



UDC 544.422.3

### OPTICAL CHEMOSENSOR BASED ON METHYLDIMERCAPTOTHIOPYRON FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II)

Svitlana M. Khudyakova\*, Nataliia V. Kondratiuk, Katerina V. Matorina, Vladyslav V. Bondarenko, Igor O. Smahin, Aleksandra O. Arantseva

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Nauka Ave., Dnipro, 49045, Ukraine

Received 23 January 2025; accepted 20 February 2025; available online 15 April 2025

#### Abstract

An optical chemical sensor for the determination of palladium(II) by spectrophotometry is proposed, which is manufactured by immobilizing 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone (MDT) in a polyvinyl chloride matrix. The influence of various parameters was studied, the conditions for spectrophotometric detection of Pd(II) were optimized, and methods for its determination were developed using a calibration graph method, for which the linearity range ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) was set: 0.02–1.60, detection limits  $0.016 \mu\text{g mL}^{-1}$  in a sample volume of 20 mL. The developed highly selective methods are based on the formation of a colored Pd(II) complex compound in the indicator polyvinyl chloride matrix of a sensitive element with an absorption maximum of 465 nm. The accuracy of the developed method was assessed by analyzing a certified reference material (platinum-palladium alloy), the relative standard deviation was 2.4 %. The proposed optical chemosensor can be used for quantitative and qualitative measurement of Pd(II) ions in various real samples without any significant interference from a significant excess of various ions, including chalcophilic metals, and including a number of noble metals, easily regenerated and offered for multiple use. The developed method was tested in the analysis of drinking water, water of the Dnipro river and was successfully applied to determine Pd in the sewage sludge of a palladium electroplating bath, the relative standard deviation did not exceed 3 %.

*Key words:* optical chemical sensor; palladium; 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone; solid-phase spectrophotometry; real objects.

### ОПТИЧНИЙ ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВІ МЕТИЛДИМЕРКАПТОТІОПІРОНУ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ(II)

Світлана М. Худякова, Наталія В. Кондратюк, Катерина В. Маторіна, Владислав В. Бондаренко, Ігор О. Смагін, Олександра О. Аранцева

Дніпровський національний університет ім. Олесья Гончара, хімічний факультет, просп. Науки, 72, Дніпро, 49045, Україна

#### Анотація

Для визначення паладію(II) спектрофотометричним методом запропонований оптичний хімічний сенсор, виготовлений шляхом іммобілізації 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроно в полівінілхлоридній матриці. Досліджений вплив різних параметрів, оптимізовані умови спектрофотометричного детектування Pd(II) та розроблені методики його визначення методом градувального графіка, для якого встановлено інтервал лінійності ( $\text{мг/л}$ ): 0.02–1.60, межа виявлення  $0.016 \text{ мкг/мл}$  в об'ємі проби 20 мл. Розроблені високоселективні методики, засновані на утворенні забарвленої комплексної сполуки Pd(II) в індикаторній полівінілхлоридній матриці з максимумом світлопоглинання за 465 нм. Точність розробленого методу оцінена аналізом сертифікованого референтного матеріалу (платина-паладій сплав), відносне стандартне відхилення не перевищувало 2.4 %. Запропонований оптичний хемосенсор можна використовувати для кількісного та якісного вимірювання іонів Pd(II) у різних реальних зразках без будь-яких істотних перешкод з боку значного надлишку різноманітних йонів, у тому числі халькофільних металів, включаючи ряд благородних металів, легко регенерується та пропонується для багаторазового використання. Розроблений метод був апробований в аналізі питної води, води річки Дніпро та успішно застосований для визначення Pd в шлам'ї стічних вод гальванічного виробництва паладію, відносне стандартне відхилення не перевищувало 3 %.

*Ключові слова:* оптичний хімічний сенсор; паладій; 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон; твердофазна спектрофотометрія; реальні об'єкти.

\*Corresponding author: e-mail: [khudyakova\\_s@ukr.net](mailto:khudyakova_s@ukr.net)

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i1.318620

## Вступ

Список скорочень: МДТ – 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон, ПВХ – полівінілхлорид (полівінілхлоридна), ПЕТФ – поліетилентерефталат(на), ОХС – оптичний хімічний сенсор.

