-Vis absorption spectra of the reagent (dashed line, reference solution – water) and the interaction product (solid line, differential recording), pH 1.8, $C_{Cr(VI)} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, $C_R = 8.0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, $l = 3$ cm

Як видно з рис. 1, реагент має одну широку смугу світлопоглинання з максимумом за 370 нм, а його взаємодія з Cr(VI) приводить до появи нової смуги поглинання з максимумом за 435 нм. Під час оптимізації умов взаємодії Cr(VI) з ДОХ досліджували вплив кислотності

середовища, часу, температури та ультразвукового опромінення (УЗ) на взаємодію в досліджуваних системах. Як приклад (рис. 2) наведені результати, отримані під час вивчення системи «Cr(VI) – МФДОХ».

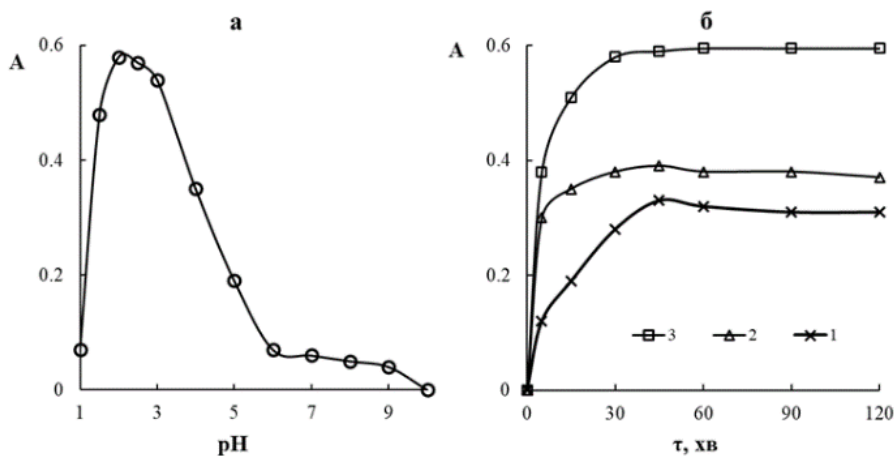


Рис. 2. Вплив (а) кислотності середовища і (б) температури та УЗ (1 – УЗ, 2 – нагрівання 80 °С, 3-нагрівання 80 °С та УЗ) на взаємодію Cr(VI) з МФДОХ, $\lambda = 455$ нм, $C_{Cr(VI)} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_R = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $l = 3$ см
Fig. 2. Effect of (a) medium acidity and (b) temperature and ultrasound (1-ultrasound, 2-heating 80 °C, 3-heating 80 °C and ultrasound) on the interaction of Cr(VI) with reagent, $\lambda = 455$ nm, $C_{Cr(VI)} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, $C_R = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, $l = 3$ cm

З рис. 2а видно, що максимальний вихід продукту взаємодії з МФДОХ спостерігається за pH 2.0, а також за умови використання гарячої (70–80°C) водяної бані протягом 30 хв (рис. 2б) та опроміненні УЗ з частотою 40кГц та інтенсивністю 240 Вт. Під час взаємодії Cr(VI) з ДМДОХ максимальний вихід забарвленої сполуки спостерігається за pH 1.8 і опроміненні УЗ протягом 45 хв. У випадку взаємодії Cr(VI) з ДФДОХ оптимальне pH становить 2.2. До того ж потрібно вводити в

систему 1 об.% Тритону Х-100, що пов'язано з меншою розчинністю самого ДФДОХ у воді, а також використання гарячої бані (≈ 70 –80 °C) та УЗ протягом 45 хв.

Стехіометрію продуктів взаємодії Cr(VI) з ДОХ (на прикладі МФДОХ) визначали класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень, зсуву рівноваги та методом відносного виходу (Старика і Барбанеля) (рис. 3) в оптимальних умовах їх утворення.

