

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічної метрології

УДК 541.54

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

«12» 12 2024 р. д.х.н., проф. О.І. Юрченко

**АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ РОЗСОЛІВ ТА МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД НА
ВМІСТ ОСНОВНОЇ РЕЧОВИНИ ТА ДОМШОК ТОКСИЧНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

Вейн Кітті

Науковий керівник

д.х.н., проф.



О.М. Бакланов

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 52 стор., 7 табл., 1 рис., 59 літературних джерел.

Об'єкт дослідження – природні розсоли та мінералізовані води.

Мета роботи – аналіз джерел Інтернету, а також літературних джерел щодо аналізу природних розсолів та мінералізованих вод на вміст основної речовини та домішок токсичних елементів.

Методи дослідження – порівняльний аналіз джерел Інтернету та літературних джерел.

Результати та їх новизна. Проаналізовані літературні джерела та джерела Інтернету щодо аналізу природних розсолів та мінералізованих вод на вміст основної речовини та домішок токсичних елементів. Показано, що при визначенні основної речовини можуть бути використані такі методи хімічного аналізу: гравіметрія, титриметрія та сонолюмінесцентна спектроскопія. За показниками експресності, можливості автоматизації та відтворюваності найкращим є метод сонолюмінесцентної спектроскопії з ініціалізацією сонолюмінесценції дією надвисокочастотного ультразвуку. Для визначення вмісту домішок токсичних елементів найкращим є метод атомно-абсорбційної спектроскопії (полум'яної, електротермічної, холодної пари, з генерацією гідридів) з використанням інтенсифікації пробопідготовки одночасною дією ультразвуку надвисокої на низькій частот. Перспективним є застосування методу сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням для ініціалізації сонолюмінесценції одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот, що дає можливість значного підвищення чутливості методу.

Ключові слова: МІНЕРАЛІЗОВАНІ ВОДИ, РОЗСОЛИ ПРОБОПІДГОТОВКА, ОСНОВНА РЕЧОВИНА, ТОКСИЧНІ ЕЛЕМЕНТИ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, УЛЬТРАЗВУК

ABSTRACT

The qualification work contains 52 pages, 7 tables, 1 figures, 59 literary sources.

The object of research is brines and mineral waters.

The purpose of the work is the analysis of Internet sources, as well as literary sources regarding the analysis of natural brines and mineralized waters for the content of the main substance and impurities of toxic elements.

Research methods – comparative analysis of Internet sources and literary sources.

Results and their novelty Literary sources and Internet sources regarding the analysis of natural brines and mineralized waters for the content of the main substance and impurities of toxic elements were analyzed. It is shown that the following methods of chemical analysis can be used to determine the main substance: gravimetry, titrimetry and sonoluminescence spectroscopy. The method of sonoluminescence spectroscopy with the initialization of sonoluminescence by the action of high-frequency ultrasound is the best in terms of expressivity, automation and reproducibility. To determine the content of impurities of toxic elements, the best method is the method of atomic absorption spectrometry (flame, electrothermal, cold vapor, with the generation of hydrides) using the intensification of sample preparation by the simultaneous action of ultra-high and low-frequency ultrasound. It is promising to use the method of sonoluminescence spectroscopy using the simultaneous action of ultrasound of ultrahigh and low frequencies for the initialization of sonoluminescence, which makes it possible to significantly increase the sensitivity of the method.

Keywords: MINERALIZED WATERS, BRINES, SAMPLE PREPARATION, MAIN SUBSTANCE, TOXIC ELEMENTS, SONOLUMINESCENCE, ULTRASOUND

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОСНОВНОЇ РЕЧОВИНИ У ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ ТА МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДАХ	10
1.1. Визначення вмісту хлориду натрію по вмісту іонів натрію	10
1.2. Визначення вмісту хлориду натрію по вмісту іонів хлору	11
1.3 Визначення вмісту основної речовини у мінералізованих водах та розсолах методом сонолюмінесцентної спектроскопії	13
1.3.1 Основні поняття щодо сонолюмінесценції і сонолюмінесцентної спектроскопії	13
1.3.2 Аналіз природних розсолів та мінералізованих вод методом сонолюмінесцентної спектроскопії	15
1.3.3 Аналіз природних розсолів та мінералізованих вод методом сонолюмінесцентної спектроскопії в автоматичному режимі	21
2 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. ВИЗНАЧЕННЯ ДОМШОК ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У РОЗСОЛАХ ТА МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДАХ	28
2.1. Визначення вмісту ртуті у природних розсолах та мінералізованих водах	31
2.2 Визначення вмісту свинцю, міді та кадмію у природних розсолах та мінералізованих водах	34
2.3 Визначення вмісту арсену у природних розсолах та мінералізованих водах	36

3 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ НАДВИСОКОЇ ЧАСТОТИ ТА ОДНОЧАСНОЇ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКУ НАДВИСОКОЇ ТА НИЗЬКОЇ ЧАСТОТ В СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТО ОСНОВНОЇ РЕЧОВИНИ ТА ДОМІШОК	41
ВИСНОВКИ	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	47

ВСТУП

Найбільш розповсюдженими із природних розсолів є такі:

- 1) хлориднонатрійові розсоли;
- 2) хлориднокалійові розсоли;
- 3) хлориднолітійові розсоли [1-6].

Хлориднонатрійові розсоли є сировиною для отримання кухонної солі вакуум-випарним та чреним способами [1, 2]. На теперішній час ці способи є основними для України для отримання кухонної солі. Основні запаси таких розсолів на теперішній час зосереджені у Західній Україні (Трускавець, Борислав, Стебник) [1].

До мінералізованих вод відносяться наступні: 1) морські води (15-120г/л); 2) шахтні води (мінералізація 10-20 г/л) [1, 2]. Мінералізовані води також є важливими для отримання кухонної солі басейновим способом [1, 2, 7].

До 2001 року вміст основної речовини – хлориду натрію у природних хлориднонатрійових розсолах визначався спеціальним розрахунковим методом після визначення вмісту основних домішок – солей кальцію та магнію [1, 6, 7]. Це займало багато часу – не менш як 2 робочих дні і відрізнялось низькою точністю, похибка визначення становила не менш 9,9 від. % [1, 6].

У 2001 році в КНР та в Україні створено метод аналізу – «сонолюмінесцентна спектроскопія». Цей метод хімічного аналізу дозволив визначати вміст NaCl (основної речовини хлориднонатрійових розсолів) у природних розсолах і мінералізованих водах (50-250 г/л) на протязі 14-20 с. [8-10] При цьому, для ініціювання сонолюмінесценції було використано ультразвук тільки однієї, низької частоти. При цьому, S_r результатів визначення NaCl становила 5,30 % [8-15]. У той час, як промисловість вимагає величини S_r результатів визначення NaCl $\leq 2,0$ % [1, 10].

Далі метод сонолюмінесцентної спектроскопії, завдяки працям вчених України, Китайської Народної Республіки, Франції, Канади та США поступово розвивається у напрямку використання для ініціалізації сонолюмінесценції ультразвуку надвисокої частоти, а також використання для ініціалізації сонолюмінесценції одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот. При цьому, поряд з використанням багатопухирцевої сонолюмінесценції, розпочалося дослідження і однопухирцевої сонолюмінесценції для її використання в аналітичній хімії при визначенні вмісту основної речовини у дуже концентрованих розчинах ≥ 600 г/л [10-24].

На кафедрі хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна професором Юрченко із співав. було запропоновано для ініціювання сонолюмінесценції використати високочастотний ультразвук. При цьому S_r результатів визначення вмісту NaCl у природних розсолах та мінералізованих водах становила - 1,1-2,3 % [18, 19].

У зв'язку зі складною ситуацією в Українському науково-дослідному інституті соляної промисловості (УкрНДІсіль), кількість наукових робітників була скорочена з 1420 осіб у 1991 році до 114 осіб у 2002 році і до 6 осіб у 2020 році. При цьому, наукову ступінь мала тільки одна особа – директор УкрНДІсіль [1]. Це призвело до того що УкрНДІсіль після 2020 року вже не мав можливості розробляти сучасні методики аналізу природних розсолів та мінералізованих вод через відсутність необхідних кадрів та спеціального обладнання [1].

З 2001 року центр по розробці нових сучасних методик аналізу природних розсолів і мінералізованих вод перейшов до кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Під керівництвом академіка ВШ, доктора хімічних наук, професора Юрченка Олега Івановича була подовжена робота над вдосконаленням методу хімічного аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія». Також були

розпочаті роботи щодо інтенсифікації пробопідготовки дією імпульсного ультразвуку, ультразвуку високої та надвисокої частот. Для ініціювання сонолюмінесценції і для інтенсифікації пробопідготовки проводяться систематичні дослідження щодо використання ультразвуку надвисокої частоти, а також одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот [9, 10, 12, 14].

Монографії професора Юрченко О.І. зі співав. «Сонолюмінесценція у хімічному аналізі» (2016 р.) та «Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analysis and technology of brains and sodium chloride solutions» (2021 р.) були присвячені дослідженню методу аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія» та подальшому використанню ультразвуку в аналітичній хімії для інтенсифікації пробопідготовки. Методики аналізу мінералізованих вод та природних розсолів були наведені в цих працях як приклад значних можливостей ультразвуку в інтенсифікації пробопідготовки, а також для генерації аналітичного сигналу. Також на кафедрі хімічної метрології вже опубліковано більш 40 наукових статей присвячених аналізу природних розсолів та мінералізованих вод та отримано більше 30 патентів на винаходи на корисні моделі [1-3, 9, 10, 12, 14, 18, 19].

Для визначення вмісту токсичних елементів: свинцю, міді, кадмію найкращим є метод атомно-абсорбційної спектрометрії у полум'яному, електротермічному варіантах, а для визначення вмісту ртуті - метод абсорбції холодної пари, для визначення вмісту арсену – атомно-абсорбційний метод з генерацією гідридів [25-33].

Актуальність даної роботи обумовлена необхідністю аналізу існуючих джерел щодо визначення вмісту основної речовини (NaCl) та домішок токсичних елементів у природних розсолах та мінералізованих водах.

Задачі даної роботи:

1. Проаналізувати джерела Інтернету та літератури щодо особливостей хімічного аналізу природних розсолів та мінералізованих вод на вміст основної речовини.

2. Встановити найбільш ефективні методи визначення вмісту основної речовини у природних розсолах та мінералізованих водах за критеріями: експресність, відтворюваність та придатність до автоматизації.

3. Проаналізувати джерела Інтернету та літератури щодо особливостей хімічного аналізу природних розсолів та мінералізованих вода на вміст токсичних елементів –свинцю, міді, кадмію, арсену та ртуті.