Сфери використання паладію різноманітні: електроніка та електротехніка, хімічна та нафтопереробна промисловість, медицина. Певні сполуки паладію посилюють свою токсичну дію вздовж харчового ланцюга, легко передаються біологічному матеріалу і водночас здатні викликати серйозні проблеми зі здоров'ям людей [1]. Солі паладію дуже токсичні для водних рослин навіть у низьких концентраціях [2]. Як зазначають автори [3; 4], моніторинг паладію в пробах навколишнього середовища є вирішальним питанням оцінки небезпеки для екосистеми та здоров'я людини, яка може виникнути в майбутньому через широкий спектр його застосування. Визначення цього елемента в різних об'єктах потребує розробки експресних та високочутливих методів.

Імобілізовані на матриці органічні реагенти слугують основою для створення ОХС або їх чутливих елементів. Ці системи забезпечують швидке визначення речовин з мінімальною підготовкою проб, автоматизацію процесів контролю, досить точні та відтворювані вимірювання в різних умовах проведення аналізу. Зростаючий інтерес до розробки ОХС пов'язаний з їх успіхами в визначенні різних токсичних забруднювачів у навколишньому середовищі. Опис основних класів ОХС, робочих принципів їх створення, а також прогрес використання в контролі різних аналітів надають огляди [5; 6]. У ряді випадків у практиці аналізу зручнішими можуть бути ОХС, що працюють на вимірі світлопоглинання, оскільки метод молекулярної спектроскопії найчастіше використовується в аналітичних лабораторіях через його високу здатність до адаптації для широкого кола аналітичних проблем. Під час розробки ОХС для спектрофотометричного визначення аналітів використовують різні прозорі полімери як матриці для іммобілізації органічних реагентів різних класів. Зростаючий інтерес до розробки таких ОХС пов'язаний з їх успіхами у визначенні різних токсичних забруднювачів в об'єктах навколишнього середовища, біологічних зразках та харчових продуктах [7–11]. Іонофори є важливими компонентами в

виготовленні оптичних датчиків, включаючи і нещодавно запропоновані сенсорні мембрани [4; 7], які розроблено з використанням агарозної мембрани з 4-(2-аміно-3-гідроксипіридин-4-іл-азо)1,5-диметил-2-феніл-1,2-дигідропіразол-3-оном та 2-(2-бензотіазолілазо)-3-гідроксифенолом для спектрофотометричного визначення іонів паладію та міді відповідно в екологічних, біологічних та харчових об'єктах. Як зазначають автори, мембрани виявляють надзвичайну вибірковість, чутливість та стабільність. Запропонований оптичний датчик дозволяє спектрофотометрично визначати Pd(II) в діапазоні від 15 до 225 нг/мл з межами виявлення та кількісного визначення 4.25 і 14.25 нг/мл відповідно в біологічних та екологічних зразках [4]. Для виявлення іонів Co(II) в кислих водних розчинах створено відновлювану оптичну сенсорну систему з використанням модифікованої плівки хітозану, яка містить іммобілізований 4-(тіазол-2-ілдіазеніл)бензол-1,3-діол [8]. Новий чутливий, селективний і оборотний оптичний датчик для визначення Co(II) був виготовлений шляхом включення 5-[*o*-карбокси-фенілазо]2,4-дигідроксибензойної кислоти і тетрафенілборату натрію в пластифіковану ПВХ мембрану [9]. За допомогою 2-(2'-гідроксинафтілазо)бензотіазолу, іммобілізованого на триацетилцелюлозній мембрані, можливе колориметричне визначення Cr(III) [10]. Для спектрофотометричного визначення іонів Hg(II) автори [11] розробили дві мембрани: одну на основі ПВХ (1), а другу з триацетилцелюлози (2), в які було іммобілізовано ліганди триазену. Обидві мембрани були успішно застосовані для визначення Hg(II) в пробах води різного типу з межами виявлення:  $c_{\min} = 64$  мкг/л (1) та  $c_{\min} = 0.069$  мкг/л (2). З використанням 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, іммобілізованого на триацетилцелюлозній мембрані [12], отримано ОХС для визначення 0.1–2.0 мг/л Pd(II) у штучних водних сумішах та гідрогенізаційному каталізаторі ( $c_{\min} = 0.06$  мкг/мл, час відгуку ОХС 8–10 хв). Одноразові тест-смужки [13] з іммобілізованим 5(п-диметиламіно-бензилиден)роданіном у ПВХ-матриці на підкладці з прозорої пластмаси використовували для визначення Pd в ювелірних виробках та штучних зразках.

