

Рефлектометрическое и визуально-тестовое определение Pd(II) в объектах сложного состава с использованием индикаторной бумаги

В.М. Островская¹, *Е.А. Решетняк², О.С. Чернышёва³, Е.Ю. Брылёва³

¹25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации,

Российская Федерация, 121467, Москва, ул. Молодогвардейская, 10

²Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,

Украина, 61022, Харьков, пл. Свободы, 4

³Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины», Украина, 61072, Харьков, пр. Науки, 60.

*Адрес для переписки: Решетняк Елена Александровна, E-mail: reshetnyak@karazin.ua

Поступила в редакцию 09 мая 2020 г.

Реагентная индикаторная бумага РИБ-Pd-Тест на основе 1-фенил-5-(3,4-дигидро-6-метил-4-оксо-3Н-пиримидин-2-ил)-формаза-6-целлюлозы предложена для определения содержания палладия сорбционно-рефлектометрическим и визуально-тестовым методами в объектах сложного состава. Изложена методика синтеза РИБ, указан предполагаемый состав металлокомплекса, образующегося в результате гетерогенной индикаторной реакции при pH = 1.5-2.5, с принудительной координацией палладий : реагент = 1 : 1. При взаимодействии РИБ с ионами палладия(II) желтая индикаторная полоса становилась зеленого цвета разной интенсивности. В выбранных условиях показана высокая селективность обнаружения и определения Pd(II). Рефлектометрические измерения проводили с помощью портативного рефлектометра «Экотест-2040», используя красный светодиод с длиной волны излучения 660 нм; для визуального тестирования применяли цветовые шкалы. Индикаторную реакцию предложено проводить в трех режимах: без концентрирования и с концентрированием исследуемого раствора в 100 и 1000 раз на реакционной индикаторной зоне бумажной полосы (применяя карманное прокачивающее устройство). Статистическим методом оценены значения предела определения Pd(II) для визуально-тестовой методики (40, 0.47, 0.042 мг/л) и по 3s-критерию вычислены значения предела обнаружения палладия с использованием рефлектометра (19, 0.22, 0.018 мг/л) для трех режимов, соответственно. Найденные значения предельных концентраций сопоставимы с метрологическими характеристиками известных методик анализа, в которых применяли твердофазные реагенты. Правильность определений палладия в технологических объектах сложного состава и лекарственных препаратах доказана независимыми методами – атомно-эмиссионным, спектрофотометрическим и гравиметрическим методами анализа. Величина относительного стандартного отклонения определяемой концентрации Pd(II) с использованием портативного рефлектометра не превысила 7 %.

Ключевые слова: палладий(II), формаза, реагентная индикаторная бумага, сорбция, рефлектометрия, визуальный тестовый анализ.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 2, pp. 124-132

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.007

Reflectometric and visual test determination of Pd(II) in objects of complex composition using the indicator paper

V.M. Ostrovskaya¹, *E.A. Reshetnyak², O.S. Chernyshova³, E.Yu. Bryleva³

¹ 25 State research institute of the Ministry of Defence of Russian Federation",
10 Molodogvardeyskaya Str., Moscow, 121467, Russian Federation

² V.N. Karazin National University, 4 Svoboda Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

³ SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, 60 Nauky Ave, Kharkiv, 61072, Ukraine

RIP-Pd-Test reagent indicator paper based on 1-phenyl-5-(3,4-dihydro-6-methyl-4-oxo-3H-pyrimidin-2-yl)-formazan-6-cellulose has been proposed for determining the palladium content using the sorption-reflectometry and visual-test methods in objects of complex composition. The RIP synthesis technique was described. The estimated composition of the metal complex formed as a result of the heterogeneous indicator reaction at pH 1.5–2.5 was indicated, and the forced coordination of palladium : reagent = 1:1 was ensured. When the RIP interacted with palladium (II) ions, the yellow indicator strip became green with different intensities. Under the selected conditions, the high selectivity for the detection and determination of Pd(II) was shown. With the help of the «Ecotest-2040» portable reflectometer, the reflectometry measurements were carried out using the red LED with the radiation wavelength of 660 nm. For the visual testing, the color scales were used. The indicator reaction was proposed to be carried out in three modes: without concentration and with concentration of the test solution in 100 and 1000 times on the reaction indicator zone of the paper strip (using the pocket pumping device). By the statistical method, the limit of Pd(II) determination for the visual test method (40, 0.47, 0.042 mg/l) was estimated. The palladium detection limit using the reflectometer (19, 0.22, 0.018 mg/l) for the three modes, respectively, was calculated by 3s criterion. The found values of the limiting concentrations were comparable with the metrological characteristics of the known analysis methods in which solid-phase reagents were used. The trueness of the palladium determinations in technological objects of complex composition and drugs has been proven by the independent methods - atomic emission, spectrophotometric and gravimetric methods of analysis. The value of the relative standard deviation of the determined Pd(II) concentration using the portable reflectometer did not exceed 7%.

Keywords: palladium(II), formazan, reagent indicator paper, sorption, reflectometry, visual test analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Палладий относится к металлам платиновой группы, имеет уникальные свойства, благодаря которым незаменим в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, электронике, электротехнике, медицине и других областях. Палладий, например, является составной частью катализаторов улавливания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [1, 2], используется в изготовлении ювелирных изделий, входит в состав фармпрепаратов для лечения онкологических заболеваний [3, 4]. Ограниченный запас платиновых металлов в земной коре, высокая токсичность некоторых их соединений требует контроля содержания платиноидов в минеральном сырье, производственных материалах и отходах.