4. Встановити найбільш ефективні методи визначення вмісту токсичних елементів у природних розсолах та мінералізованих водах за критеріями: експресність та відтворюваність.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОСНОВНОЇ РЕЧОВИНИ У ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ ТА МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДАХ

1.1 Визначення вмісту хлориду натрію по вмісту іонів натрію

Вміст хлориду натрію у хлориднонатрійових розсолах можна визначити по вмісту іонів натрію [1].

Натрій відноситься до основних компонентів природних хлориднонатрійових розсолів та до макродомішок мінералізованих вод. Вміст натрію знаходиться в хлориднонатрійових та у карбонатнонатрійових розсолах в діапазоні 20-400 г/л [1].

Для визначення вмісту натрію в розсолах та мінералізованих водах застосовується уранілацетатний гравіметричний метод. Даний метод має достатню точність. Але він дуже тривалий – аналіз займає 4-5 годин. Відомо також і визначення натрію розрахунковим методом. Це робиться по різниці матеріальних балансів між сумами еквівалентів аніонів та катіонів. Точність такого розрахункового методу є незначною. Це пов'язано з тим, що похибки визначення інших іонів значно впливають на похибку розрахунків щодо визначення натрію[1-3].

Також для визначення вмісту іонів натрію застосовують методи: 1) атомно-абсорбційний і 2) атомно-емісійний. Самі ці методи є експресними і точними [1, 29]. Однак, через високу чутливість цих методів необхідно значне розбавлення розчину в 100000 разів, що приводить до значної похибки аналізу[1-3, 29].

Слід зазначити, що перехід з чутливої аналітичної лінії в 589 нм на менш чутливу аналітичну лінію 330 нм також вимагає значного розбавлення

розчинів [1]. Тому, більш точні результати дає визначення вмісту хлориду натрію по вмісту іонів хлору.

1.2 Визначення вмісту хлориду натрію по вмісту іонів хлору

Методики визначення вмісту іонів хлору, який є головним компонентом харчової кухонної солі та основним компонентом хлориднонатрійових розсолів розроблені на достатньому рівні [1, 29].

Вміст іонів хлору у розсолах хлориднонатрійового типу складає від 10 %, а у мінералізованих водах від 0,1 % [1, 30].

Визначення вмісту іонів хлору загально прийнятими методами зводиться до встановлення сумарного вмісту галогенід - іонів (іонів хлору, фтору, броду та йоду). При цьому помилка визначення не є значною, тому що вміст іонів хлору у тисячу разів і більше переважає вміст інших галогенід-іонів[1, 30].

Для визначення вмісту іонів хлору використовуються такі методи:
1)гравіметричний(ваговий); 2)титрометричний(об'ємний) [30].

Гравіметричний метод визначення іонів хлору вважається самим точним. При проведенні масових аналізів, найчастіше використовуються експресні титрометричні методи [1] :

- 1)аргентометричний;
- 2)меркуриметричний;
- 3)меркурометричний.

Застосування аргентометричного методу є більш розповсюдженим через надвисоку токсичність ртуті та її сполук [29].

Використовуються також і електрохімічні методи аналізу для визначення вмісту хлорид-іонів [30]:

- 1)кулонометрія,

- 2)пряма потенціометрія;
- 3)потенціометричне титрування.

Використовуються також і такі методи [1]:

- 1)атомно-абсорбційна спектроскопія при визначенні вмісту хлорид-іонів по вмісту сріблу або по вмісту ртуті;
- 2)нефелометричне визначення іонів хлору;
- 3)турбідиметричне визначення іонів хлору.

Аргентометричне визначення іонів проводиться наступними способами з використанням [30]:

- 1)індикатора калію хромату (за Мором);
- 2)адсорбційних індикаторів еозину; або флуоресцеїну (за Фаянсом);
- 3)зворотного титрування амонію роданідом із залізо-амонійними квасцями (метод Фольдгарда).

Меркуриметричний метод, а також меркурометричний метод застосовують для мінералізованих вод та хлориднонатрійових розсолів [1].

Перед аналізом на вміст іонів хлору меркурометричним методом необхідно[1, 29]:

- 1)перевірити хлориднонатрійові розсоли на сульфід-іони;
- 2)при наявності сульфід-іонів слід 30 хв кип'ятити аналізуємі розчини з додаванням 5,0-10,0 мл 3 % пероксиду водню, а також аміаку до ледь ледь помітного запаху;
- 3)перемішати розчин на протязі 10,0 хвилин;
- 4) надлишок водню пероксиду видалити 20 хв. кип'ятінням розчину [15, 18].

1.3. Визначення вмісту основної речовини у мінералізованих водах та розсолах методом сонолюмінесцентної спектроскопії

1.3.1 Основні поняття щодо сонолюмінесценції і сонолюмінесцентної спектроскопії

Сонолюмінесценцією називають світіння в рідині при дії ультразвуку на рідинні системи. Під рідинними системами розуміють не тільки воду та водні розчини, а взагалі всі рідини, у тому числі і рідкі метали. Це фізичне явище було відомо ще із з тридцятих років двадцятого сторіччя [10]. Відомо, що сонолюмінесценція виникає у рідинних системах тільки за наявності кавітації [9].

Вважається, що причиною сонолюмінесценції є [17-21]:

- 1) нагрівання парогазової суміші в кавітаційному пухирці в момент його різкого зменшення розміру або навіть в момент схлопування;
- 2) різке підвищення тиску у такому кавітаційному пухирці.

Експериментально встановлено і теоретично обґрунтовано, що тиск може сягати 100 мегапаскалів, а температура 10000 °С; на теперішній час визначена середня температура. У такому кавітаційному пухирці - 2700 °С [19-22].

У спектрі сонолюмінесценції знайдені [2, 8]:

- 1) смуги, в основі яких лежить таке випромінювання

$$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu \text{ (270-280 нм)} \quad (270,0-280,0 \text{ нм})$$

2) емісійні лінії металів, які мають температуру кипіння меншу за 2700 °С та енергію збудження рівня меншу ніж 7,65 eВ;

- 3) хемілюмінесценції органічних речовин;

4)смуги, в основі яких лежить таке випромінювання



Сонолюмінесценція широко використовується при багатьох дослідженнях енергетики, а також механізмів звукохімічних реакцій [23-31].

Це пов'язано з наступним [2]:

1)сонолюмінесценція може бути зареєстрованою без втручання в кавітацію;

2)сонолюмінесценція не впливає на жодні властивості системи, що пояснюється її без інерційністю

Наукометричні дослідження проведені Юрченко, Чжао Го та Лі-Уваном показали наступне[2, 8, 10]:

1)є більше 2500 наукових робіт, які присвячені вивченню фізичного явища сонолюмінесценція та її можливості використання у звукохімії, фізичній, аналітичній та колоїдній хімії;

2)більше 92 % робіт присвячені дослідженню саме сонолюмінесценції як фізичної сутності;

3)85% присвячені дослідженню сонолюмінесценції з метою використання у фізхімії;

4)не менш 65% наукових робіт присвячені дослідженню сонолюмінесценції з метою використання у звукохімії;

5)близько 9,5 % наукових робіт присвячені дослідженню сонолюмінесценції з метою використання у аналітичній хімії.

На початку дослідження сонолюмінесценції зареєстровано першу її смугу, яка є її основним континуумом. Це пов'язано з тим, що для реєстрації сонолюмінесценції використовували фотографування [16].

На другому етапі досліджень сонолюмінесценції вчені використали для її реєстрації систему яка складалося із [2, 17]: 1) монохроматора; 2) фото помножувача, 3) електронного підсилювача. Завдяки чому були зареєстровані спектри таких металів: 1) лужних, 2) лужноземельних.

Сегал встановив наступне [19, 20]:

1) дублети ліній натрію;

2) зникнення ліній лужних металів при насиченні системи азотом.

Показано, що в основі цього лежить взаємодія між лужними металами з азотом при відповідному рівні тиску.

Барбер разом зі своїми співавторами численними (28 осіб) показав, що основною причиною виникнення сонолюмінесценції є нагрівання області, яка прилягає до кавітаційного пухирця. Це призводить до випаровування солей металів, далі починається розпад речовини на атоми, далі атоми переходять у збуджений стан, тобто відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень; на цьому рівні електрони згідно постулату Бора можуть знаходитися до 10^{-15} с, а потім повертаються на свою орбіту з випромінюванням двох квантів характеристичної енергії. Вид характеристичного випромінювання використовується для якісного аналізу, а його інтенсивність для кількісного аналізу [22-24].

1.3.2 Аналіз природних розсолів та мінералізованих вод методом сонолюмінесцентної спектроскопії на вміст основної речовини

Хлориднонатрійові є сировиною для отримання харчової кухонної солі сорту «Екстра», а також натрію хлориду фармакопейного у вакуум-випарних апаратах. Ефективність теплофізичних характеристик яких залежить від вмісту наступних компонентів розсолів [10-15] :

- 1) основної речовини (NaCl);
- 2) макродомішок – магнію, а також кальцію.

Для визначення вмісту вищенаведених компонентів розсолів використовуються [2, 10]:

- 1) гравіметрія,
- 2) титрометрія,
- 3) полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія.

Однак, титрометрія і гравіметрія дуже тривалі. Атомно-абсорбційна спектрометрія, завдяки високій чутливості, при визначенні у розсолах вмісту основної речовини потребує розведення аналізованого розчину у 100-150 тис. раз. Це дуже сильно збільшує величину відносного стандартного відхилення результатів визначення [2]. Слід також зазначити, що використання двох різних методів хімічного аналізу дуже сильно ускладнює сам процес аналізу, що утруднює його автоматизацію і як результат - запровадження такої розробки у виробництво [10].

Іонометрія з використанням іонселективних електродів не може бути застосована для аналізу хлориднонатрійових розсолів більшості родовищ України. Це пов'язано з утворенням міцної плівки на мембранах твердофазних іонселективних електродів [10-17].

Авторами наступних робіт [2, 9, 10] було вивчено можливість використання сонолюмінесценції в якості аналітичного сигналу. При цьому досліджувалося можливість використання спектрів (емісійних) елементів.

В результаті досліджень були зареєстровані спектри сонолюмінесценції для наступних елементів [10]:

- 1) з температурою кипіння ≤ 2700 °C;
- 2) з енергією іонізації $\leq 7,65$ eV).

Сонолюмінесцентна спектроскопія з ініціюванням сонолюмінесценції дією ультразвуку низької частоти забезпечує визначення вмісту солей з чутливістю 5,0–10,0 г/л [2].