Градувальний графік лінійний в інтервалі 0.2–20 мкг/мл ( $C_{\min} = 0.1$  мкг/мл).

На виготовлення плівкових оптичних мембран, що складаються з полімерної ПВХ матриці, перенесений принцип для іонселективних електродів. Значне поширення ПВХ для виготовлення плівкових мембран пояснюється його дешевизною, хорошими механічними властивостями та високою пластифікованістю. Розроблено простий, дешевий та екологічно чистий аналітичний метод для визначення Cd(II) в пробах води [14]. Сенсорну мембрану отримували в процесі іммобілізації 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу в ПВХ-матрицю. В досліджуваному водному зразку об'ємом 2 мл після додавання внутрішнього стандарту визначали Cd(II) в діапазоні 0 – 1,2 мкг ( $C_{\min} = 0.104$  мкг). З використанням ПВХ матриці з іммобілізованими органічними реагентами розроблено ОХС на іони Zn(II) [15], Ni(II) [16], Ti(IV) [17], а також Ag(I) [18; 19] та Au(III) [20] для їх визначення в реальних зразках різної природи. Наприклад, ОХС на Ti(IV) за оптимальних умов демонструє лінійний діапазон 3.0–225 нг/мл, межа виявлення даного іону 0.91 нг/мл, а кількісного визначення 2.95 нг/мл. При цьому у даному досліджуваному інтервалі концентрацій колір чутливої мембрани зазнає характерної трансформації з жовто-помаранчевого на фіолетовий. Інноваційний оптичний зонд має значний потенціал як надійний аналітичний інструмент для кількісного визначення вмісту титану в різних зразках, включаючи воду, геологічні матеріали, ґрунт, рослини, фарби, косметику та пластмаси.

Таким чином, існуюча потреба у розробці чутливих та селективних ОХС, можливість використовувати для цього прості та зручні експресні методики, а також відомості про використання похідних димеркаптопіропу (ДТ) як модифікаторів матриць різної природи для концентрування та визначення Pd(II) [21; 22] в складних об'єктах, обумовили мету даної роботи – розробити чутливий та високо селективний ОХС на основі МДТ як іонофору для експресного твердофазно-спектофотометричного визначення іонів паладію в реальних об'єктах.

### Експериментальна частина

*Реактиви та апаратура.* Стандартні зразки розчину Pd(II) в 2 М HCl (1000 мг/л) для атомно-абсорбційної спектроскопії (МСО

0348:2002) (СКБТ фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Одеса). Робочі розчини необхідної концентрації готували розведенням стандартного зразку в 2 М HCl безпосередньо перед початком аналізу. МДТ синтезували та очищували згідно з методикою [23].

Для приготування сумішових композицій використовували наступні препарати: ПВХ суспензійний МРТУ 6-01-9-65 марки С-70; диоктилсебацінат (ДОС) (95 %,  $p=0.914$  г/мл, виробник *Alfa Aesar*), циклогексанон кваліфікації «х.ч.».

У якості підкладки для нанесення індикаторного шару ПВХ використовували прозорий листовий ПЕТФ марки РЕТ001 («ЗЕНО»), який нарізали у вигляді смуг розміром 3×3 см, послідовно промивали 0.1 М HCl, дистильованою водою та 96 %-вим етанолом. Для підтримання кислотності аналізованих розчинів використовували розчин 2 М HCl (х.ч.).

Вимірювали оптичну густину та реєстрували електронні спектри поглинання на спектрофотометрі Specord S600 (Німеччина).

*Контроль вмісту Pd(II) у розчинах до та після контакту з ОХС* здійснювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією на атомно-абсорбційному спектрометрі Perkin Elmer AAS Model 4100ZL, Zeeman, AS 70. Повний контроль за вимірюваннями досягнуто за допомогою ПК та відповідного програмного забезпечення з розширеними графічними функціями.