При анализе объектов, содержащих палладий, используют различные методы: гравиметрию [5]; спектрофотометрию и спектроскопию диффузного отражения [6–8]; атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектроскопию [9–11]; вольтамперометрию [12, 13]; рентгенофлуоресцентный анализ [14]. С целью концентрирования анализируемых растворов с малым содержанием палладия применяют сорбенты, например, химически модифицированный силикагель и метилкремниевую кислоту [15–19], полимерные диски и волокнистые материалы [7, 10, 20–22], целлюлозные диски и бумаги [23–26], полиметакрилатные матрицы [6], кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т [11]. В основе большинства сорбционно-спектроскопических и визуально-тестовых методик определения палладия лежат химические реакции образования окрашенных соединений Pd(II) с органическими реагентами, как уже хорошо

известными в фотометрии, так и вновь синтезированными [27] (примеры приведены в табл. 1).

Упрощение химического анализа путем использования более простого и компактного оборудования – одно из направлений развития внелабораторного анализа. Достижения в миниатюризации оптических преобразователей позволили создать портативные денситометры и фотометры-рефлектометры, малые габаритные размеры и технические особенности которых делают возможным подключение их к компьютеру. Портативные приборы применили для измерения цветиметрических характеристик окрашенных индикаторных бумаг [23, 28, 29], модифицированного пенополиуретана [28, 29], порошкообразных силикагеля [29] и метилкремниевой кислоты [29]. В обзорных статьях [30, 31] рассмотрено более пятидесяти микрофлюидных аналитических приборов – сенсорных устройств, чувствительным элементом которых являлись индикаторные бумаги. При использовании сенсорных устройств регистрировали флуоресценцию, диффузное отражение, электрогенерированную хемилюминесценцию, яркость R-, G-, B-составляющих цвета продуктов гетерофазных реакций. Рассматривали и визуальное детектирование окрашенных зон бумаги, при этом цветовые шкалы фотографировали или сканировали, используя цифровые камеры, планшетные сканеры, смартфоны.

Цель настоящей работы состояла в получении реагентной индикаторной бумаги (**РИБ**) на основе ковалентно иммобилизованного 1-фенил-5-(3,4-дигидро-6-метил-4-оксо-3H-пиримидин-2-ил)-формазана, изучении условий применения РИБ в анализе с использованием портативного рефлектометра «Экотест-2040» и разработке методик экспрессного сорбционно-рефлектометрического и визуально-тестового определения Pd(II) в технологических материалах.

Таблица 1

Твердофазные реагенты для определения Pd(II) и метрологические характеристики методик их аналитического применения

Table 1

Solid-phase reagents for the Pd(II) determination and metrological characteristics of the methods of their analytical application

Реагент	Сорбент	Метод определения	¹ Δс, мг/л	² с _{min} (3σ-критерий), мг/л	Литература	
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	полиметакрилатная матрица	³ ТСФ	0.1–1.0	0.06	[6]	
л-нитрозодиэтил-анилин	⁶ ПАН-волокно, наполненное анионом АВ-17	⁴ СДО	0.01–0.2	0.005	[20]	
нитрозо-Р-соль, модификатор (⁸ ЧАС) – (C ₁₀ H ₂₁) ₄ NNO ₃	⁷ СГ-ЧАС (порошок, V/m=100)	⁵ ВТ	0.02–0.3	«–»	[17,19]	
		СДО	0.06–1.2	0.015		
R-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон; R: 3-фенил- (а), 3-метил- (б)	⁹ МКК	порошок	цветометрия	а) 0.01–16 б) 1–45	а) 0.005 б) 0.1	[18]
		¹⁰ ИТ (V/m=100)	измерение длины окр. зоны сорбента	0.01–0.5	0.005	
3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон	бумажные полосы	ВТ (измерение длины окр. зоны полосы)	0.5–4	0.4	[23]	
		Денситометрия (R,G,B)	0.05–3	0.005		
4-амино-7-нитро-2,1,3-бензоксадиазол	бумажные полосы	ВТ	1–5.5	«–»	[25]	
серосодержащий родаминовый краситель	бумажные полосы	ВТ	0.3–5	«–»	[26]	

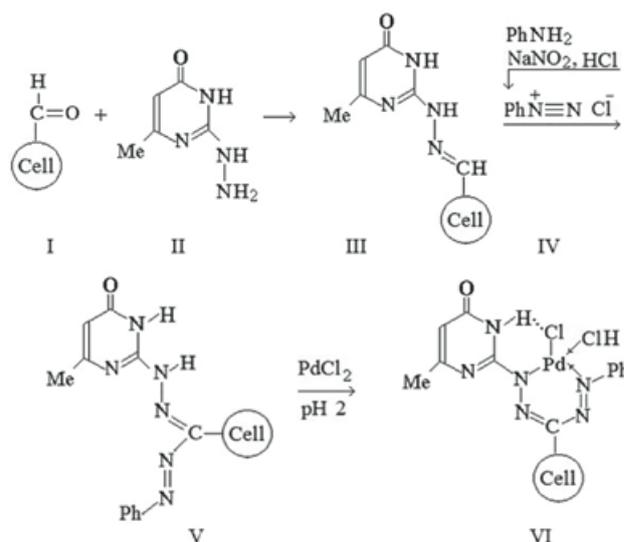
Примечания: ¹Δс – диапазон определяемого содержания; ²с_{min} – предел обнаружения; ³ТСФ – твердофазная спектрофотометрия; ⁴СДО – спектроскопия диффузного отражения; ⁵ВТ – визуально-тестовый анализ; ⁶ПАН-волокно – полиакрилонитрильное волокно; ⁷СГ – силикагель; ⁸ЧАС – четвертичное аммониевое соединение; ⁹МКК – метилкремниевая кислота; ¹⁰ИТ – индикаторная трубка; «–» – не оценивали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики исследований

Реактивы, растворы, материалы. В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», все растворы готовили на дистиллированной воде. Исходный раствор палладия(II) с концентрацией 0.001 М готовили из стандартного раствора PdCl₂ (Merck, Германия, 1 г/л Pd) путем разбавления раствором 0.001 М HCl; рабочие растворы готовили из исходного разбавлением кислотой (0.01 М HCl) непосредственно перед экспериментом.