Для досліджень сонолюмінесценції використовували [10]:

- 1) спектрометр ААС-3 (Німеччина);
- 2) п'єзоелектричні випромінювачі ЦТС–19 від 500,0 кГц до 2,50 МГц;
- 3) генератор 24-УЗГІ-К-1,20;
- 4) газ аргон (вищий сорт);
- 5) дистильована вода;
- 6) реактиви кваліфікації ч.д.а.

Методика експерименту. В 500 мл досліджуваного розчину вносили 15,0 г CsCl, ретельно перемішували до повного розчинення. Розчин виливали у реактор, пропускали аргон на протязі півгодини зі швидкістю 20,0 мл/хв. Подачу газу аргон не припиняли, щоб унеможливити дегазацію досліджуемого розчину. Далі діяли ультразвуком. При цьому використовували ультразвук з такими частотами: 500,0 кГц; 1,0 МГц; 2,0 МГц; 2,5 МГц. Інтенсивність ультразвуку була максимально можливою - $12,0 \text{ Вт/см}^2$, що обумовлено можливостями обладнання, головним чином - міцністю випромінювачів ультразвуку. Потім налаштовували спектрометр на аналітичні лінії лужних елементів і встановлювали вміст кожного із досліджуємих елементів [10].

Інтенсивність сонолюмінесценції досліджуємих елементів зменшувалася при підвищенні частот ультразвуку в діапазоні 500,0 кГц - 2,50 МГц. Слід зазначити, що найбільше зменшення інтенсивності сонолюмінесценції було у діапазоні частот 2льтразвуку від 1,0 - 2,50 МГц (табл. 1.1). Це можна пояснюється тим, що досягнення відповідного рівня кавітації, для якої характерна максимальна інтенсивність сонолюмінесценції,

необхідна відповідна величина інтенсивності ультразвуку. Така інтенсивність ультразвуку тим більша, чим яка більша частота ультразвуку [2]. Такі результати були отримані авторами для всіх видів розсолу (табл. 1.1) [2, 10, 14] .

Таблиця 1.1[2]

Інтенсивність сонолюмінесценції основної речовини природних розсолів та мінералізованих вод. Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від частоти високочастотного ультразвуку

Компонент	Концентр. розчину, г/л	Інтенсивність сонолюом., відн.од.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц
NaCl	50,0	3,51	1,51	0,7	0,50
	100,0	7,12	3,12	1,4	1,00
	200,0	14,03	6,33	3,1	2,11
	300,0	18,52	9,22	4,1	3,22
	нм	589,81	590,01	590,1	590,10
NaCl*	210,0	14,82	6,72	3,40	2,30
	нм	589,71	590,05	590,10	590,1
KCl	50,0	6,50	2,12	1,20	1,02
	100,0	12,81	4,02	2,01	1,91
	200,0	24,01	8,11	4,01	3,91
	нм	766,64	766,80	766,80	766,90
KCl*	18,0	2,32	–	–	–
	нм	766,50	–	–	–
LiCl	100,0	5,81	2,10	0,4	0,30
	200,0	12,0	4,01	0,9	0,61
	300,0	17,51	6,21	1,2	0,91
	400,0	22,11	8,12	1,8	1,32
	нм	670,91	671,10	671,20	671,30

У цій таблиці і у таблицях далі наведено усереднені результати 6 дослідів. Інтенсивність УЗ – 12,0 Вт/см². *Природний розсіл Слов'янського родов.

З табл. 1.1 видно, максимуми всіх досліджуваних спектрів сонолюмінесценції при збільшенні частоти ультразвуку були здвинуті в ІЧ область (табл. 1.1) і відповідали спектрам, емісійної спектрометрії. Це свідчить про емісійну природу досліджуваних спектрів сонолюмінесценції [2]. Це було характерно для всіх видів розсолів (табл. 1.1). Залежність

інтенсивності сонолюмінесценції від інтенсивності високочастотного ультразвуку наведена у табл. 1.2.

Таблиця 1.2[10]

Інтенсивність сонолюмінесценції основної речовини природних розсолів та мінералізованих вод. Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від інтенсивності високочастотного ультразвуку

Компонент	Концентр. розчину, г/л	Інтенсивність сонолюм., відн.од.			
		9 Вт/см ²	10 Вт/см ²	11 Вт/см ²	12 Вт/см ²
NaCl	200	3,5	5,0	5,8	6,3
	300	5,1	7,3	8,5	9,2
NaCl*	210	3,7	5,3	6,2	6,7
KCl	100	1,8	2,5	3,2	4,0
	200	3,6	5,0	6,4	8,1
LiCl	300	1,9	3,2	4,2	6,2
	400	2,4	4,1	5,5	8,1

Частота використаного УЗ – 1,0 МГц. *Природний розсіл Слав'янського род.

Розроблено методику аналізу мінералізованих вод, а також розсолів для визначення вмісту NaCl. Правильність методики була перевірено[2, 10]:

- 1)методом «введено-знайдено»;
- 2)аналізом одних й тих же проб різними методами: титриметрії, атомно-абсорбційної спектрофотометрії, іонометрії (табл. 1.3).

Таким чином, найменше відносне стандартне відхилення результатів аналізу при встановленні вмісту основної речовини в мінералізованих водах і розсолах мають такі методи[19]:

- 1)титриметричний;
- 2)сонолюмінесцентний.

Однак слід зазначити, що титриметричний метод має у 4-7 разів більшу тривалість аналізу ніж метод сонолюмінесцентної спектроскопії. Суттєвою перевагою титриметричного методу перед методом сонолюмінесцентної спектроскопії є простота та дешевизна апаратури. Методам іонометрії та

атомно-абсорбційної спектрофотометрії притаманні при визначенні вмісту NaCl більші величини відносного стандартного відхилення результатів аналізу у порівнянні з сонолюмінесцентною спектрометрією (табл. 1.3) [2].

Таблиця 1.3[2]

Результати визначення вмісту NaCl в розсолах

Проба	Введе-но г/л	Знайдено, г/л ($n = 6$)									
		Сонолюмінесцентна спектроскопія				Іонометрич- ний метод		Атомно- абсорб. метод		Титромет- ричний метод*	
		500 кГц		1,0 МГц		x	S_r	x	S_r	x	S_r
		x	S_r	x	S_r						
Розсіл Дрогобиць- кого родовища	0	137	0,030	133	0,060	123	0,110	114	0,121	126	0,050
	20	151	0,031	143	0,050	136	0,111	123	0,122	141	0,052
Розсіл Слав'ян- ського родовища	0	184	0,032	178	0,053	157	0,101	161	0,120	179	0,041
	20	202	0,021	196	0,051	176	0,120	171	0,111	192	0,030

* аргентометричним методом [2].

Методика визначення вмісту NaCl методом сонолюмінесцентної спектроскопії в мінералізованих водах та розсолах [10].

В 500 мл мінералізованої води або розсолу вносять 15,0 г CsCl та ретельно перемішують до розчинення.

Розчин виливали у реактор, пропускали аргон на протязі півгодини зі швидкістю 20 мл/хв.

Подачу газу аргон не припиняли, щоб унеможливити дегазацію досліджуемого розчину. Далі діяли ультразвуком частотою 2,50 МГц, інтенсивністю 12,0 Вт/см².

Налаштовували сонолюмінесцентний спектрофотометр на аналітичне лінію NaCl і встановлювали його вміст.

1.3.3 Аналіз природних розсолів та мінералізованих вод методом сонолюмінесцентної спектроскопії в автоматичному режимі

Виробництво кухонної солі сорту «Екстра», а також NaCl х.ч., х.ч. для спектрального аналізу та фармакопейної чистоти у вакуум-випарних апаратах потребує повної інформації щодо кількості в хлориднонатрійовому розсолі Na та Cf [1, 10, 22]. Це пов'язано в основному з ациклічною зміною складу хлориднонатрійового розсолу в конкретній свердловині [10,].

Слід зазначити, що після підйому розсолу з 300,0–400,0 м на поверхню, відбувається зменшення розчинності солей, що входять до його складу. Солі випадають в осад, тобто змінюється сам склад розсолу [2].

В вакуум-випарні апарати хлориднонатрійовий розсіл потрапляє під тим тиском, як і у свердловині. Тобто склад розсолу у вакуум-випарному апараті не відповідає складу розсолу у пробі для хімічного аналізу. Це призводить до утруднень в керуванні вакуум-випарними апаратами і як результат – значно знижується ефективність роботи апарату [10].

Використання атомно-абсорбційної спектрометрії, титрометрії та стаціонарної сонолюмінесцентної спектроскопії не відповідають вимогам промислового виробництва за точністю, а також за експресністю [21].

Іонометрія з використанням іонселективних електродів не може бути застосована для аналізу хлориднонатрійових розсолів більшості родовищ України. Це пов'язано з утворенням міцної плівки на мембранах твердофазних іонселективних електродів [10].

Авторами роботи запропоновано використання автоматизований варіанту сонолюмінесцентної спектрофотометрії. При цьому хлориднонатрійовий розсіл під власним тиском подається зі свердловини безпосередньо у сонолюмінесцентну камеру. Датчик для встановлення величини тиску хлориднонатрійового розсолу опускається прямо у

свердловину з хлориднатрійовим розсолом. Тобто сонолюмінесцентна камера розташована прямо в свердловині над рівнем хлориднатрійового розсолу[10].

Сонолюмінесцентний спектрофотометр побудований із використанням атомно-абсорбційного спектрофотометру ААС-3 (Німеччина) розташовується від свердловини з хлориднатрійовим розсолом на відстані до 40 м [6]. Це викликано технічними можливостями щодо передачі інформації від сонолюмінесцентної камери, розташованій у свердловині, до основного приладу[2].