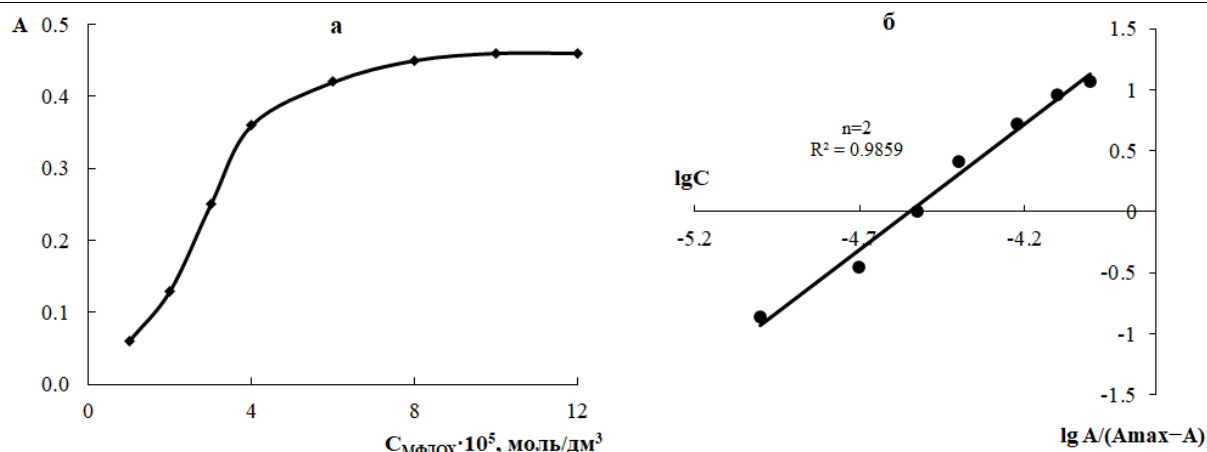


Рис. 3. Визначення стехіометрії продуктів взаємодії методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б); $C_{Cr(VI)} = 1.5 \cdot 10^{-5}$, моль/дм³, $l = 2$ см
 Fig. 3. Determination of the stoichiometry of interaction products by the methods of molar ratios (a) and equilibrium shift method (b); $C_{Cr(VI)} = 1.5 \cdot 10^{-5}$, mol/dm³, $l = 2$ cm

Аналіз даних, наведених на рис. 3, а також отриманих переліченими вище методами, дозволяє зробити висновок про утворення продукту із стехіометрією $M:R = 1:2$. Із двома іншими похідними ДФДОХ та ДМДОХ – взаємодія відбувається аналогічно. Продукти взаємодії в системах «Cr(VI) – ДОХ» виділені у твердому стані та досліджені методом мас-спектрометрії. Зокрема, в мас-спектрі продукту взаємодії Cr(VI) з МФДОХ присутній сигнал з m/z 554, який відповідає стехіометричному складу 1:2, сигнал з m/z 303, що з'являється в результаті відщеплення однієї молекули МФДОХ і відповідає частинці

CrL^+ , а також сигнал МФДОХ у формі ангідрооснови з m/z 253 та набір сигналів, що відповідають його фрагментації. У випадку двох інших продуктів взаємодії у мас-спектрах спостерігається подібна картина. Окисно-відновну взаємодію в досліджуваних системах підтверджено методом редокс-метричного титрування та відмічено, що під час титрування спостерігається зміна потенціалу систем, а ΔE сягає значень 160 мВ.

Розраховані та узагальнені в табл. 2 основні хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії Cr(VI) з ДОХ.

Таблиця 2

Умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії Cr(VI) з похідними 6,7-дигідроксibenзопірілію в розчинах

Table 2

Conditions of formation and chemical and analytical characteristics of interaction products of Cr(VI) with 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives in solutions

Реагент	Cr:R	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
ДМДОХ ($R_1=R_2=CH_3$)	1:2 (2:4)*	1.8	435	1.0
МФДОХ ($R_1=C_6H_5$; $R_2=CH_3$)	1:2 (2:4)*	2.0	455	1.5
ДФДОХ ($R_1=R_2=C_6H_5$)	1:1 (2:2)*	2.2	460	1.7

* наведено склад димера за методом Старика-Барбанеля

Аналіз даних таблиці вказує на те, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірілієвого фрагменту приводить до зсуву рН взаємодії в менш кислу область, посилення контрастності реакцій та збільшення молярних коефіцієнтів світлопоглинання, що ймовірно пов'язано зі збільшенням ланцюга спряжених зв'язків. Варто відзначити і вплив розмірів замісників у положеннях 2 і 4 бензопірілієвого циклу. Так,

продукт взаємодії з ДМДОХ легко димеризується, утворюючи сполуку складу 2:4; для МФДОХ димеризація відбувається повільніше, а в випадку з ДФДОХ утворюється аналітична форма стехіометричного складу 1:1, що зумовлено стеричними перешкодами, які також впливають на можливість димеризації. Аналітичні форми є електронейтральними, про що свідчить можливість їх екстракційного вилучення

хлороформом, що відкриває перспективи використання цих сполук для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Cr(VI). Найкращими аналітичними формами вбачаються продукти взаємодії Cr(VI) МФДОХ та ДФДОХ, а, враховуючи простоту препаративного синтезу МФДОХ, останній було обрано для дослідження його використання в міцелярній екстракції.