Методика синтеза реагентной индикаторной бумаги на основе 1-фенил-5-(3,4-дигидро-6-метил-4-оксо-3Н-пиримидин-2-ил)-формазан-6-целлюлозы была реализована по следующей схеме [32]:



Листовую бумагу-основу со статистической обменной емкостью 0.5 мг-экв/г, удельной массой 80 г/м², содержащую 95 % 6-формил-α-целлюлозы (I), обрабатывали при pH = 4 и акустической кавитации

(50 кГц) 2-гидразино-6-метил-3Н-пиримидин-4-оном (II). Образовавшуюся 6-метил-[3Н]-пиримидин-4-он-2-илгидразон 6- α -целлюлозу (III) отделяли, промывали этанолом, 5 %-м раствором уксусной кислоты, водой и сушили; затем в течение 10 минут обрабатывали при pH = 6 и акустической кавитации диметилформамидным раствором диазобензола (IV), полученного диазотированием анилина. Продукт РИБ (V) отделяли от реакционного раствора, промывали водой, ацетоном, изопропанолом и сушили.

Листы индикаторной бумаги, равномерно окрашенной в желтый цвет, разрезали на индикаторные полосы (ИП) размером 10 \times 40 мм с использованием устройства размерной резки. Образцы ИП прикрепляли к полимерному держателю либо применяли ИП без держателя, но в этом случае их удерживали в растворе с помощью пластмассового пинцета.

При взаимодействии РИБ с ионами палладия(II) образовывался комплекс (VI).

Приборы. Рефлектометрические измерения проводили с помощью портативного рефлектометра «Экотест-2040» (НПП «Эконикс», Россия), в котором используются полупроводниковые светодиоды с длиной волны излучения 400, 430, 470, 505, 525, 565, 595, 620 и 660 нм. При выбранной длине волны измеряли коэффициент диффузного отражения (R) индикаторных бумаг, вычисляли функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) по формуле $F = (1 - R)^2/2R$. Спектры диффузного отражения РИБ до и после проведения индикаторной реакции измеряли на миниспектрофотометре GretagMacbeth iPro (США).

Анализ содержания палладия в исследуемых образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой проводили, используя спектрометр iCAP 6300 Duo производства Thermo Scientific (США). Содержание примесей металлов в лекарственных препаратах определяли рентгенофлуоресцентным методом, используя рентгеновский спектрометр VRA-33 (Германия, Ag-трубка, кристаллы-анализаторы LiF(200), PET, LiF(420), SiO₂(1011), программа VRAS3, QUALITY.dbf); проводили сравнение интенсивности рентгенофлуоресцентных линий ($K_{\alpha 1}$ -линии элементов Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Mo и Nb; $K_{\beta 1}$ -линии As, Cd, Sn, Sb; $L_{\alpha 1}$ -линии Gd, Hf, Ta, W, Bi; $L_{\beta 1}$ -линии Pb) с интенсивностью



Рис. 1. Индикаторная полоса (последовательно): вид сверху и сбоку, в кассете рефлектометра, в руках и в рефлектометре.

Fig. 1. Indicator strip (sequentially): top and side view, in the cassette of the reflectometer, in the hands and in the reflectometer.

излучения соответствующих линий в стандартных растворах фирмы Merck.

Рефлектометрические измерения.

Индикаторную полосу помещали в выносную кассету рефлектометра шириной 10 мм, затем кассету вставляли в окно прибора (рис. 1).

Визуальное тестирование.

Содержание Pd(II) в растворах при pH = 1.5-2 определяли без концентрирования (**режим I**) и с концентрированием (**режимы II и III**). Без концентрирования исходной пробы индикаторную полосу погружали на 3 с в 70 мкл анализируемого раствора на часовом стекле и сравнивали цвет ИП после 2-3 минут высушивания на воздухе с концентрационной шкалой: 0; 50; 100; 250 и 500 мг/л.

Для концентрирования исследуемых растворов использовали карманное прокачивающее устройство (КПУ) [33], представляющее собой шприц вместимостью 20 мл с насадкой, изготовленной из титана или пластмассы. В корпусе насадки имеется окно шириной 10 мм, в которое размещали образец РИБ.

В случае режима II, 3 мл анализируемого раствора прокачивали в течение 30 с через реакционную зону ИП диаметром 6 мм в камеру КПУ и через 2-3 минуты сравнивали окраску этой зоны с цветовой шкалой: 0; 0.5; 1.0; 2.5 и 5.0 мг/л. В случае режима III, прокачивали 20 мл анализируемого раствора в течение 6 мин и через 2-3 минуты сопоставляли цвет реакционной зоны РИБ с цветовой шкалой: 0; 0.05; 0.10; 0.25 и 0.50 мг/л.

Во всех случаях образцы РИБ располагали на белом фоне и наблюдали изменение цвета реакционной зоны ИП от желтого до зеленого (рис. 2) при дневном рассеянном освещении; глаза наблюдателей находились над цветовой шкалой на расстоянии 20-30 см.

Оценка предела визуального определения Pd(II) с использованием цветовой шкалы (c_{lim}).

Процедуру проводили согласно [34, 35]. Вблизи ориентировочного значения c_{lim} , в узком диапазоне концентраций палладия готовили цветovou шкалу из трех образцов РИБ, включая холостой, и готовили контрольный тест-образец, отвечающий раствору с заданной концентрацией палладия ($c_{зад}$), эта концентрация отличалась от значений концентраций на шкале. В контрольном растворе 15-17 независимых наблюдателей оценивали содержание Pd(II), при этом им можно было выбрать один из трех вариантов ответа: концентрация палладия

Режим I	0	50	100	250	500 мг/л
Режим II	0	0.5	1.0	2.5	5.0 мг/л
Режим III	0	0.05	0.1	0.25	0.5 мг/л

Рис. 2. Цветовые шкалы для визуально-тестового определения Pd(II).