Схема сонолюмінесцентної камери представлена авторами роботи на рис. 1.1. Розсіл через клапан (2) під тиском в 1,50–1,60 атм. Подається в реактор місткістю 1200,0 мл. Автоматична система підтримки заданої температури складається з наступних компонентів[10, 24]:

1)термопари (3), яка розміщена в кожуху, водяної сорочки для прокачки спеціальної охолоджувальної рідини (4),

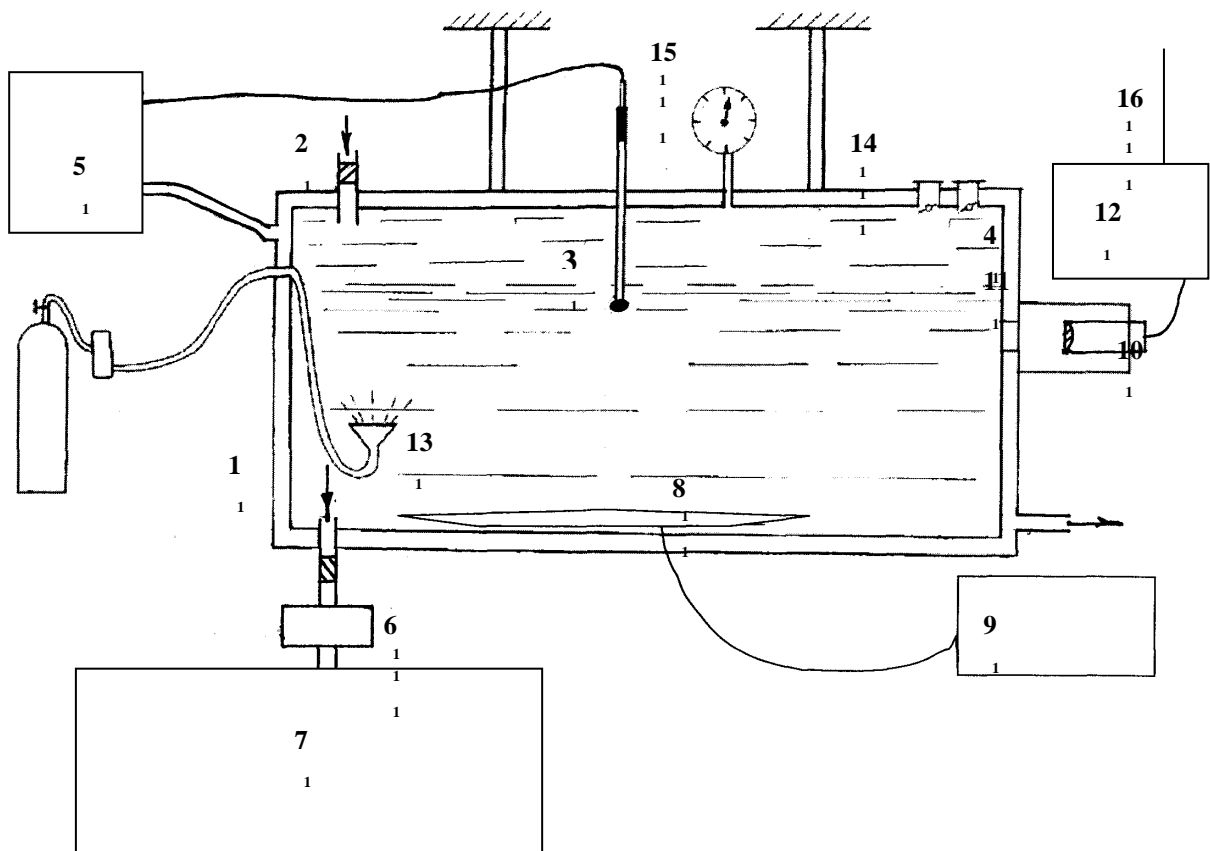
2)блоку прокачки, а також охолодження (5).

Далі хлориднатрійовий розсіл відкачували спеціальним мікронасосом (6) в спеціальний накопичувач (7). Цикл повторюється періодично з тривалістю 25 ± 2 хв[10].

Камеру виготовляють із спеціального прозорого кварцового скла 20–22 мм. Камеру встановлювали во внутрішній сталевий кожух. Подача хлориднатрійового розсолу, а також охолодження розсолу до необхідної температури, вимірювання величини аналітичного сигналу проводили у автоматичному режимі[2].

Джерелом ультразвуку є п'єзоелектричні випромінювачі (8) з частотами УЗ 500,0 кГц; 1,0 МГц; 2,0 МГц; 2,5 МГц (тип ЦТС-19) [40]. Живлення випромінювача здійснюється від генератору 24–УЗГІ–К–1,20м (9)[21]. Сонолюмінесцентне випромінювання реєстрували з використанням фото

помножувача ФЕП-109М (10) через кварцове віконце (11). Аналітичний сигнал йде на електронний посилювач (12), а далі по кабелю на реєструючу систему ААС-3. Розчини весь час насичували аргоном через спеціальний барботер (13). Клапани безпеки (14) розраховані на 25 атм. Використовували реактиви ч.д.а. Розчини готували з використанням дистильованої води[10].



1 – сонолюмінесцентна камера; 2 – впускний клапан; 3 – термопарі;
 4 – сорочка для прокачки охолоджуючої рідини; 5 – блок прокачки;
 6 – мікронасос; 7 – накопичувач; 8 – п'єзоелектричний ультразвуковий
 випромінювач; 9 – генератор ультразвуку; 10 – фотопомножувач;
 11 – кварцове віконце; 12 – посилювач; 13 – барботер; 14 – клапани
 безпеки; 15 – контрольний манометр; 16 – кабель

Рис. 1.1 – Сонолюмінесцентна камера

Методика експерименту. 1000 мл мінералізованої води або розсолу подавали в сонолюмінесцентну камеру місткістю 1200,0 мл. Насичували 5 хвилин аргонном, потім охолоджували до необхідної умовам експерименту температури. При подачі хлориднонатрійового розсолу або мінералізованої води в камеру відбувається розігрів рідини на 5,0–12,0 °С. [10].

Вносили 30,0 г CsCl, ретельно перемішували до розчинення. Далі діяли ультразвуком. При цьому використовували ультразвук частотами 500,0 кГц; 1,0 МГц; 2,0 МГц; 2,5 МГц. Інтенсивність ультразвуку була максимальною - $12,0 \text{ Вт/см}^2$, що обумовлено можливостями обладнання, міцністю випромінювачів ультразвуку. Потім налаштовували спектрофотометр на аналітичні лінії лужних елементів [2, 14] і встановлювали вміст кожного із досліджуємих елементів [2, 18].

Весь процес аналізу проходив автоматично [10].

Інтенсивність сонолюмінесценції досліджуємих елементів зменшувалася при підвищенні частот ультразвуку в діапазоні 500,0 кГц - 2,50 МГц. Слід зазначити, що найбільше зменшення інтенсивності сонолюмінесценції було у діапазоні частот ультразвуку від 1,0 - 2,50 МГц (табл. 1.4). Це можна пояснюється тим, що досягнення відповідного рівня кавітації, для якої характерна максимально інтенсивність сонолюмінесценції, необхідна відповідна величина інтенсивності ультразвуку. Така інтенсивність ультразвуку тим більша, чим яка більша частота ультразвуку [10]. Такі результати були отримані авторами для всіх видів розсолу Слав'янського родовища (табл. 1.4) [18].

Таблиця 1.4[18]

Інтенсивність сонолюмінесценції основної речовини природних розсолів та мінералізованих вод. Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від частоти високочастотного ультразвуку

Компонент	Концентрація розсолу, г/л	Інтенсивність сонолюмінесц., відн.од.			
		500,0 кГц	1,0 МГц	2,0 МГц	2,50 МГц
CaCl ₂	200,0	0,122	–	–	–
	400,0	0,221	–	–	–
	λ, нм	422,70	422,81	422,90	422,90
NaCl	200,0	35,01	6,41	2,71	2,72
	400,0	51,50	10,80	6,31	4,12
	λ, нм	589,62	589,81	590,01	590,11

Інтенсивність ультразвуку – 12,0 Вт/см². Концентрація кальцію в хлоридно-натрійовому розсолі загальною мінералізацією 200 г/л – (0,570±0,040) г/л, а в хлоридно-натрійовому розсолі загальною мінералізацією 400 г/л – (1,231±0,090) г/л.

Це можна пояснюється тим, що досягнення відповідного рівня кавітації, для якої характерна максимально інтенсивність сонолюмінесценції, необхідна відповідна величина інтенсивності ультразвуку. Така інтенсивність ультразвуку тим більша, чим яка більша частота ультразвуку [19]. Такі результати були отримані авторами для всіх видів розсолів [10].

При цьому, залежність інтенсивності сонолюмінесценції від величини концентрації аналізуємих солей була прямо пропорційною при дії ультразвуку 500,0 кГц - 2,5 0МГц [19] .

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів елементів при збільшенні інтенсивності ультразвуку також зростала до максимальної інтенсивності ультразвуку – 12,0 Вт/см² (табл. 1.5). Як при використанні ультразвуку низьких частот (17–47 кГц), була оптимальна величина ультразвукової інтенсивності. Це була максимальна інтенсивність ультразвуку, тобто 12,0 Вт/см² [10, 19].

Таблиця 1.5 [10]

Інтенсивність сонолюмінесценції основної речовини природних розсолів та мінералізованих вод. Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від інтенсивності високочастотного ультразвуку

Компонент	Концентр. розсолу, г/л	Інтенсивність сонолюмінесц., відн.од.			
		9,0 Вт/см ²	10,0 Вт/см ²	11,0 Вт/см ²	12,0 Вт/см ²
CaCl ₂	200,0	-	-	0,090	0,121
	400,0	-	-	0,161	0,220
NaCl	200,0	1,11	1,60	2,01	2,72
	400,0	2,20	3,12	4,32	6,30

Частота УЗ 500,0 кГц для CaCl₂; 2,0 МГц для NaCl.

В табл. 1.6 є порівняльний аналіз розсолу з використанням [2, 18] :

- 1) автоматичного сонолюмінесцентного методу;
- 2) стаціонарного сонолюмінесцентного методу.

Метрологічні характеристики сонолюмінесцентної спектроскопії поступають стаціонарній сонолюмінесцентній спектроскопії. Sr результатів визначення вмісту NaCl не перевищувало 0,081, а CaCl₂ – 0,120, що гірше, чим при використанні стаціонарної сонолюмінесцентної спектроскопії – 0,020 та 0,051 відповідно. Це можна імовірно пояснити більш великим рівнем апаратного шуму в автоматичному варіанті сонолюмінесцентної спектроскопії. Наявність незначної розбіжності результатів аналізу в області високих концентрацій хлориднонатрійового розсолу пояснюється різною величиною тиску хлориднонатрійового розсолу, що надходить до вакуум-випарного апарату та тиску хлориднонатрійового розсолу, який відбирається при використанні стаціонарної сонолюмінесцентної спектроскопії для наступного аналізу. Тобто зменшення зовнішнього тиску призводить до зменшення розчинності аналізованих солей натрію та кальцію, і як результат - випадіння осаду [10, 12].