*Поверхню ОХС до та після сорбції Pd(II)* вивчали за допомогою мікроскопа Nikon Microscope Eclipse LV 100. GFI BE Achromat 5x, 10x, 50x, 100x. Objectives: LU Plan 10×/0.3, 5×/0.15, 50×/0.8, 100×/0.9.

Морфологію та топографічні особливості поверхні ПВХ матриці ОХС аналізували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), який дозволяє отримати дані про мікрорельєф у нанометровому діапазоні. Вимірювання проводили з використанням приладу Di BioScope, Veeco, USA. У ході аналізу результатів використовували програмне забезпечення WSMX.

*Виготовлення ОХС та процедури вимірювань.* ОХС є оптичною плівкою з ПВХ, пластифікованою ДОС, з іммобілізованим МДТ на ПЕТФ підкладці. Для приготування індикаторної суміші в склянку з наважкою 165 мг ДОС розчиняли 10 мг МДТ, в іншій –

82.5 мг ПВХ в 2 мл циклогексанону за умови інтенсивного перемішування та нагрівання суміші на водяній бані, а потім розчини змішували і ретельно перемішували для отримання гомогенної суміші. Під час цього дотримувались рекомендацій з літературних даних [13–16] та інше щодо співвідношень інгредієнтів, які застосовують для приготування ОХС на основі ПВХ. У даній роботі для отримання індикаторного ПВХ індикаторного шару застосовували метод центробіжного розтікання шляхом обертання підкладки (*spincoating*). Для цього підготовлені зразки ПЕТФ розміром 3×3 см закріплювали в спеціально сконструйованому приладі, який встановлювали на вісь центрифуги, після чого на ПЕТФ підкладку наносили піпеткою 0.1 мл приготовленої ПВХ суміші. Протягом 5 с після включення центрифуги в режим 600 об/хв суміш розподілялась на поверхні підкладки. Після випаровування розчинника у витяжній шафі (для прискорення процесу використовували тепловентилятор), отримували забарвлені у жовтий колір прозорі оптичні плівки на ПЕТФ підкладці. Обережно, на відстані 2–3 мм від оптичної плівки, по периметру зрізали зайву частину ПЕТФ підкладки. Зразки ОХС зберігали в скляних закритих бюксах у темному місці. Перед дослідженням вихідні зразки ОХС завчасно кондиціювали в 2 М НСІ. Для цього їх розміщували в чашках Петрі з розчином 2 М НСІ, час від часу перемішуючи протягом 60 хв. У такому розчині ОХС можуть знаходитись навіть протягом доби. Водночас не відмічали вимивання МДТ у розчин (спектрофотометричний контроль).

*Спектрофотометричні вимірювання.* Спектри вихідних ОХС до та після контакту з розчином хлоридної кислоти або з розчином Pd(II) отримували відносно ПВХ матриці без хромофорного реагенту та за його наявності на ПЕТФ підкладці відповідно. Оптичну густину вихідного зразка ОХС після кондиціювання вимірювали в максимумі за 430 нм, та результат такого вимірювання після встановлення рівноваги вважали за «холостий» дослід. Цей зразок ОХС використовували для сорбції Pd(II) з розчину 2 М НСІ, аналітичний сигнал комплексу Pd(II)–МДТ, сформований в індикаторному шарі ОХС, вимірювали за 465 нм відносно «холостого» дослід. ОХС занурювали в розчин аналіту об'ємом 20 мл, який перемішували на магнітній мішалці в склянці

ємністю 50 мл. Через певний час контакту фаз ОХС виймали з розчину, промивали дистильованою водою, фільтрувальним папером видаляли з поверхні залишки вологи та вимірювали аналітичний сигнал з подальшим встановленням залежності його величини від вмісту Pd(II).

*Кінетичні дослідження ОХС* були вивчені в разі різних вмістів Pd(II) у розчині. Для цього зразок ОХС через певні проміжки часу виймали з розчину і вимірювали оптичну густину за 465 нм відносно «холостого» дослід, поки не був отриманий сталий аналітичний сигнал.