Fig. 2. Color scales for the visual test determination of Pd(II).

соответствует верхнему, нижнему или среднему значению диапазона шкалы [36]. Эксперимент повторяли трижды. Из 45-50 результатов определения вычисляли стандартное отклонение искомой концентрации, за окончательную оценку предела определения, c_{lim} принимали утроенное значение стандартного отклонения: $c_{\text{lim}} = 3s_c$.

Подготовка проб к анализу. Для анализа были взяты образцы технологических объектов и лекарственных препаратов, в частности: образцы обогащенной руды компании «Норильский никель», используемой для изготовления автокатализаторов; образцы отходов, содержащих драгоценные металлы; образцы отработанных катализаторов; готовые палладийсодержащие лекарственные средства морфозол ($C_{10}H_{24}N_2O_2PdCl_4$) и эфазол ($C_{20}H_{32}N_2O_2PdCl_4$) производства ООО «РАДИФЕНС». Навеску обогащенной аффинажной руды для автокатализатора массой 0.1–1 г растворяли в смеси азотной и соляной кислот, навеску отработанного катализатора массой ~2 г растворяли в смеси царской водки и серной кислоты при нагревании в течение нескольких часов. Растворы фильтровали, упаривали досуха при 110 °С, сухой остаток растворяли в растворе 1 М HCl. Образцы лекарственных средств растворяли в соляной кислоте (0.01 М). Полученные растворы непосредственно анализировали или разбавляли в нужное число раз.

Референтные методы анализа. Для проверки правильности результатов рефлектометрического и визуально-тестового определения палладия в реальных объектах применяли атомно-эмиссионный, спектрофотометрический и гравиметрический методы анализа. Фотометрировали хлороформные экстракты (при pH = 3) комплексов Pd(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Осаждали Pd(II) из солянокислых растворов (pH ~ 0.5) диметилглиоксимом. В случае присутствия иридия и родия осадок промывали раствором 1 М HCl [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продукта и селективность индикаторной реакции. В процессе индикаторной реакции комплексообразования Pd(II) с иммобилизованным формазаном (VI) окраска реакционной зоны РИБ менялась при pH = 1.5-2.5 от желтой до темно-зеленой.

В результате химической прививки формазанов в мезо-положении к α -целлюлозе внутренняя полость реагентов становится доступной малому числу ионов металлов, что приводит к упрощению стехиометрического состава образующихся комплексов [33]. Известно, что мономерный аналог 1-(4-метил-1,6-дигидро-1Н-6-оксопиримидин-2-ил)-3,5-фенилформазан образует в растворе с ионами Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} комплексы состава 1 : 2; ковалентное закрепление реагента на бумаге обеспечивает принудительную координацию 1 : 1 [33]. Это приводит к снижению прочности комплексов ионов тяжелых металлов в

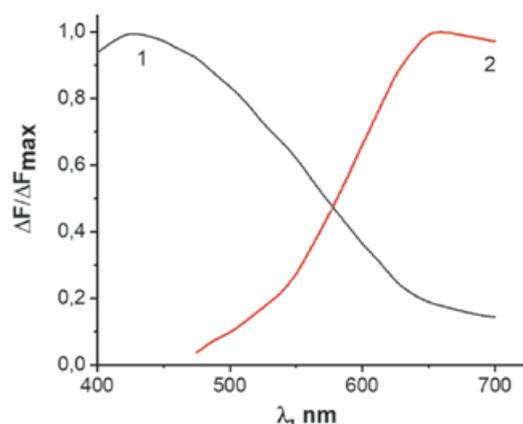


Рис. 3. Зависимость относительной величины функции ГKM от длины волны (нормированные спектры) для иммобилизованного формазана (1) и продукта индикаторной реакции (2) при pH = 2.

Fig. 3. Dependence of the relative value of the ГKM function on the wavelength (normalized spectra) for immobilized formazan (1) and the product of the indicator reaction (2) at pH = 2.

кислой среде и обеспечивает высокую селективность полимерного формазана к ионам Pd^{2+} . Так, при pH > 6 индикаторная полоса в присутствии ионов Cd^{2+} становилась красно-розового цвета, в присутствии ионов Co^{2+} — светло-коричневого, ионов Cu^{2+} — фиолетово-коричневого, ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} — красного цвета. При pH < 3 окраска металлокомплексов исчезала.

Установили, что определению 1 мг/л палладия в солянокислых растворах не мешают 500-кратные массовые избытки катионов K^+ , Na^+ и Ca^{2+} ; 100-кратные избытки $Al(III)$, Ba^{2+} , $V(IV, V)$, $Ga(III)$, $Fe(II, III)$, $Cd(II)$, $La(III)$, Mg^{2+} , $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Mo(III, VI)$, $Sn(II)$, $Pt(II, IV)$, $Ru(IV)$, $Pb(II)$, $Ag(I)$, $Sc(III)$, $Sr(II)$, $Ti(IV)$, $Cr(III, VI)$, $Ce(I)$ и $Zr(II)$; 100-кратные избытки анионов сульфата, хлорида, ацетата, аскорбата, дихромата, бромата, бромиды, иодида, нитрата, нитрита, перйодата, перманганата, персульфата, тиосульфата, фосфата и фторида; 50-кратные избытки $Ir(IV)$, $Os(IV)$, $Hg(II)$ и ЭДТА.

Сорбционно-рефлектометрическое определение Pd(II) с использованием РИБ-Pd(II)-Тест.

На основании спектров диффузного отражения установили, что иммобилизованный на бумаге комплекс палладия темно-зеленого цвета максимально поглощает свет при 650-660 нм (рис. 3), а сам реагент — при 440 нм. Для дальнейших измерений коэффициента диффузного отражения с использованием портативного рефлектометра выбрали красный светодиод с длиной волны излучения 660 нм. При этом сохраняли максимальную разницу между аналитическими сигналами исходной ИП и металлокомплекса, т.е. высокую контрастность индикаторной реакции.