Таблиця 1.6 [18]

Результати аналізу розсолів

Компонент	Передбачувана концентр. розсолу (за глибин. відбору проби), г/л	Знайдено, г/л ($n = 6$)			
		Автоматичний сонолюмінесцентн/ метод		Традиційний Сонолюмінесцентн/метод	
		x	S_r	x	S_r
NaCl	200,0	196	0,053	198	0,011
	300,0	292	0,050	293	0,012
	400,0	387	0,082	302*	0,021
CaCl ₂	200,0	0,59	0,101	0,58	0,050
	300,0	0,80	0,120	0,79	0,041
	400	1,28	0,121	1,29	0,043

*Результат підтверджено титриметрично (302 г/л, $S_r = 0,02$).

2. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. ВИЗНАЧЕННЯ ДОМІШОК ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ ТА МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДАХ

До складу солі кухонної входять: основна речовина – NaCl, макродомішки: 1)магній, 2)кальцій, 3)літій, 4)залізо, 5)калій, 6)сульфати. Крім того до складу кухонної солі входять також і токсичні елементи (<10 мг/кг): 1)свинець, 2)мідь, 3)кадмій, 4)миш'як, 5)ртуть. Ці елементи негативно впливають на організми тварин та людей і, згідно санітарно протиепідемічним правилам та нормам їхній вміст у кухонній солі строго нормується [1, 25-54].

Систематичний контроль безпеки та якості кухонної солі на вміст токсичних домішок розпочався в колишньому СРСР з 1986 р. в результаті робіт виконаних вченими ВНДІсіль [1, 25].

Пряме визначення домішок токсичних елементів у мінералізованих водах та природних розсолах з використанням таких методів хімічного аналізу як: 1)атомно-абсорбційна спектроскопія, 2)спектрофотометрія та 2)полярографія не представляється можливим через: 1)низькі вмісти, 2)матричні впливи. Все це вимагає проведення попереднього концентрування [55-58] .

Ефективними методами попереднього концентрування даних токсичних елементів є наступні[52-54] :

- 1)екстракція;
- 2)співосадження;
- 3)сорбція;
- 4)спрямована кристалізація.

На визначення домішок токсичних елементів у кухонній солі та хлориднонатрійових розсолах негативно впливають розчинні органічні речовини:гумінові та фульвокислоти. Гумінові та фульвокислоти можуть

утворювати міцні комплексні сполуки з вищеназваними елементами, що заважає їх попередньому концентруванню методами екстракції, співосадження та сорбції [1, 42-47]. Це призводить до зниження результатів хімічного аналізу. Тому необхідно перед попереднім концентруванням проводити руйнування розчинних органічних речовин (РОР). Для руйнування розчинних органічних речовин використовуються хімічні і фізичні методи. Хімічні методи руйнування РОР засновані на окиснюванні органічних сполук сильними окисниками [[1, 49-54]..

Найбільше розповсюдження із хімічних методів руйнування РОР при аналізі хлориднонатрійових розсолів та мінералізованих вод є кип'ятіння аналізуємих проб з персульфатом амонію в середовищі сірчаної кислоти (1 М) протягом 30 хвилин. Використовують для руйнування окиснювання атомарним хлором; озonom, перекисом водню, кип'ятінням з мінеральними кислотами, з перманганатом калію в кислому середовищі [40-47].

Однак хімічні методи руйнування РОР мають такі недоліки [1] :

- 1) вони є тривалими (не менш 30 хв.);
- 2) для їх реалізації необхідно використання концентрованих розчинів окисників, що призводить до різкого збільшення контрольного досліду.

Тому для руйнування РОР більш розповсюдженими є фізичні методи [1, 29]:

- 1) ультрафіолетове опромінення,
- 2) фотохімічне окиснювання,
- 3) електрохімічне окиснювання,
- 4) гамма-опромінення;
- 5) МХ опромінення;
- 6) дія ультразвуку [38-57].

На початку і до середини 20 сторіччя з фізичних методів найбільш розповсюдженими були [1, 29-37]:

- 1) ультрафіолетове опромінення;
- 2) фотохімічне окиснювання.

При обробці проб мінералізованих вод, а також розсолів випромінюванням ртутної лампи 350 -750 Вт на протязі 1,5-2,0 години - відбувається практично руйнування POP на 95 % [38].

УФ-опромінення з введенням реагентів-окиснювачів призводить до [1, 29]:

- 1) пришвидчення руйнування POP до 25 -30 хв;
- 2) видалення розчиненого O_2 з проб мінералізованих вод та природних розсолів. Це покращує результати вольтамперометричного аналізу.

Для руйнування POP в аналізованих в пробах мінералізованих вод є ефективним електрохімічне окиснювання, крім проб хлориднонатрійових розсолів, бо в даному випадку його використання призведе до насичення аналізуємих проб Cl_2 [55].

Радіоліз для руйнування POP практично не використовується через небезпеку опромінення персоналу лабораторій; для повного руйнування POP поглинена доза буде не менш як 10 Гр [56].

В Українському науково-дослідному інституті соляної промисловості та в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара для руйнування POP в мінералізованих водах та природних розсолах запропоновано використовувати потужний ультразвук [1].

У роботах [1, 29] показано можливість використання дії ультразвуку для інтенсифікації таких процесів пробопідготовки:

- 1) розчинення;
- 2) руйнування POP;
- 3) інтенсифікації попереднього концентрування співосадженням, сорбцією, екстракцією.

Авторами роботи було запропоновано використовувати потужний ультразвук інтенсивністю не менш як 10 Вт/см^2 для руйнування POP при аналізі природних розсолів та мінералізованих вод [18, 19].

Експериментально встановлено, що в основі руйнування POP лежить схлопування(або різке зменшення розміру) кавітаційних бульбашок, внаслідок чого розвивається дуже висока температура – $10000 \text{ }^\circ\text{C}$ і більше, що призводить до утворення великої кількості радикалів: 10^4 - 10^6 при схлопуванні кожної кавітаційної бульбашки, ці радикали, маючи значну реакційну здатність і окиснюють POP [1, 2].

2.1. Визначення вмісту ртуті у природних розсолах та мінералізованих водах

Вміст Hg в хлориднатрійових розсолах може доходити до $5,34 \cdot 10^{-2}$ мг/кг. А оскільки хлориднатрійові розсоли є сировиною для отримання харчової кухонної солі, то Hg може накопичуватися в цьому харчовому продукті [1].

Hg є токсичною отрутою, її вміст у кухонній солі не повинен бути більшим $0,010$ мг/кг [1].

Для визначення вмісту Hg в хлориднатрійових розсолах і мінералізованих водах найбільше поширення отримали такі методи [58, 59]:

- 1)спектрофотометричний;
- 2)атомно-абсорбційний метод холодної пари .

Спектрофотометричні методи з використанням дитизону дають можливість визначати вміст Hg у мінералізованих водах з чутливістю $0,004$ мг/кг. Використання в якості комплексоутворювача 1,5-дінафтол-тіокарбазону, дозволяє визначати вміст Hg у мінералізованих водах з чутливістю $0,0004$ мг/кг [1, 29].

Головним недоліком спектрофотометричних методів визначення Hg є їхня слабка селективність. Наприклад, визначенню ртуті з використанням дитизону заважають [29]:

- 1)тіосульфат-іони;
- 2)бромід-іони;
- 3)йодид-іони.

Тому Sr результатів спектрофотометричного визначення ртуті у мінералізованих водах становить 0,10- 0,14 [1].

Для визначення Hg у мінералізованих водах найчастіше використовується атомно-абсорбційний метод холодної пари, завдяки високим експресності, селективності та чутливості [58, 59].

Як відновники при встановленні вмісту Hg у мінералізованих водах атомно-абсорбційним методом холодної пари використовують наступні[1, 29]:

- 1)хлорид олова (II);
- 2)борогідрид натрію;
- 3)аскорбінову кислоту;
- 4)діоксималеїну кислоту;
- 5)хлорид германію (II).

Найбільш поширеним є хлорид олова (II), а найбільш перспективним є хлорид германію (II) [58].

Нижня межа визначення Hg абсорбцією холодної пари - 0,2 мкг/л. Верхня межа визначення Hg абсорбцією холодної пари - 5,80 мкг/л ртуті. Слід зазначити, що верхня межа визначення вмісту Hg обмежена розчин. елементарної Hg у мінералізованій воді [59].

Визначенню Hg методом холодної пари заважають [29]:

- 1)бензол,
- 2)толуол;

3)іншої ароматичні сполуки.

Для зменшення нижньої межі визначення Hg та усунення заважаючих впливів використовують попереднє концентрування: 1)співосадженням, 2)сорбцією, 3)екстракцією [1].

Для визначення Hg у хлориднонатрійових розсолах використовується метод абсорбції холодної пари з руйнуванням POP кип'ятінням з персульфатом амонію в середовищі 0,5 М сірчаної кислоти з наступною сорбцією Hg на золотому дроті і десорбцією термічною сублімацією. Нижня межа визначення Hg становить 0,0010 мг/кг; Sr=0,14 [29]. Недоліками такої методики є погана відтворюваність внаслідок втрат легколетючої Hg при руйнуванні POP. Крім того, така недостатня відтворюваність отриманих результатів визначення вмісту Hg пов'язана з тим, що ступінь сорбції Hg на золотому дроті коливається від 75 до 86 %, тобто сорбція є недостатньо відтворюваною [58].

Найбільш розповсюдженим методом попереднього концентрування Hg є екстракція. Це пов'язано з високою експресністю, селективністю та відтворюваністю результатів визначення вмісту Hg [59].

Описана методика визначення вмісту Hg в розсолах, що складається із таких стадій [29]:

1)руйнування POP дією ультразвуку частотою 18,0-44,0кГц, інтенсивністю 10,0-14,0 Вт/см² на протязі 1-4 хвилин,

2)екстрагування Hg розчином дитизону в хлороформі або чотири хлористому вуглеці;

3)гомогенізацію проби етанолом або дією ультразвуку;

4)встановлення вмісту Hg методом абсорбції холодної пари.

При цьому нижня межа визначення Hg буде[59]:

1)при використанні гомогенізації дією ультразвукових коливань $4,50 \cdot 10^{-5}$ мг/кг, $S_r \leq 0,075$

2)при використанні гомогенізації введенням етанолу - $3,40 \cdot 10^{-3}$ мг/кг, $S_r \leq 0,092$ [73-77].

2.2 Визначення вмісту свинцю, міді та кадмію у природних розсолах та мінералізованих водах

Кількісне визначення свинцю, міді та кадмію в природних розсолах та мінералізованих водах із загальною мінералізацією ≥ 50 г/л без попереднього відділення або концентрування екстракцією, співосадженням, сорбцією неможливе через матричні впливи [31-54].