*Побудова градуувального графіку.* Робочий стандартний розчин Pd(II) з концентрацією 10 мкг/мл (розчин 1) готували в день експерименту розведенням основного стандартного розчину Pd(II) розчином 2 М НСІ. Градуувальні розчини з концентрацією від 0.025 мкг/мл до 1.6 мкг/мл Pd(II) в 20 мл проби готували в день експерименту. Для цього у склянки місткістю 50 мл вносили від 0.05 мл до 3.2 мл розчину 1, доводили розчином 2 М НСІ до загального об'єму 20 мл. У градуувальний розчин вміщували попередньо кондиційований зразок ОХС, та перемішували розчин на магнітній мішалці. Через 15 хв зразок ОХС виймали з розчину, промивали дистильованою водою, фільтрувальним папером видаляли з поверхні залишки вологи та вимірювали аналітичний сигнал відносно «холостого» дослід. За отриманими результатами будували градуувальний графік, який було лінеаризовано з використанням програмного комп'ютерного забезпечення.

*Методики.* Правильність розробленого методу оцінювали за результатами визначення паладію в стандартному зразку сплаву паладій–платина та перевіряли гравіметричним методом за допомогою диметилглюксиму в ході аналізу шламу стічних вод гальванічного виробництва паладію.

*Аналіз води.* Для аналізу питної води з-під крану відбирали пробу об'ємом 100 мл у мірну колбу на 200 мл, вміщували добавки від 0.5 до 1.0 мл стандартного розчину Pd(II) з концентрацією 0.1 мг/мл та доводили 4 М НСІ до позначки. 20 мл отриманого розчину переносили піпеткою у склянку місткістю 50 мл, вміщували у розчин попередньо кондиційований зразок ОХС з іммобілізованим МДТ, перемішували на магнітній мешалці

протягом 15 хв, потім зразок ОХС виймали з розчину, підсушували фільтрувальним папером та вимірювали величину світлопоглинання за 465 нм проти «холостого» досліду. Кількість паладію знаходили за градуальною залежністю, побудованої за аналогічних умов. Для визначення вмісту паладію в пробі, враховували її розведення. Річкову воду фільтрували через мембранний фільтр (0.45 мкм) та аналізували як у випадку з питною водою.

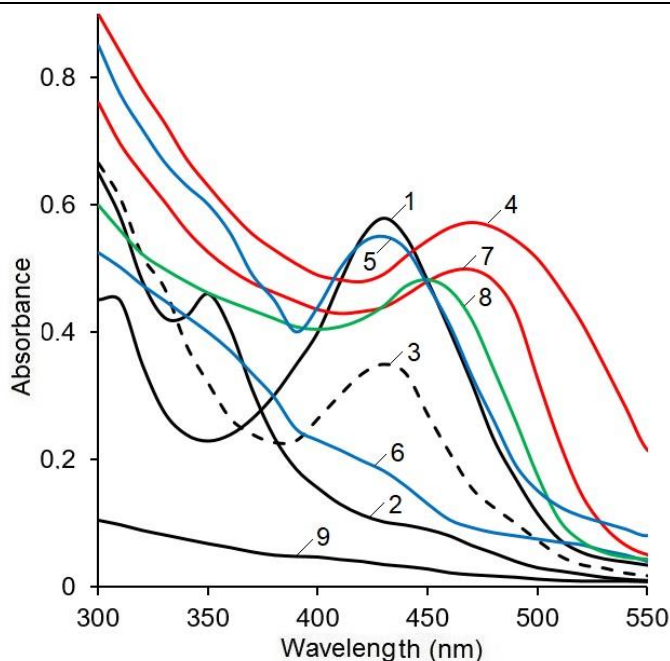
*Визначення Pd у платино-паладієвому сплаві ПЛПД-10 (сертифікований референтний матеріал).* Наважку сплаву (~0.5 г) розчиняли за умови нагрівання у 10 мл суміші концентрованих кислот  $\text{HNO}_3$  (1 об'єм) та  $\text{HCl}$  (3 об'єми). Отриманий розчин 3–4 рази упарювали з конц.  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1.19$  г/мл), розводили гарячою водою, після охолодження доводили до 100 мл дистильованою водою в мірній колбі. Аліквоту 1 мл вносили в мірну колбу місткістю 100 мл та доводили до позначки розчином 2 М  $\text{HCl}$ , 10 мл цього розчину вносили в іншу мірну колбу місткістю 100 мл та знову доводили до позначки розчином даної кислоти. Після цього 20 мл отриманого розчину вносили у склянку місткістю 50 мл, вміщували в розчин попередньо кондиційований зразок ОХС з іммобілізованим МДТ, перемішували на магнітній мешалці протягом 15 хв та закінчували аналіз, як зазначено вище, розраховували вміст паладію у пробі, враховуючи її розведення.