Интенсивность цвета реакционной зоны РИБ пропорционально изменялась с увеличением концентрации ионов палладия в растворе и, следовательно,

Таблица 2

Метрологические характеристики методик рефлектометрического и визуально-тестового (ВТ) определения Pd(II) с использованием индикаторной бумаги РИБ-Pd-Тест

Table 2

Metrological characteristics of reflectometry and visual test (BT) methods for determining Pd(II) using RIP-Pd-Test test paper

Режим индикаторной реакции	Δc , мг/л	Рефлектометрия			ВТ
		Уравнение градуировочной зависимости ($P = 0.95, n = 7-8$)	R^2	c_{\min} , мг/л	c_{\lim} , мг/л
I	50–500	$\Delta F = (1.55 \pm 0.05)10^{-3} \times c$	0.988	19	40
II	0.5–5.0	$\Delta F = (0.135 \pm 0.003) \times c$	0.992	0.22	0.47
III	0.05–0.50	$\Delta F = (1.51 \pm 0.04) \times c$	0.990	0.018	0.042

Таблица 3

Результаты экспериментальной оценки предела визуального определения палладия с использованием цветовой шкалы (Режим II, цветовая шкала: 0; 0.50; 1.0 мг/л)

Table 3

Results of the experimental assessment of the visual palladium determination limit using the color scale (Mode II, color scale: 0; 0.50; 1.0 mg/l)

Введено палладия, $c_{\text{зад.}} = 0.60$ мг/л	Найдено палладия с использованием цветовой шкалы, мг/л ($n = 46$)			
	0.25	0.50	0.75	1.0
Число определений	5	34	7	0
$s_c = 0.157$ мг/л; $c_{\lim} = 3s_c = 0.47$ мг/л				

на сорбенте. В табл. 2 приведены уравнения линейных градуировочных зависимостей функции ГKM от концентрации Pd(II) в растворе для трех режимов проведения индикаторной реакции. По 3s-критерию вычислили значения предела обнаружения Pd(II).

Визуально-тестовое определение Pd(II) с использованием РИБ-Pd(II)-Тест. Оценку предела визуального определения Pd(II) проводили согласно выше описанной методики для трех режимов тестирования. В табл. 3 приведены результаты оценки c_{\lim} для выполнения индикаторной реакции в режиме II с концентрированием раствора (3 мл / 30 с). Приготовили цветовую шкалу, соответствующую содержаниям Pd(II) в растворе: 0; 0.5 и 1.0 мг/л, а также контрольный раствор с концентрацией $c_{\text{зад.}} = 0.6$ мг/л. Из 46 результатов тестирования вычислили значения стандартного отклонения искомой концентрации и предела определения – $c_{\lim} = 0.47$ мг/л. Итоговые значения c_{\lim} для трех режимов тестирования приведены в табл. 2.

Экспериментально найденные значения предельных концентраций (c_{\min} и c_{\lim}) подтверждают

Таблица 4

Результаты определения Pd(II) в образцах реальных объектов

Table 4

Results of the Pd(II) determination in the samples of real objects

Образец		Тест-определение (диапазон разброса результатов определения, %) $n = 9-12$	$c(\text{Pd}), \%$	
			Рефлектометрия	Референтный метод
			$P = 0.95, n = 3$	
Отработанные катализаторы	1	1.3 (1.0–2.5)	1.45 ± 0.17	1.51 ± 0.08 (¹ ГМ)
	2	1.6 (1.0–2.5)	1.66 ± 0.08	1.68 ± 0.06 (ГМ)
	3	0.03 (0.02–0.05)	0.025 ± 0.009	0.019 ± 0.007 (ГМ)
	4	2.7 (1.8–3.8)	2.5 ± 0.3	2.63 ± 0.18 (² СФ)
	5	1.0 (0.8–1.8)	1.1 ± 0.2	0.95 ± 0.07 (СФ)
	6	0.12 (0.08–0.18)	⁵ н/о	0.11 ± 0.02 (³ АЭС)
Сплав титана		0.06 (0.05–0.10)	0.082 ± 0.010	0.079 ± 0.006 (СФ)
Отходы драгметаллов		0.003 (0.002–0.005)	н/о	0.0026 ± 0.0004 (АЭС)
«Морфазол»		26 (18–38)	24 ± 4	⁴ 23.5
«Эфазол»		17 (10–25)	18 ± 2	⁴ 18.3

Примечания: ¹ГМ – гравиметрия; ²СФ – спектрофотометрия; ³АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия; ⁴23.5 – вычислено на основании стехиометрии химической формулы препарата; ⁵н/о – не определяли.

выбор концентрационных интервалов для методик рефлектометрического и визуально-тестового анализа с использованием индикаторной бумаги РИБ-Pd-Тест; они сопоставимы с метрологическими характеристиками методик анализа, применяющих твердофазные реагенты (табл. 1).

Правильность результатов, получаемых с использованием РИБ в экспрессном рефлектометрическом и визуально-тестовом анализе реальных объектов сложного состава, подтвердили независимыми (референтными) методами (табл. 4). Величина относительного стандартного отклонения определяемой концентрации Pd(II) с использованием портативного рефлектометра не превысила 7 %.

При визуальной оценке содержания палладия по цветовой шкале число определений было равно числу параллельных образцов, умноженное на число наблюдателей ($n = 9-12$). В таблице приведены средние значения концентраций и диапазоны разброса результатов тест-определений (аналог доверительного интервала), которые были ограничены либо реперными точками шкалы, либо средними значениями соседних интервалов на шкале [35].