Для визначення свинцю, міді та кадмію найбільш розповсюдженими є такі методи [1, 31-39]:

- 1)полум'яна атомно-абсорбційна спектрофотометрія;
- 2)електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія;
- 3)атомно-абсорбційна спектрофотометрія з індуктивно пов'язаною плазмою.

В природних розсолах та морських водах присутні РОР, які утворюють з РЬ, Сu, Сd міцні комплекси, що заважають попередньому концентруванню методами: 1)екстракції; 2)сорбції, 3)співосадження. Це вимагає проведення попереднього руйнування розчинних органічних речовин (РОР) [31]. Тому необхідно перед попереднім концентруванням проводити руйнування РОР. Для руйнування РОР використовуються різні хімічні, а також фізичні методи. Хімічні методи руйнування РОР засновані на окислюванні органічних сполук сильними окисниками [32-38].

Найбільше розповсюдження із хімічних методів руйнування POP при аналізі хлоридно-натрійових розсолів та розчинів кухонної солі є такі [39-44]:

1) кип'ятіння з персульфатом амонію в середовищі сірчаної кислоти (1 М) протягом 30 хвилин;

2) кип'ятіння з перманганатом калію протягом 30 хвилин.

Серед фізичних методів найбільш поширеними є:

1) УФ-опромінення протягом 1,0 години;

2) МХ- опромінення протягом 20-30 хв.;

3) дія ультразвуку низької частоти, інтенсивністю ≥ 10 Вт/см² на протязі 3,0 – 5,0 хвилин;

4) Одночасна дія ультразвуку частотою 18-100 кГц і ультразвуку частотою 1,00-2,50 МГц на протязі 0,50-2,00 хв. При цьому інтенсивність ультразвуку низької частоти повинна бути 1,50-2,50 Вт/см², а ультразвуку високої частоти 2,50-3,00 Вт/см² [17-21].

Проведені експериментальні дослідження, щодо використання МХ опромінення та ультразвуку для руйнування POP в мінералізованих водах показало, що МХ-опромінення є більш ефективним ніж дія ультразвуку однієї частоти. У той же час, використання двочастотного ультразвуку є більш ефективним для руйнування POP ніж МХ-опромінення. Порівняння ультразвукової техніки руйнування POP проводили з використанням МХ-опромінення у закритих системах [1]. При використанні відкритих МХ-систем встановлено, що такі системи є не ефективними для руйнування POP.

Показано, що такі параметри ультразвуку як час дії та інтенсивність залежать від акустичної міцності POP [20]. Встановлено, що акустично міцні POP Cd та Cu [2].

Авторами роботи [58] встановлено, що при визначенні вмісту Cd, Pb краще використовувати для руйнування POP двочастотний ультразвук. При використанні одночастотного ультразвуку для руйнування POP навіть

інтенсивністю $\geq 10,0$ Вт/см² не завжди вдається проводити кількісне визначення Си в розсолах Дрогобицького родовища. Це пов'язано зі значною акустичною міцністю РОР в цих об'єктах[1, 59].

2.3. Визначення вмісту арсену у природних розсолах та мінералізованих водах

Вміст арсену у кухонній солі становить 0,080-0,092 мг/кг. Сполуки арсену є токсичними. Вміст арсену у кухонній солі повинен бути $\leq 1,00$ мг/кг [1]. Вміст арсену у мінералізованих водах та розсолах не перевищує 0,60 мкг/л[29].

Для визначення вмісту арсену у мінералізованих водах та хлоридно-натрійових розсолах застосовують наступні методи хімічного аналізу[29]:

- 1)спектрофотометрія;
- 2)колориметрія;
- 3)атомно-абсорбційна спектрофотометрія з генерацією гідридів;
- 4)вольтамперометрія.

З перерахованих вище методів хімічного аналізу найбільш часто використовують методи: 1)спектрофотометричні; 2)колориметричні; 3)атомно-абсорбційні з генерацією гідридів [1].

Вміст арсену у мінералізованих водах та хлоридно-натрійових розсолах є незначним. У зв'язку з чим, пряме визначення арсену у мінералізованих водах та хлориднонатрійових розсолах є технічно неможливим. Внаслідок чого, використовують наступні методи попереднього концентрування[1, 29]:

- 1)екстракцію;
- 2)сорбцією;
- 3)співосадження.

Найвідомішим методом визначення арсену у різноманітних водах є колориметричний метод запропонований відомим австрійським вченим Гутцайтом. В основі метода австрійського вченого Гутцайта лежить утворення арсину при взаємодії арсену(III) з воднем з поглинанням арсину папером, просоченим бромідом двовалентної ртуті або хлоридом двовалентної ртуті. Чутливість методу Гутцайта становить 0,5 мкг арсену в 50 мл аналізуємого розчину[1, 29].

NaCl, який є основним компонентом хлориднонатрійових розсолів, при концентрації $\geq 10,0$ г/л негативно впливає на процеси утворення арсину. Тому необхідно виділяти попередньо арсен екстракцією, сорбцією або співосадженням. Нижня межа визначення арсену методом Гутцайта з використанням концентруванням співосадженням на гідроксиді магнію становить 0,5 мкг/л. Недоліком такого методу визначення вмісту арсену у хлориднонатрійових розсолах є недостатня відтворюваність [29].

Відомі спектрофотометричні методи визначення вмісту арсену у мінералізованих водах та хлоридно-натрійових розсолах на основі гетерополікомплесів (ГПК) арсену[1].

Визначенню вмісту арсену у вигляді миш'яково - молібденової сині у мінералізованих водах заважають наступні іони[1, 29]:

1)кремнію; 2)фосфору; 3)германію; 4)олова; 5)свинцю; 6) вісмуту.

Тому необхідно виділяти попередньо арсен екстракцією, сорбцією або співосадженням. Чутливість методів визначення арсену з використанням утворення ГПК становить 0,20 -5,00 мг/л. Недоліком цього методу є недостатня відтворюваність отриманих результатів аналізу, Sr знаходиться на рівні 0,092 – 0,108 [1].

Спектрофотометричний метод визначення вмісту арсену у мінералізованих водах та хлориднонатрійових розсолах з діетилдитіокарбамінатом срібла (DDKAg) був запропонований чеськими

вченими Вашаком та Шедивецом. Цей метод складається із наступних стадій [1, 29]:

1)відгонці As у вигляді AsH_3 в розчин $DDKAg$ в піридині або хлороформі;

2)вимірюванні оптичн. густини комплексу As з $DDKAg$ при 520 нм. За нижньою межею визначення арсену цей метод (Вашака та Шедивеца) є кращим ніж метод з ГПК, а по відтворюваності отриманих результатів аналізу цей метод є кращим ніж метод Гутцайта. Чутливість даного методу при прямому визначенні арсену - 0,050 мг/л при об'ємі аналізуємої води 50 мл [29].

Для зменшення нижньої межі визначення методу використовують методи попереднього концентрування з використанням: 1)співосадження; 2)сорбції; 3)електрогенерації арсину [1].

Кодексним стандартом для визначення As в кухонній солі та хлоридно-натрійових розсолах передбачено використання спектрофотометричного методу з $DDKAg$, що має достатній рівень надійності, а також чутливості [29]. При чому метод складається із наступних стадій [1]:

- 1)співосадження As з $Fe(OH)_3$ при рН розчину 8,0 - 9,0;
- 2)відокремлення осаду від розчину центрифугуванням;
- 3)розчинення осаду у HCl ;
- 4)відгонці арсену у вигляді AsH_3 в розчин $DDKAg$ в хлороформі;
- 5)вимірюванні оптичної густини отриманого хлороформного розчину при 535,0 нм.

Нижня межа визначення арсену у кухонній солі становить - $1,80 \cdot 10^{-5} \%$ [29]. Недоліком цього стандартного методу є необхідність додаткового введення хлориду заліза в аналізуемий розсіл, що значно підвищує ризик забруднення проб розсолу арсеном, що може міститися у хлориді заліза (III). Крім того, недоліком цього методу є низька ступінь співосадження As на

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, що не перевищує 82%. Також недоліком цього методу є заважаючий вплив NaCl на співосадження As з $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Так, при концентрації $\text{NaCl} \geq 50$ г/л кількісне співосадження є неможливим. Основною домішкою хлоридно-натрійових розсолів і кухонної солі є магній. На $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кількісне співосадження $\text{As}(\text{III}$ і $\text{V})$ можливо до концентрації NaCl 90 г/л [1, 29].

Таким чином, співосадження As на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ має суттєві переваги перед співосадженням As на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [1]:

1) Mg на відміну від Fe є основною домішкою кухонної солі та хлоридно-натрійових розсолів і його не треба додатково вводити у аналізуємий розчин, що суттєво знижує ризик забруднення проби домішками із використовуваних реагентів;

2) ступінь співосадження As на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ становить 90-92 %, а ступінь співосадження As на $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що не перевищує 82%;

3) кількісне співосадження As на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можливо до концентрації NaCl 90 г/л, кількісне співосадження As на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можливо до лише концентрації NaCl 50 г/л.

Описано [1] використання співосадження As на двокомпонентному колекторі $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3$, що дозволяє концентрувати As з мінералізованих вода та хлориднонатрійових розсолів з концентрацією NaCl до 100,0 г/л. Така перевага двокомпонентного колектора $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3$ пояснюється тим, що в присутності CaCO_3 осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ виходить дуже дрібнодисперсним, так як частки CaCO_3 перешкоджають (у 3-5 разів) злипанню часток $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [29].

Ступінь співосадження As на двокомпонентному колекторі $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3$, досягає значення 92,50% при співвідношенні $\text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{CaCO}_3 = 1,0 : (3,0 - 5,)$, кількості колектора ≥ 5 ммоль/л і часу струшування осаду з розчином ≥ 10 хв [29].

Запропоновано для збільшення ступеня співосадження As використовувати ультразвук в момент осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3$ [1].

Встановлено, що при дії ультразвуку частотою 18,0 -24,0 кГц, інтенсивністю 1,40 -2,50 Вт/см² протягом часу дії 20,0 – 25,0 с ступінь співосадження As підвищується з 92,50 до 98,0%. Також кількість колектора може зменшена у п`ять разів до 1 ммоль/л [29]. Нижня межа визначення вмісту As у мінералізованих водах та розсолах описаним вище спектрофотометричним методом - 0,03 мг/кг, $S_r \leq 0,05$ при $n = 6$, $p = 0,95$ [1].

Для зменшення нижньої межі визначення арсену до 0,0020 мг/кг; автори роботи використали атомно-абсорбційний метод з генерацією гідридів. Слід зазначити, що при використанні цього методу відносно стандартне відхилення становить $S_r = 0,09 - 0,12$ при $n = 6$, $p = 0,95$ [1].