*Визначення паладію в шламi.* Наважку повітряно-сухого шламу (~1 г) розчиняли з нагріванням у 20 мл конц.  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1.19$  г/мл), упарювали до зменшення об'єму в 2 рази та після охолодження доводили до 100 мл дистильованою водою у мірній колбі. Аліквоту 1 мл вносили у мірну колбу місткістю 100 мл та доводили до позначки 2 М  $\text{HCl}$ , а потім 10 мл цього розчину вносили в іншу мірну колбу місткістю 100 мл і також доводили до позначки розчином 2 М  $\text{HCl}$ . В подальшому закінчували аналіз 20 мл отриманого розчину, в який був вміщений кондиційований зразок ОХС з іммобілізованим МДТ, як описано для платино-паладієвого сплаву.

## Результати та їх обговорення

*Оптимізація ОХС та його спектральні характеристики.* Під час розробки ОХС на  $\text{Pd(II)}$  та вибору умов його детектування вивчали вплив різних чинників, які можна умовно розділити на дві групи: до першої відносять параметри, пов'язані з виготовленням ОХС (склад, кількість та спосіб нанесення на підкладку суміші ПВХ, матеріал підкладки), до другої – умови вимірювання аналітичного сигналу (кондиціювання ОХС, природа фонового електроліту, час контакту фаз, концентрація аналіту). На відміну від відомих методик із використанням тетрагідрофурану в приготуванні індикаторних сумішей на основі ПВХ для виготовлення ОХС як на іони кольорових металів, так і на  $\text{Pd(II)}$  [13],  $\text{Ag(I)}$  [18; 19] або  $\text{Au(III)}$  [20], у даній роботі з метою розробки ОХС на  $\text{Pd(II)}$  вперше для розчинення ПВХ та отримання індикаторної оптичної мембрани замість тетрагідрофурану використовували циклогексанон. При цьому отримували гомогенну суміш, а в подальшому – і рівномірно забарвлені плівки, які не відшаровувались від ПЕТФ підкладки навіть і після довготривалого кондиціювання у розчині  $\text{HCl}$ . Використання дибутілфталату, який найчастіше використовується як розчинник-пластифікатор для виготовлення оптичних та потенціометричних мембран, також не було успішним із причини поганого висушування ПВХ-плівок у разі використання МДТ як іонофору. Отримані в цій роботі вихідні зразки ОХС були забарвлені в жовтий колір, мали спектральну прозорість та хороші експлуатаційні властивості.

На спектрі ОХС (Рис. 1, кр. 5) максимум за 430 нм гіпсохромно зміщений на 5 нм по відношенню до максимуму смуги світлопоглинання молекулярної форми МДТ у водному розчині (Рис. 1, кр. 1). Ймовірно, що в полімерній матриці стабілізуються певні таутомірні форми неіонізованого МДТ. У той час на спектрі протонованої форми  $\text{H}_3\text{R}^+$  (Рис. 1, кр. 2) присутній максимум за 350 нм. На спектрі розчину МДТ в циклогексаноні також наявна смуга поглинання з максимумом у видимій ділянці спектру за 430 нм (Рис. 1, кр. 3), однак інтенсивність його менша в порівнянні з водним розчином молекулярної форми МДТ.