Рентгенофлуоресцентным методом установили, что лекарственные препараты «Морфазол» и «Эфазол» содержали примеси металлов: К, Ti, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Se, Mo, Nb, Gd, Hf, W, Ta и Bi на уровне менее 0.0001 %; металлов Mg, Si, P, S, Ca, Cr, Cu, As, Cd, Sn, Sb и Pb — менее 0.01 %; Al — 0.03 %; Fe — 0.02-0.07 %. Однако мешающее влияние фонового элементного состава исследуемых образцов не превысило погрешности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в работе исследования показали, что формаган, ковалентно закрепленный на целлюлозе, образует при pH = 1.5-2.5 устойчивые комплексы с ионами Pd(II). Реагентная индикаторная бумага РИБ-Pd-Тест показала высокую селективность и может быть применена при анализе реальных объектов сложного состава (обогащенных руд, катализаторов, сплавов, противоопухолевых лекарственных средств и др.) экспрессными методами — визуально-тестовым и рефлектометрическим с использованием портативного прибора «Экотест-2040». Применение карманного прокачивающего устройства позволило сконцентрировать исследуемые вытяжки-растворы и снизить диапазон определяемого содержания палладия в 1000 раз. Предложенные методики определения Pd(II) сопоставимы по метрологическим характеристикам с известными методами, использующими твердофазные реагенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириченко А.С. Актуальные проблемы рециклинга автомобильных катализаторов // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. [Электронный ре-

сурс]: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=9284> (дата обращения: 17.04.2020).

- Бобович Б.Б., Савко А.П. Отработанные автомобильные катализаторы — крупный источник вторичных драгоценных металлов // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. 2012. Т. 2, № 2 (14). С. 21-25.
- Ефименко И.А., Ермаков В.А. Перспектива использования противоопухолевых препаратов на основе соединений платиновых металлов // Биржа Интеллектуальной Собственности. 2005. Т. 4, № 1. С. 26-31.
- Сравнительные исследования генотоксичности нового ацидокомплекса палладия (II) и цисплатина в лимфоцитах крови человека *in vitro* / А.К. Грехова [и др.] // Биомедицинская химия. 2013. Т. 59, № 1. С. 107-114.
- Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В. Определение палладия в порошкообразных материалах электротехнических изделий, отработавших свой ресурс // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2015. № 1.
- Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Известия Томского политехнического университета. 2012. № 3. С. 96-99.
- Реакции палладия(II) и родия(III) с реагентами пиридилазо-2-нафтол и дитизон на волокнистых материалах ПАНВ-КУ-2 и ПАНВ-АВ-17 / В.П. Дедкова [и др.] // Ж. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 9. С. 935-939.
- Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмутополиметаллической руде // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 457-461.
- Атомно-абсорбционное определение золота и палладия в горных породах и рудах с использованием двухстадийной зондовой атомизации / А.В. Волженин [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 2. С. 129-136.
- Новый комбинированный метод ЭТААС определения следов платины, палладия и золота в природных объектах / О.Б. Моходоева [и др.] // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 6. С. 589-594.
- Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16-24.
- Устранение мешающего влияния водорода при определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии / Н.А. Колпакова [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 12. С. 1113-1116.
- Вольтамперометрическое определение палладия в медноникелевых сульфидных рудах / Э.В. Горчаков [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2018. № 5. С. 108-116.
- Рентгенофлуоресцентное определение платины, родия, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия / Т.С. Айсуева [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 411-417.
- Сорбционно-спектрометрическое определение палладия и золота с использованием силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами / В.Н. Лосев [и др.] // Ж. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 5. С. 462-468.
- Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами / В.Н. Лосев [и др.] // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 146-150.

17. Воловенко О., Запорожець О. Взаємодія палладію (II) з іммобілізованою на силікагелі четвертинною амонійною сіллю // Вісник Київського національного ун-ту ім. Тараса Шевченка, серія «Хімія». 2013. № 1 (49). С. 38-40.
18. Худякова С.Н., Чмиленко Ф.А. Индикаторный порошок и индикаторная трубка на основе метилкремниевой кислоты с иммобилизованными производными димеркаптопириона для цветометрического и тест-определения палладия (II) // Вестник Днепропетровского ун-та, серия «Химия». 2015. вып. 23, № 1. С. 1-10.
19. Semashko V., Volovenko O., Zaporozhets O. Palladium Determination in Electrolytes and Dental Alloys by sorption – spectrophotometric and visual test methods // Materials of reports and performance of VII International chemistry conference "Kyiv-Toulouse". 2–7 June 2013. Kyiv, 2013, P. 109.
20. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения палладия в хлоридных растворах на твердой фазе волокнистого ионообменника // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 1. С. 85-90.
21. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Ж. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 3. С. 280-285.
22. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Романько М.О. Мікроекстракційне концентрування палладію(II) для спектрофотометричного визначення // Вісник Дніпропетровського ун-ту, серія «Хімія». 2012. вип. 18. С. 64-71.
23. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Сорбционное концентрирование и разделение палладия(II) и платины(IV) для визуального тестового и денситометрического определения // Ж. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 5. С. 453-461.
24. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия в хлоридных растворах / В.П. Гордеева [и др.] // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 8. С. 820-826.
25. A colorimetric and fluorometric NBD-based chemosensor for highly selective recognition of palladium(II) cations / Xu Zhongyong [et al.] // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 43539-43542.
26. Highly Selective and Reversible Chemosensor for Pd²⁺ Detected by Fluorescence, Colorimetry, and Test Paper / M. Wang [et al.] // A.C.S. Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 1284-1289.
27. Kaur B., Kaur N., Kumar S. Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016. // Coordination Chemistry Reviews. 2018. V. 358. P. 13-69.
28. О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе / Е.А. Решетняк [и др.] // Вісник ХНУ. 2010. № 932. Хімія. Вип. 19(42). С. 208-215.
29. Colorimeter based on color sensor / D.V. Snizhko [et al.] // Przegląd Elektrotechniczny. 2017. № 5. P. 96-101.
30. Technical aspects and challenges of colorimetric detection with microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) – A review / G.G. Morbioli [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2017. V. 970. P. 1-22.
31. Developments of microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) for water analysis: A review / M.I.G.S. Almeida [et al.] // Talanta. 2018. V. 177. P. 176-190.
32. Реагентные индикаторные бумажные тесты (РИБ-Тесты) на основе хромогенных ионообменных целлюлоз и способ их получения / Островская В.М. Пат. РФ 2126963; заявл. 06.06.1997; опубл. 27.02.1999, Бюл. 1999. № 6. 10 с.
33. Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская [и др.]. М., ФГУП ВТИИ. 2002. 266 с.
34. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская [и др.] // Ж. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 10. С. 1101-1008.
35. Extraction-Photometric and Visual-Test Determination of Boron in Underground Local-Water of Oil and Gas Condensate Fields / E.A. Reshetnyak [et al.] // Methods and objects of chemical analysis. 2018. V. 13, № 2. P. 85-89.
36. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 4. С. 188-197.
37. Лазарев А.И., Харламов И.П. Анализ металлов: справочное издание. М.: Металлургия, 1987. 320 с.