3 УЛЬТРАЗВУК НАДВИСОКОЇ ЧАСТОТИ ТА ОДНОЧАСНА ДІЯ УЛЬТРАЗВУКУ НАДВИСОКОЇ ТА НИЗЬКОЇ ЧАСТОТ В СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ

Сонолюмінесцентна спектроскопія - це метод аналізу, оснований на використанні відомого фізичного явища «сонолюмінесценція». При цьому, в якості приладів використовуються атомно-абсорбційні спектрометри в режимі емісії, де замість пальника встановлено спеціальну сонолюмінесцентну камеру [1-3].

На першому етапі розвитку сонолюмінесцентної спектроскопії (2001 – 2012 роки) для ініціювання збудження сонолюмінесценції використовувалася дія ультразвуку тільки низької частоти (18,0-100,0 кГц) і це дозволяло пряме кількісне визначення вмісту NaCl у розсолах (200,0-300,0 г/л) з $S_r = 0,052-0,065$ [2, 8].

На другому етапі розвитку сонолюмінесцентної спектроскопії (2012 – 2022 р.р.) для ініціювання збудження сонолюмінесценції використовувалася дія ультразвуку високої частоти (500,0 кГц–5,0 МГц,) і це дозволяло пряме кількісне визначення вмісту NaCl у розсолах (300-600 г/л) [2, 3].

Описано [9] використання ультразвуку високої частоти, 3-5 МГц, для ініціювання сонолюмінесценції в методі аналізу сонолюмінесцентна спектроскопія при визначенні вмісту NaCl в хлориднонатрійових розсолах при цьому S_r отриманих результатів аналізу була 0,032-0,048.

У роботі [14] було показано використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення NaCl в хлориднонатрійових розсолах, відібраних на глибині 350,0 -400 м. Для ініціювання сонолюмінесценції було використано ультразвук 3,0-5,0 МГц. При підвищенні частоти ультразвуку, що використовується як ініціатор сонолюмінесценції, зменшувалася S_r результатів визначення вмісту NaCl у розсолах, що пояснюється імовірним

зменшенням кількості, а також об'єму кавітаційних бульбашок. Останнє викликало зменшення чутливості аналізу, що при аналізі хлоридно-натрійових розсолів ≥ 300 г/л призвело до зменшення Sr результатів аналізу [2].

Використання в якості ініціатору сонолюмінесценції двочастотного ультразвуку призвело до підвищення чутливості визначення вмісту солей у мінералізованих водах та розсолах [14].

Експериментально показано, підвищення чутливості пов'язано зі зміною процесу утворення та характеру схлопування кавітаційних бульбашок, що призводить як до збільшення їхньої абсолютної кількості так і до збільшення їхнього сумарного об'єму [2].

Авторами робіт [3, 19] встановлено, що використання для ініціювання сонолюмінесценції двочастотного ультразвуку дозволяє підвищити чутливість визначення магнію, а також кальцію в хлориднонатрійових розсолах з 5,00 – 6,00 г/л до 1,00 – 3,00 г/л.

Частота ультразвуку, як ініціатора сонолюмінесценції, впливала на величину сонолюмінесценції NaCl (табл. 3.1) [2].

Інтенсивність сонолюмінесценції NaCl при переході частоти УЗ від 10 МГц до 25 МГц зазнавала таких змін: при переході від 10 до 15 МГц різко знижувалася, потім від 15 до 22 МГц підвищувалася і далі знову знижувалася [3].

Слід також зазначити, що інтенсивність сонолюмінесценції NaCl розсолів різних родовищ відрізнялася від інтенсивності сонолюмінесценції синтетичного розсолу. Це можна пояснити не стільки різною концентрацією NaCl в розсолах різних родовищ (387 - 406 г/л), але й головним чином - наявністю в розсолах домішок, передусім органічного характеру, які впливають інтенсивність сонолюмінесценції. Так, інтенсивність сонолюмінесценції по NaCl менш концентрованого розсолу Дрогобицького

родовища (мінералізація 387 г/л, середній вміст ГК – 0,037 мг/л, фульвокислот - ФК мг/л) є більшою ніж Слов'янського родовища (мінералізація - 400 г/л, середній вміст ГК – 0,012 мг/л, ФК - 1,060 мг/л)) [12].

Також слід зазначити, що інтенсивність солюмінесценції NaCl була пропорційною величині концентрації при використанні ультразвуку всіх вивчених частот, тобто від 10 МГц до 25 МГц [3].

Таким чином, показано можливість використання надвисокочастотного ультразвуку в солюмінесцентній спектроскопії для визначення основної речовини в розсолах.

Розроблено методику визначення основної речовини в природних хлориднонатрійових розсолах. Правильність методики перевіряли аналізом одних і тих же проб гравіметричним методом табл. 3.1[3].

Таблиця 3.1[3]

Результати визначення вмісту основної речовини в розсолах (n=6; P = 0,95)

Проба	Введено, г/л	Найдено, г/л							
		солюмінесцентним методом						гравіметричним методом [1]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 12,0 МГц		УЗ 22,0 МГц		\bar{C}	S_r
		\bar{C}	S_r	\bar{C}	S_r	\bar{C}	S_r		
	100	648	0,048	689	0,039	694	0,014	674	0,010
	–	382	0,044	389	0,033	403	0,017	401	0,015
Хлоридно-натрійовий розсіл Слов'янського родовища (406 г/л)	50	414	0,045	425	0,034	449	0,018	447	0,015
	–	367	0,050	376	0,034	382	0,018	382	0,014
Хлоридно-натрійовий розсіл Дрогобицького родовища (387 г/л)	50	403	0,051	419	0,033	430	0,016	430	0,015
	–	373	0,052	384	0,032	390	0,015	392	0,013
Синтетичний розсіл- 400 г/л	50	401	0,051	420	0,033	441	0,016	443	0,014
	–	559	0,055	570	0,038	588	0,017	590	0,012
Синтетичний розсіл - 600 г/л	100	619	0,054	679	0,038	682	0,018	648	0,012

Встановлено, що інтенсивність солюмінесценції KCl, LiCl, CaCl₂ та MgCl₂ знаходиться у прямо пропорційній залежності від їх концентрації в

діапазоні 0,10 – 2,00 г/л на фоні 400 г/л NaCl, що дозволяє використовувати фізичне явище «сонолюмінесценція» для визначення вмісту KCl, LiCl, CaCl₂ та MgCl₂ у розчинах з високим вмістом NaCl, зокрема – у природних хлоридно-натрійових розсолах[3].

NaCl сприяє підвищенню інтенсивності сонолюмінесценції калію, літію, кальцію та магнію при використанні в якості джерела сонолюмінесценції одночасного впливу ультразвуку надвисокої та низької частот. Причому, як і у разі використання для ініціювання сонолюмінесценції низькочастотного ультразвуку, ефект збільшення інтенсивності сонолюмінесценції починав виявлятися з концентрації хлориду натрію в 10-15 г/л, а при концентрації 30 г/л для K, Li і при концентрації 50 г/л для Mg досяг максимально можливого значення і далі не залежав від концентрації матричного та обумовленого елементів. Це, імовірно, пов'язано з різними температурами кипіння у металевому стані та різною величиною енергії іонізації [2, 3].

Експериментально встановлено, що при використанні одночасного впливу ультразвуку надвисокої та низької частот нижня межа визначених концентрацій KCl, LiCl, CaCl₂ та MgCl₂ в розсолах знизилася в 10-12 разів порівняно з використанням ультразвуку високої та низької частот і склала 0,10 г/л[3]. При цьому найкращі результати були отримані при одночасному впливі надвисокочастотного ультразвуку частотою 20-22 МГц, інтенсивністю 20 Вт/см² і низькочастотного ультразвуку частотою 19-22 кГц, інтенсивністю 1,3 - 1,5 Вт/см²[3].

Розроблено методику визначення K, Li, Ca та Mg в хлориднонатрійових розсолах. Правильність методики підтверджена аналізом методом «введено-знайдено», а також аналізом одних і тих же проб альтернативними методами: сонолюмініцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінесценції ультразвуку низької частоти, сонолюмініцентної спектроскопії з використанням для ініціювання сонолюмінесценції одночасної

дії ультразвуку високої та низької частот, а також полум'яною атомно-абсорбційної спектрометрії (табл. 3.1) [2, 3].

З табл. 3.1 також виходить, що метод атомно-абсорбційної спектрометрії має кращі метрологічні характеристики при визначенні K, Li, Ca та Mg в розсолах ніж запропонований нами метод солюмінесцентної спектроскопії, але використання двох методів аналізу робить практично неможливим автоматичне визначення основної речовини та домішок безпосередньо в свердловині перед подачею розсолу в вакуум-випарний апарат[10].

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовані джерела Інтернету та літератури щодо особливостей хімічного аналізу природних розсолів та мінералізованих вод на вміст основної речовини.

2. Встановлено, що за показниками експресності, відтворюваності та можливості автоматизації найкращим є метод сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням для ініціалізації сонолюмінесценції ультразвуку надвисокої частоти.

3. Проаналізовані джерела Інтернету та літератури щодо особливостей хімічного аналізу природних розсолів та мінералізованих вода на вміст токсичних елементів – свинцю, міді, кадмію, арсену та ртуті.