На утворення міцелярної фази та вилучення нею аналітичної форми впливає низка факторів, зокрема рН, температура, концентрація нейоногенної ПАВ Тритону X-100, концентрація хелатоутворюючого ліганду, наявність ініціатора міцелярної екстракції та/або висолювачів. Враховуючи, що взаємодія Cr(VI) з похідними ДОХ відбувається за нагрівання (та за необхідності інтенсифікується УЗ-опроміненням) у даній роботі використаний класичний підхід термічного ініціювання міцелярної екстракції, який не потребує введення в систему додаткових реагентів-ініціаторів. Попередньо було встановлено, що оптимальне рН

міцелярно-екстракційного концентрування збігається із оптимальним рН взаємодії у розчинах (табл. 1). Результати вивчення впливу концентрації Тритону X-100 та хелатуючого ліганду МФДОХ наведені на рис. 4.

Як видно з рис. 4а, максимальний аналітичний сигнал спостерігається після введення в систему 1 об.% Тритону X-100 а зменшення оптичної густини з подальшим підвищенням вмісту нейоногенної ПАВ викликано збільшенням об'єму утворюваної міцелярної фази, а отже і зменшенням концентрації аналітичної форми. Максимальне утворення та вилучення аналітичної форми відбувається під час уведення в систему $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ реагенту МФДОХ. Для покращення утворення міцелярної фази використовували її висолювання. В систему вводили натрій сульфат до його концентрації 0.2 моль/дм³. Для ініціювання утворення міцелярної фази розчини, які містять усі компоненти, нагрівали на гарячій водяній бані ($\approx 70-80$ °C) впродовж 30 хв.

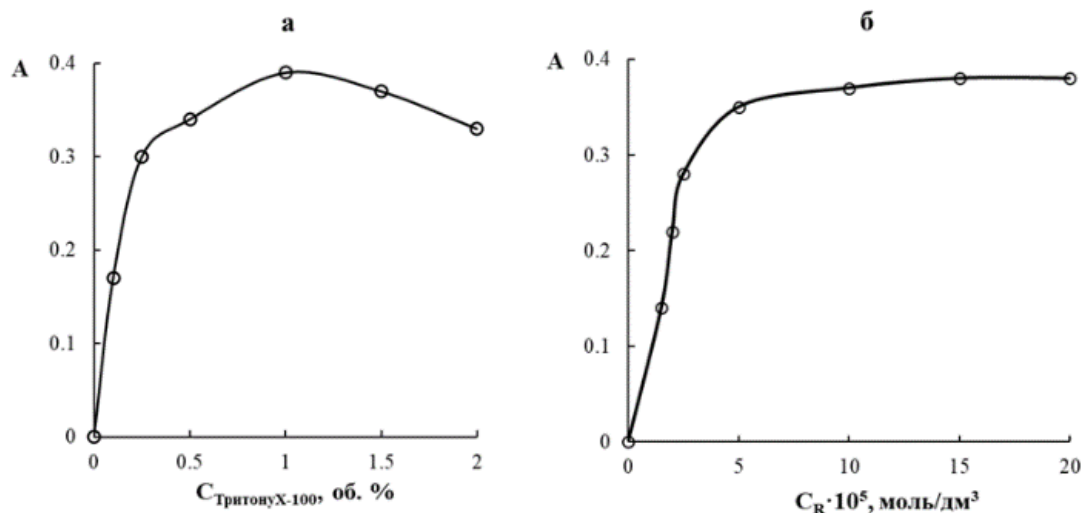


Рис. 4. Вплив концентрації Тритону X-100 (а) та реагенту МФДОХ (б) на міцелярну екстракцію,

$C_{Cr(VI)} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см

Fig. 4. Effect of Triton X-100 (a) concentration and reagent MPhDOH (b) on cloud point extraction,

$C_{Cr(VI)} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $l = 1$ cm

Оскільки одержувана після центрифугування (10 хв, 1500 об/хв) міцелярна фаза є непридатною для прямих спектрофотометричних вимірювань було досліджено вплив природи розчинника-розбавлювача (етанол, ізопропанол, ДМФА, ДМСО та ацетонітрил) на повноту розчинення та величину аналітичного сигналу. Встановлено, що найефективнішим представляється використання 1 мл етанолу, що використовувалось у подальшій роботі. В

оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік для спектрофотометричного визначення Хрому(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування в вигляді продукту взаємодії з МФДОХ, який є лінійним ($R^2 = 0.9995$) в інтервалі концентрацій 0.05–1.7 мг/дм³ та описується рівнянням $A = 0.7055C_{Cr} + 0.0386$.