REFERENCES

- Kirichenko A.S. [Actual problems of recycling automotive catalysts]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2013, no. 3. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=9284> (Accessed 17 April 2020) (in Russian).
- Bobovich B.B., Savko A.P. [Spent automotive catalysts are a major source of recycled precious metals]. *Izvestiia Moskovskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta MAMI* [News of Moscow State Technical University MAMI], 2012, vol. 2, no. 2 (14), pp. 21-25 (in Russian).
- Efimenko I.A., Ermakov V.A. [The prospect of using anticancer drugs based on platinum metal compounds]. *Birzha Intellektual'noi Sobstvennosti* [Intellectual Property Exchange], 2005, vol. 4, no. 1, pp. 26-31 (in Russian).
- Grehova A.K., Gorbacheva L.B., Ivanova N.A., Efimenko I.A., Osipov A.N. [Comparative studies of the genotoxicity of the new acid complex palladium (II) and cisplatin in human blood lymphocytes in vitro]. *Biomeditsinskaiia khimiia* [Biomedical Chemistry], 2013, vol. 59, no. 1, pp. 107-114 (in Russian).
- Titov V.I., Gundobin N.V., Pilipenko L.V. [Determination of palladium in powdered materials of electrical products that have spent their life]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Trudy VIAM»* [Electronic scientific journal "VIAM Transactions"], 2015, no. 1 (in Russian).
- Saranchina N.V., Gavrilenko N.A. [Solid-phase spectrophotometric determination of palladium (II) using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized in a polymethacrylate matrix]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2012, no. 3, pp. 96-99 (in Russian).
- Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Simakina Ya.I., Grechnikov A.A. Reactions of Palladium(II) and Rhodium(III) with Pyridylazo-2-Naphtol and Dithizone on PANV-KU-2 and PANV-AV-17 Fibrous Materials. *J. Anal. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 9, pp. 896-900. doi: 10.1134/S1061934816090070
- Alieva R.A., Abilova U.M., Chyragov F.M. [Spectrophotometric determination of palladium in bismuth-polymetallic ore]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2011, vol. 15, no. 4, pp. 457-461 (in Russian).
- Volzhenin A.V., Petrova N.I., Medvedev N.S., Irisov D.S., Saprykin A.I. Determination of Gold and Palladium in Rosks and Ores by Atomic Absorption Spectrometry Using Two-Stage Probe Atomization. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 2, pp. 156-162. doi: 10.1134/S1061934817020150
- Mokhodoeva O.B., Nikulin A.V., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. A New Combined ETAAS Method for the Determination of Platinum, Palladium, and Gold Traces in Natural Samples. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol. 67, no. 6, pp. 531-536. doi: 10.1134/S1061934812060093
- Vasil'eva I.E., Pozhidaev Ju.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Filipchenko Ju.A. [Sorption-atomic emission determination of gold, platinum and palladium in rocks and ores using the