4. Встановлені найбільш ефективні методи визначення вмісту токсичних елементів у природних розсолах та мінералізованих водах за критеріями: експресність та відтворюваність:

1) для визначення вмісту Hg найкращим є метод атомно-абсорбційної спектрометрії холодної пари з використанням дії двочастотного ультразвуку для руйнування розчинних органічних речовин;

2) для визначення вмісту домішок токсичних елементів свинцю, міді та кадмію найкращим є метод полум'яної атомно-абсорбційної спектрофотометрії після руйнування розчинних органічних речовин дією двочастотного ультразвуку та екстракції у вигляді диетилдитіокарбамінатів в хлороформ;

3) для визначення вмісту арсену найкращим є спектрофотометричний метод з діетилдитіокарбамінатом срібла після концентрування співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксиді магнію – карбонаті кальцію з використанням ультразвуку для інтенсифікації пробопідготовки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1.Юрченко О.І., Черножук Т.В., Пантелеймонов А.В. та ін. Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод: монографія; ХНУ імені В.Н. Каразіна: Харків. **2023**. 296.
2. Yurchenko, O.I., Baklanov, A.N., Chernozhuk, T.V. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brines and sodium chloride solutions. *Lambert academic publishing*. **2021**. 185.
- 3.Yurchenko, O.I., Chernozhuk, T.V., Baklanov, A.N., Cherginets, V.L. Sonoluminescence Spectroscopy for the Analysis of Natural Brine. *Analytical Letters*. **2023**. 3. 1-7.
- 4.Karavoltzos, S., Sakellari, A., Dimopoulos, M. Cadmium content in salt. *Food Additives and Contaminants*. **2022**. 19. 954–962.
- 5.ДСТУ 3583-2015. Сіль кухонна. Загальні технічні умови. Київ.: Держспоживстандарт України. **2015**. 15.
- 6.ДСТУ 4886.12:2009 - ДСТУ 4886.24:2009. Сіль кухонна. Методи випробувань. Київ.: Держспоживстандарт України. **2009**. 71.
7. Lartey, M., Frimpong-manso, S., Banahene, P. O., et al. Heavy metal constituent of medicinal plants: a case study of *Moringa oleifera* Lam. from selected areas in Accra, Ghana. *HSI Journal*. **2021**, 2(1), 181–188.
8. Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectroscopy and spectral analysis*. **2002**. 22(6). 1030–1032.
- 9.Yurchenko, O.I., Kalinenko, O.S., Baklanov, A.N., Belova, E.A. Sonoluminescence Spectroscopy as a Promising New Analytical Method. *Journal of Applied Spectroscopy*. **2016**. 83(1) DOI:10.1007/s10812-016-0250-0.
- 10.Юрченко, О.І., Бакланова, Л.В., Черножук, Т.В., Бакланов, О.М. Сонолюмінесценція в хімічному аналізі: монографія. Харків; ХНУ імені В.Н. Каразіна: Харків. **2016**. 112.

11. Kenneth, S., David, J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation *Annual Review of Physical Chemistry*. **2008**. 5. 659-683.

12. Yurchenko, O.I., Chernozhuk, T.V., Baklanova, L.V. et al. Analysis of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides Using Sonoluminescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. **2022**. 76(2). 184–188.

13. Lee, H.B. Multibubble Sonochemistry and Sonoluminescence at 100 kHz: the Missing Link Between Low- and High-Frequency Ultrasound. *The Journal of Physical Chemistry*. **2023**. 122. 27 -33.

14. Yurchenko, O.I., Chernozhuk, T.V., Baklanova, L.V. et al. Analytical Signal Amplification Technologies in Sonoluminescence Spectroscopy by Double-Frequency Ultrasound. *Methods and objects of chemical analysis*. **2018**. 13(3). 103–109.

15. Marc Schlender Sono-chemiluminescence (SCL) in a high-pressure double stage homogenization processes. *Ultrasound*. **2022**. 142(13). 1-11.

16. Komatsu M., Ohira M., Susaki S. Effect of cesium on sonoluminescence intensity. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **2006**. 59 (12). 1840–1854.

17. Kenneth, S. S. Sonoluminescence and Sonochemistry. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition). **2003**. 363-376.

18. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanov A.N., Kravchenko A.A. Sonoluminescence spectroscopy for determining the main substance in highly concentrated process solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. **2022**. 89(3). 400-404.

19. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanova L.V., Baklanov O.M. Complex approach to the analysis of sodium chloride of pharmacopoeias purity. *Theoretical & Applied Science*. **2017**. 53(9). 52-55.

20. Kenneth, S. S., David J Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry*. **2008**. 59(1). 659-83.

21. Merouani, S.; Ferkous, H. Ultrasound Chlorine: A Novel Synergistic Sono-Hybrid Process for Allura Red AC Degradation. *Catalysts*. **2022**, 12(10), 1171-1178.
22. Liu Yan, Cui W. C., Chen W. Z. Single-bubble sonoluminescence under different acoustic pressure in ethanol aqueous solutions (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*. **2013**, 58(10) 141–145(10)
23. Gareev B.M. Atomic single bubble sonoluminescence of ytterbium in a colloidal suspension 2022. *Technical Physics Letters* 48(8):54
24. Kenneth S., David J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry* . **2008**, 5(1). 659-683.
25. Daniele Giuffrida Contamination of the food salt by lead, cadmium and copper in the area at risk of Gela (Sicily). *Epidemiologia e Prevenzione*. **2021**, 35(2). 94-100.
26. Verma, L.; Sharma, B. Determination of selected heavy metals and metalloids in different edible salts. *IJIRT* **2023**, 10(3), 567-570.
27. Baygan, A., Mogaddam, M. R. A., Lotfipour, F., Nemati, M. Evaluation of heavy metals (Cd, Cr, Hg, Ni, As, and Pb) concentration in salt samples of Lake Urmia, Iran. *International Journal of Environmental Analysis and Chemistry*. **2020**, 1–11.
28. Yurchenko, O. I.; Chernozhuk, T. V.; Kravchenko, O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma and X-ray determination of Cadmium and Nickel in soils using ultrasound, Triton X-100, and metal acetylacetonates. *Int. Sci. J. Theor. Appl. Sci*. **2021**, 96(4), 169-176.
29. Unified methods of water analysis. Ed. Yu.Yu.Lurie. M., "Chemistry". **1973**. 376.
30. W John Williams Handbook of Anion Determination. "October 22", **2013**. 622.
31. Serife Tokalioglu Determination of Lead and Cadmium in salt by the Coprecipitation Method. *Food Chemistry*. **2009**, 113(4).1314-1317.
32. Acar O. Determination of cadmium and lead in salt by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. *Talanta*. **2021**, 55. 613–622.

33. Yurchenko, O. I.; Chernozhuk, T. V.; Kravchenko, O. A.; Baklanov, A. N. Atomic absorption and atomic emission with inductive connected plasma and x-ray fluorescent detection of zinc and copper in soil. *J. Chem. Technol.* **2022**, 30(2), 307-311.
34. Kingston, K.M., & Jassie, L.B. Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice, *American Chemical Society*. Washington, DC. **2017**. 323.
35. Юрченко, О.І.; Черножук, Т.В.; Кравченко, О.А. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення плумбуму та феруму в пластових водах з використанням нових середовищ та стандартних зразків складу. *Вісник Харківського національного університету*. **2020**, 34(57), 82-88.
36. Divrikli, Ü., Elçi, L. . Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium(IV) hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, **2021**. 452. 231–235.
37. Navarrete-Lopez, M.; Jonathan, M. P.; Rodríguez-Espinosa, P. F.; Salgado-Galeana, J. A. Autoclave Decomposition Method for Metals in Soils and Sediments. *Environ. Monit. Assess.* **2012**, 184, 2285–2293.
38. Döner, G., Ege, A. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, **2015**. 547, 14–17.
39. Elçi L., Sahin, U., Öztas, S. Determination of copper, cadmium and lead in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. *Talanta*. **2017**. 44, 1017–1023.
40. Gama E. M., da Silva L. A., Lemos, V. A. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. *Journal of Hazardous Materials*. **2022**. 136. 757–762.
41. Gad, A.; Abd El Bakey, S. M.; Sakr, S. Concentrations of heavy metals and associated human health risk in unrefined salts of inland hypersaline lakes, Egypt. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2020**, 1–14.

42. Magda, A. A., Dalia, S. I., & Ahmed, A. E.-A. Precipitate flotation–separation, speciation and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of Pb(II) in brines. *Microchemical Journal*. **2016**. 83. 61–69.
43. Memon, S. Q., Hasany, S. M., Bhangar, M. I., & Khuhawar, M. Y. Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**. 291, 84–91.
44. Mendil, D., Uluözlü, Ö. D., Hasdemir, E., Tüzen, M. Determination of trace metal levels in Salt Turkey. *Food Chemistry*. **2015**. 90. 175–179.
45. Minami, T., Atsumi, K., Ueda, J. . Determination of copper and lead by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with scandium hydroxide. *Analytical Science*. **2023**. 19, 313–315.
46. Minami, T., Sohrin, Y., Ueda, J. . Determination of chromium, copper and lead in river water by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with terbium hydroxide. *Analytical Science*. **2023**. 21, 1519–1521.
47. Nakajima, J., Hirano, Y., Oguma, K. Determination of lead in seawater by flow-injection on-line preconcentration-electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitation with iron(III) hydroxide. *Analytical Science*. **2023**. 19. 585–588.
48. Sato, H. Determination of trace metals in water samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with $\text{In}(\text{OH})_3$. *Chemia Analityczna*. **2021**. 50, 529–537.
49. Sato, H., Ueda, J. . Coprecipitation of trace metal ions in water with bismuth(III) diethyldithiocarbamate for an electrothermal atomic absorption spectrometric determination. *Analytical Science*. **2021**. 17. 461–463.
50. Tokaloğlu, S., Oymak, T., Kartal, S. Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II) mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Microchimica Acta*. **2020**. 159. 133–139.
51. Vin˘as, P., Pardo-Martínez, M., Hernández-Córdoba, M. . Rapid determination of selenium, lead and cadmium in salt using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization. *Analytica Chimica Acta*. **2020**. 412. 121–130.

52. Wu, J., Boyle, E. A. Determination of lead and cadmium in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after $Mg(OH)_2$ coprecipitation. *Analytica Chimica Acta*. **2018**. 367, 183–191.

53. Volynsky A.B. Solvent extraction-electrothermal atomic-absorption analysis *Talanta*. **2019**. 31(6). 449–458.

54. Takada T. Atomic absorption spectrometric determination of trace copper in water by sorption on an ion-exchange resin and direct atomization of the resin *Anal. chim. acta*. **2020**. 198. 303–308.

55. Патент України на корисну модель №152559 «Спосіб визначення в розсолах вмісту свинцю, міді та кадмію» /Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки У 2021 07151, заявл. 10.12.2021, опубл. 15.03.2023, бюл. № 11, **2023**.

56. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В. Спосіб концентрування домішок токсичних елементів свинцю, міді та кадмію з розчинів кухонної солі. Патент України на корисну модель № 150469 Опубл. 23.02.2022, бюл. № 8.

57. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Kravchenko O.A., Baklanov O.N. Atomic-absorption determination of lead, copper and cadmium in brines using coprecipitation concentrating on two component collector. *ISJ Theoretical & Applied Science*. **2022**. 02 (106). 18-25.

58. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Двочастотний ультразвук в підготовці проб природних розсолів для визначення ртуті абсорбцією холодної пари. *Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія"*. **2018**. вип. 30 (53). 58-66.

59. Патент України на корисну модель № 36250. «Спосіб визначення ртуті у розчинах» / Авдєєнко А.П., Бакланов О.М., Белова О.О.; № заявки у 2008 02873; заявл. 05.03.08; опубл. 27.10.08, Бюл. № 20, **2008**.