**Fig. 1.** Absorption spectra of systems: solutions of MDT (1,2,3) and Pd(II)-MDT (4); initial OCS (5), conditioning OCS before (6) and after its contact with Pd(II) solution (7,8); PETPh lining (9). Conditions:  $C(\text{MDT}) = 0.07 \text{ mM}$  (1-4),  $C(\text{Pd(II)}) = 0.035 \text{ mM}$  (4), and  $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$  (7); MDT in cyclohexanon;  $0.1 \text{ M HCl}$  (1, 8),  $2 \text{ M HCl}$  (2, 4, 7); the presence of surfactant TX-100 (1, 2, 4); OCS conditioning time, 60 min;  $l = 1 \text{ cm}$

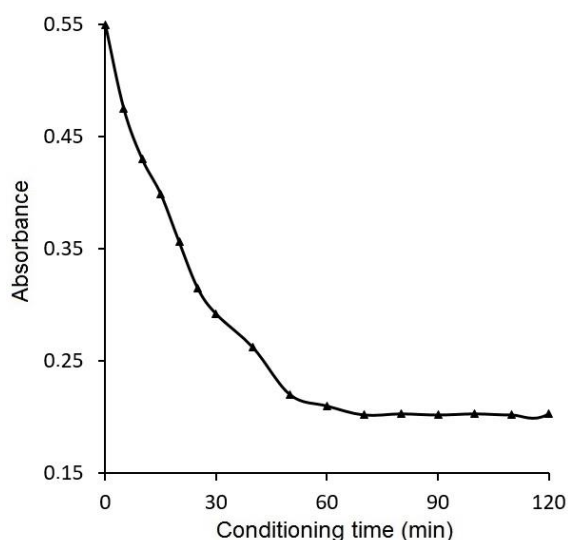
**Рис. 1.** Спектри поглинання систем: розчини МДТ (1, 2, 3) та Pd(II)-МДТ (4); вихідний ОХС (5), кондиційований ОХС до (6) та після контакту з розчином Pd(II) (7,8); ПЕТФ-підкладка (9). Умови:  $C(\text{МДТ}) = 0.07 \text{ мМ}$  (1-4);  $C(\text{Pd(II)}) = 0.035 \text{ мМ}$  (4) та  $1.75 \text{ мг/л}$  (7) в 20 мл розчину; МДТ в циклогексаноні (3);  $0.1 \text{ М HCl}$  (1, 8),  $2 \text{ М HCl}$  (2, 4, 7); присутність  $0.02 \%$  TX-100 (1, 2, 4); час кондиціювання ОХС 60 хв;  $l = 1 \text{ см}$

Іони Pd(II) утворюють з МДТ комплекси, забарвлені в червоно-коричневий колір як у розчині, так і у фазі сорбенту. Вибір фонового електроліту в даній роботі обумовлений здатністю Pd(II) кількісно вилучатись твердофазним реагентом МДТ в широкому інтервалі кислотності – від  $6 \text{ M HCl}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до рН 2 [21; 22]. Як видно з Рис. 1, спектри світлопоглинання комплексів Pd(II) з МДТ у розчині та в індикаторному шарі ОХС подібні, що може свідчити про утворення комплексів однакового складу. Найбільша контрастність твердофазної індикаторної реакції відмічається у розчинах хлоридної кислоти. Враховуючи високу селективність твердофазної реакції за цих умов [22], для подальшого дослідження було обрано середовище  $2 \text{ M HCl}$ . Оскільки за таких умов можливе протонування МДТ, то було отримано відповідну залежність для «холостого» досліду, а саме зміну спектральної характеристики ОХС з плином часу контакту фаз. Величина світлопоглинання ОХС змінюється суттєво у перші 30 хв контакту фаз (Рис. 2), а потім ця зміна уповільнюється, і через 60 хв практично не змінюється.

Відповідні спектри представлено кривими 5, 6 (Рис. 1). На спектрі ОХС (крива 6) наявне плече, інтенсивніше у порівнянні зі спектром протонуваних МДТ у розчині (Рис.1, крива 2), оскільки концентрація МДТ у ПВХ-матриці є більшою. Таким чином, зіставлення спектрів МДТ у розчині та ПВХ-матриці дозволяє зробити висновок, що в ході кондиціювання ОХС у ПВХ-матриці стабілізується протонувана форма МДТ, можливо, її певні ізомери. Водночас МДТ не вимивається з полімерної матриці (спектрофотометричний контроль). Доцільно завчасно здійснювати процедуру кондиціювання вихідних зразків ОХС перед початком запланованих вимірювань, зберігаючи їх у розчині  $2 \text{ M HCl}$ , але не більше доби. Під час цього індикаторна ПВХ плівка не відшаровувалась від ПЕТФ-підкладки.