- sorbent PSTM-3T]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2010, vol. 14, no 1, pp. 16-24 (in Russian).
12. Kolpakova N.A., Panova S.M., Os'kina Yu.A., Sabitova Zh.K. Elimination of the Interfering Effect of Hydrogen on the Determination of Palladium by Stripping Voltammetry. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 12, pp. 1251-1254. doi: 10.1134/S1061934817100070
 13. Gorchakov E.V., Perevezentseva D.O., Vaitulevich E.A., Kim Dzhin-Chun, Bagamaev B.M. [Voltammetric determination of palladium in copper-nickel sulfide ores]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2018, no. 5, pp. 108-116 (in Russian).
 14. Aisueva T.S., Finkel'shtein A.L., Belozerova O.Ju., Skornikova S.A. [X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium in catalysts based on aluminum oxide]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2014, vol. 18, no. 4, pp. 411-417 (in Russian).
 15. Losev V.N., Borodina E.V., Buiko O.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups. *J. Anal. Chem.*, 2014, vol. 69, no. 5, pp. 413-419. doi: 10.1134/S1061934814030101
 16. Losev V.N., Kudrina Yu.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. Use of Silica Gel Chemically Modified with Mercapto Groups for the Extraction, Preconcentration, and Spectroscopic Determination of Palladium. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 124-128. doi: 10.1023/A:1022345702703
 17. Volovenko O., Zaporozhec' O. [Interaction of palladium (II) with quaternary ammonium salt immobilized on silica gel]. *Vestnik Kievskogo natsional'nogo universiteta im. Tarasa Shevchenko, seriiia «Khimiiia»* [Bulletin of the National University of Kiev Taras Shevchenko, series "Chemistry"], 2013, no. 1 (49), pp. 38-40 (in Ukrainian).
 18. Khudiakova S.N., Chmilenko F.A. [Indicator powder and indicator tube based on methylsilicic acid with immobilized derivatives of dimercaptothiopyrone for colorimetric and test determination of palladium (II)]. *Vestnik Dnepropetrovskogo universiteta, seriiia «Khimiiia»* [Bulletin of Dnipropetrovsk University, "Chemistry" series], 2015, vol. 23, no. 1, pp. 1-10 (in Russian).
 19. Semashko V., Volovenko O., Zaporozhets O. [Palladium determination in electrolytes and dental alloys by sorption-spectrophotometric and visual test methods]. [Materials of reports and performance of VII International chemistry conference "Kyiv-Toulouse"]. Kyiv, 2013, p. 109.
 20. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. A Test Method for Determining Palladium in Chloride Solutions on the Solid Phase of a Fibrous Anion Exchanger. *J. Anal. Chem.*, 2005, vol. 60, no. 1, pp. 75-79. doi: 10.1007/s10809-005-0061-6
 21. Gur'eva R.F., Savvin S.B. Preconcentration of noble metals on a polymer support as complexes of organic reagents and their subsequent determination in the solid phase. *J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 55, no. 3, pp. 249-254. doi: 10.1007/BF02757208
 22. Chmilenko F.O., Khudiakova S.M., Roman'ko M.O. [Microextraction concentration of palladium (II) for spectrophotometric determination]. *Vestnik Dnepropetrovskogo universiteta, seriiia «Khimiiia»* [Bulletin of Dnipropetrovsk Univ., Chemistry Series], 2012, vol. 18, pp. 64-71 (in Ukrainian).
 23. Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Sorption Preconcentration and Separation of Palladium(II) and Platinum(IV) for Visual Test and Densitometric Determination. *J. Anal. Chem.*, 2013, vol. 68, no. 5, pp. 409-416. doi: 10.1134/S1061934813050055
 24. Gordeeva V.P., Kochelaeva G.A., Tsizin G.I., Ivanov V.M., Zolotov Ya.A. Sorption-Spectrometric Determination of Palladium in Chloride Solutions. *J. Anal. Chem.*, 2002, vol. 57, no. 8, pp. 688-693. doi: 10.1023/A:1016817708070
 25. Zhong-yong Xu, Xiao-lin Wang, Jin-wu Yan, Jing Li, Su Guan Lei Zhang. A colorimetric and fluorometric NBD-based chemosensor for highly selective recognition of palladium(II) cations. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 43539-43542. doi: 10.1039/c6ra06226a
 26. Wang M., Liu X., Lu H., Wang H., Qin Z. Highly Selective and Reversible Chemosensor for Pd²⁺ Detected by Fluorescence, Colorimetry, and Test Paper. *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 1284-1289. doi: 10.1021/am507479m
 27. Kaur B., Kaur N., Kumar S. Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol. 358, pp. 13-69. doi: 10.1016/j.ccr.2017.12.002
 28. Reshetniak E.A., Nikitina N.A., Snezhko D.V., Zhitniakovskaia Ia.A., Bondarenko Ia.A., Ostrovskaia V.M. [On the use of a portable photometer for detecting the color of sorbents in chemical analysis]. *Vestnik khar'kovskogo universiteta* [Bulletin of Kharkov University], 2010, vol 932, no 19(42), pp. 208-215 (in Russian).
 29. Snizhko D.V., Sushko O.A., Reshetnyak E.A., Shtofel D.H., Zyska T., Smolarz A., Mussabekov N., Kalizhanova A. Colorimeter based on color sensor. *Przeglad Elektrotechniczny*, 2017, no 5, pp. 96-101. doi: 10.15199/48.2017.05.19
 30. Morbioli G.G., Mazzu-Nascimento T., Stockton A.M., Carrilho E. Technical aspects and challenges of colorimetric detection with microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) - A review. *Analytica Chimica Acta*, 2017, vol. 970, pp. 1-22. doi: 10.1016/j.aca.2017.03.037
 31. Almeida M.I.G.S., Jayawardane B.M., Kolev S.D., McKelvie I.D. Developments of microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) for water analysis: A review. *Talanta*, 2018, vol. 177, pp. 176-190. doi: 10.1016/j.talanta.2017.08.072
 32. Ostrovskaia V.M. *Reagentnye indikatornye bumazhnye testy (RIB-Testy) na osnove khromogennykh ionoobmennykh tselliuloz i sposob ikh polucheniia* [Reagent indicator paper tests (RIP-Tests) based on chromogenic ion-exchange celluloses and method for their preparation]. Patent RF, no 2126963, 1999 (in Russian).
 33. Ostrovskaia V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaia N.M. *Voda. Indikatornye sistemy* [Water. Indicator systems]. Moscow, FGUP VTII, 2002. 266 p. (in Russian).
 34. Ostrovskaia V.M., Reshetnyak E.A., Nikitina N.A., Panteleimonov A.V., Kholin Yu.V. A Test Method for Determining Total Metals with an Indicator Paper and Its Performance Characteristics. *J. Anal. Chem.*, 2004, vol. 59, no. 10, pp. 995-1001. doi: 10.1023/B:JANC.0000043919.39809.23
 35. Reshetnyak E.A., Nemets N.N., Shugaj E.A., Chernyshova O.S. Extraction-Photometric and Visual-Test Determination of Boron in Underground Local-Water of Oil and Gas Condensate Fields. *Methods and objects of chemical analysis*, 2018, vol. 13, no 2, pp. 85-89. doi: 10.17721/moca.2018.85-89
 36. Reshetniak E.A., Kholin Ju.V., Shevchenko V.N. [Construction of color scales for visual colorimetry. Presentation of analysis results]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2011, vol. 6, no. 4, pp. 188-197 (in Russian).
 37. Lazarev A.I., Harlamov I.P. *Analiz metallov: spravocnoe izdanie* [Metal Analysis: Reference]. Moscow, Metallurgiiia, 1987. 320 p. (in Russian).