Межі виявлення та визначення відповідно складають 0.015 та 0.05 мг/дм³. Встановлено,

що йони лужних та лужноземельних металів у мольному співвідношенні щонайменше 1 : 5000 не впливають на визначення Cr(VI) за запропонованою методикою. Наступні йони не впливають на визначення Cr(VI) з МФДОХ у таких молярних співвідношеннях: 1 : 1500 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-), 1 : 1000 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}), 1 : 500 (Zn^{2+} , Al^{3+}) 1 : 250 (Ni^{2+} , Co^{2+}). Визначенню заважають Fe^{2+} та Fe^{3+} , які можуть

бути замасковані натрій фторидом або попередньо видалені зі зразка. Розроблений підхід до визначення Хрому(VI) було апробовано при аналізі зразків мінеральних вод (табл. 3), а правильність визначення контролювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією (ЕТААС).

Таблиця 3

Результати визначення Хрому(VI) (n = 3; P = 0.95)

Table 3

Results of determination of Chromium(VI) (n = 3; P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Знайдено СФ, мкг/л	RSD, %	Знайдено ЕТААС, мкг/л	RSD, %
Модельний розчин (100 мкг/л)	99.8±6.18	5.9	101.2±4.5	4.2
Вода мінеральна «Поляна квасова»	<LOQ	-	4.7±0.36	6.2
Вода мінеральна «Поляна Плосківська»	<LOQ	-	5.5±0.39	5.1
Вода мінеральна «Царичанська»*	6.5±0.44	5.5	6.2±0.55	7.1

*Зразок води попередньо додатково сконцентровано упарюванням в 10 разів.

Як видно з табл. 3, результати визначення Хрому(VI) двома методами близькі між собою, що свідчить про відсутність систематичних похибок під час визначення цільового аналіту комбінованим спектрофотометричним методом. У цілому розроблена методика не поступається за чутливістю та селективністю відомим аналогам [21–25].

Висновки

Таким чином, у результаті даної роботи досліджені умови взаємодії хрому (VI) з похідними 6,7-дигідроксibenзопірилію, запропоновано хімізм утворення аналітичних

форм, зроблено припущення щодо особливостей взаємодії компонентів у досліджуваних системах та оцінено основні хіміко-аналітичні характеристики. Розроблена методика спектрофотометричного визначення вмісту Хрому(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Показано, що Хром(III) не взаємодіє з дослідженими реагентами, що відкриває можливість розробки комбінованих екстракційно-спектрофотометричних методик визначення різновалентних форм Хрому.

References

- [1] Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann, U.K. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>
- [2] Zhigalenok, Y., Tazhibayeva, A., Kokhmetova, S., Starodubtseva, A., Kan, T., Isbergenova, D., Malchik F. (2025). Hexavalent chromium at the crossroads of science, environment and public health. *RSC Advances*, 15(27), 21439–21464. <https://doi.org/10.1039/d5ra03104d>
- [3] Marczenko, Z., Balcerzak, M. (1998). *Spectrophotometric methods in inorganic analysis* P.: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [4] Bhat, M. A., Mishra, A. K., Jan, S., Shah, S. A., Asgher, M., Rahman, S., Jan, A. T. (2023). Chromium and plant health: A prospective study of toxicity to remediation and restoration of the environment. *South African Journal of Botany*, 162, 505–518. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.09.043>
- [5] Sazakli, E. (2024). Human Health Effects of Oral Exposure to Chromium: A Systematic Review of the Epidemiological Evidence. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 21(4), 406. <https://doi.org/10.3390/ijerph21040406>
- [6] Shin, D. Y., Lee, S. M., Jang, Y., Lee, J., Lee, C. M., Cho, E.-M., Seo, Y. R. (2023). Adverse Human Health Effects of Chromium by Exposure Route: A Comprehensive Review Based on Toxicogenomic Approach. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(4), 3410. <https://doi.org/10.3390/ijms24043410>
- [7] Hossini, H., Shafie, B., Niri, A.D., Nazari, M., Esfahlan, A.J., Ahmadvpour, M., Nazmara, Z., Ahmadianesh, M., Makhdomi, P., Mirzaei, N., Hoseinzadeh, E. (2022) A comprehensive review on human health effects of chromium: insights on induced toxicity. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 70686–70705. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22705-6>
- [8] DesMarais, T. L., Costa, M. (2019). Mechanisms of Chromium-Induced Toxicity. *Current opinion in toxicology*, 14, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>
- [9] Rawtani, D., Gupta, G., Khatri, N., Rao, P. K., Hussain, C.M. (2022). Environmental damages due to war in Ukraine:

- A perspective. *Science of The Total Environment*, 850, 157932.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157932>
- [10] Petrushka, K., Petrushka, I. (2025). Ecological risks of chromium contamination in Ukrainian soils affected by military activity: SEM-EDS and EPMA analysis. *Environmental Problems*, 10(3), 298–308.
<https://doi.org/10.23939/ep2025.03.298>
- [11] Bondar, K. M., Tsiupa, I. V., Menshov, O. (2025). War-time changes in air pollution across Ukrainian cities were assessed through magnetic susceptibility and heavy metal contents in particulate matter collected on air filters. *Environmental Pollution*, 385, 127076.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.127076>
- [12] Bonnand, P., James, R. H., Parkinson, I. J., Connelly, D. P., Fairchild, I. J. (2013). The chromium isotopic composition of seawater and marine carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 382, 10–20.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.001>
- [13] Eliopoulos, I.-P. D., Eliopoulos, G. D., Economou-Eliopoulos, M. (2021). The Cr(VI) Stability in Contaminated Coastal Groundwater: Salinity as a Driving Force. *Minerals*, 11(2), 160.
<https://doi.org/10.3390/min11020160>
- [14] Dikobe, J., Melato, F. A., Adlem, C. J. L., Netshiongolwe, K. (2024). Determination of chromium species in water using diphenylcarbazine with a sequential spectrophotometric discrete robotic analyser. *Helion*, 10(14), e34670
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34670>
- [15] Sereshti, H., Farahani, M. V., Baghdadi, M. (2016). Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG) modified SiO₂ adsorbent for solid phase extraction and UV-vis spectrophotometry. *Talanta*, 146, 662–669.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.051>
- [16] Zhukovetska, O., Fizer, M., Mariychuk, R., Guzenko, O., Snigur, D. (2024). Spectrophotometric and DFT study of Germanium(IV) interaction with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenyl-1-benzopyran-1-ium bromide in solutions: Room-temperature cloud point extraction and its analytical application. *Journal of Molecular Liquids*, 401, 124724.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124724>
- [17] Snigur, D., Chebotarev, A., Duboviy, V., Barbalat, D., Bevziuk K. (2018). Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal*, 142, 273–278.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
- [18] Snigur, D., Duboviy, V., Barbalat, D., Zhukovetska, O., Chebotarev, A., Bevziuk, K. (2022). A rapid room-temperature cloud point extraction for spectrophotometric determination of copper(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride. *Analytical Sciences*, 38, 949–954.
<https://doi.org/10.1007/s44211-022-00116-4>
- [19] Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S., Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *J. Molec. Struct.* 1252, 132178.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>
- [20] Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Shishkina, S. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 76, 131514.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
- [21] Leite, V. d. S. A., de Jesus, B. G. L., Duarte, V. G. d. O., Constantino, V. R. L., Izumi, C. M. S., Tronto J., Pinto, F. G. (2019). Determination of chromium (VI) by dispersive solid-phase extraction using dissolvable Zn-Al layered double hydroxide intercalated with L-Alanine as adsorbent. *Microchemical Journal*. 146, 650–657.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.063>
- [22] Hashemi, M., Daryanavard, S. M. (2012) Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 92, 189–193.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.073>
- [23] Kim, J.S., Choi, Y.R., Kim, Y.S., Lee, Y.J., Ko, J.H., Kwon, S.Y., Heo, S.B. (2011). Determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) in plastics using organic-assisted alkaline extraction. *Analytica Chimica Acta*. 690(2), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.060>
- [24] Fan, W., Qiao, J., Guan, X. (2017). Multi-wavelength spectrophotometric determination of Cr(VI) in water with ABTS. *Chemosphere*, 171, 460–467.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.153>
- [25] Bruzzoniti, M. C., Schilirò, T., Gea, M., Rivoira, L. (2024). Determination of hexavalent chromium in textiles of daily use by ion chromatography and dermal risk assessment. *Environmental Research*. 242, 117731.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117731>