Для вибору оптимальних умов контакту ОХС з розчином Pd(II) та адекватної оцінки величини аналітичного сигналу, що формується в індикаторній ПВХ-матриці ОХС, були співставлені спектри світлопоглинання кондиційованого ОХС до (Рис. 1, крива 6) та після контакту з Pd(II) (Рис. 1, крива 7).



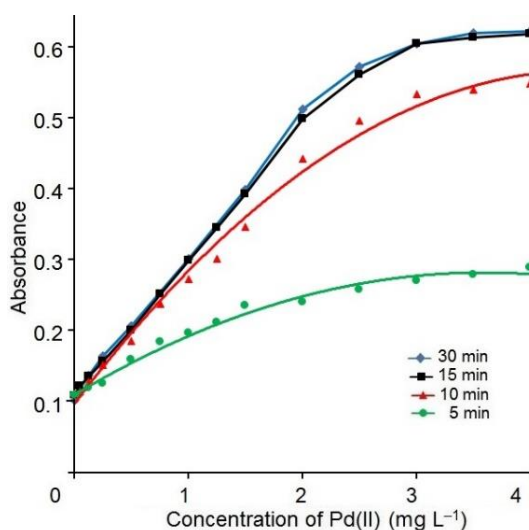


**Fig. 2. The influence of the contact time of OCS on its absorbance at 430 nm in 2 M HCl solutions**  
**Рис. 2. Вплив часу контакту ОХС на його світлопоглинання (430 нм) у розчинах 2 М НСІ**

Встановлено, що за цих умов на відповідному спектрі ОХС наявний максимум за 465 нм, а за відсутності Pd(II) відмічається мінімальне світлопоглинання ОХС за цієї довжини хвилі. Таким чином, у індикаторній ПВХ матриці реакція МДТ з Pd(II) достатньо контрастна, та є всі передумови для чутливого визначення аналіту за величиною світлопоглинання методом твердофазної

спектрофотометрії (робоча довжина хвилі 465 нм).

Рис. 3 ілюструє залежності величини світлопоглинання ОХС від концентрації Pd(II) в розчині 2 М НСІ з різним часом контакту фаз. Як видно з даного рисунку, величина світлопоглинання ОХС змінюється з плином часу в широкому інтервалі досліджуваних концентрацій Pd(II).

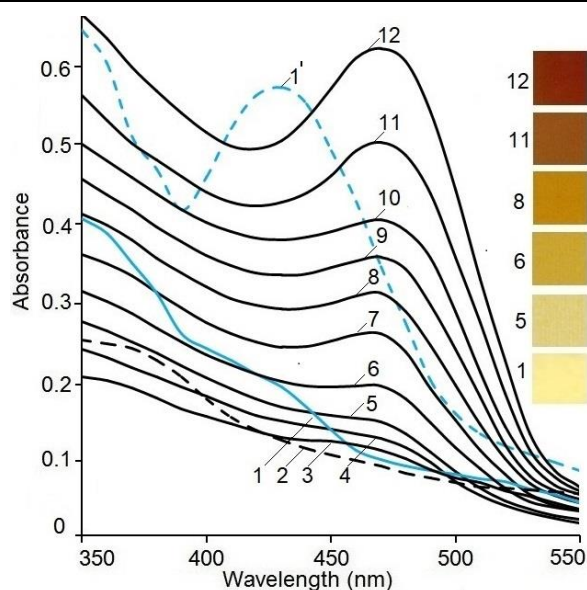


**Fig. 3. Dependences of absorbance (465 nm) of OCS on the concentration of Pd(II) in a 2 M HCl solution with different phase contact times**

**Рис. 3. Залежності світлопоглинання (465 нм) ОХС від концентрації Pd(II) в розчині 2 М НСІ з різним часом контакту фаз**

Вихід кривих на плато свідчить про повне закомплексовування частинок МДТ, які контактують з Pd(II). За умови низьких концентрацій аналіту (до 1 мкг/л в 20 мл аналізованого розчину) достатньо від 5 до 10 хв для детектування Pd(II).

У залежності від вмісту Pd(II) в розчині 2 М НСІ, з яким контактували зразки ОХС, отримано спектри світлопоглинання останніх з часом контакту фаз 15 хв (Рис. 4).



**Рис. 4.** Спектри світлопоглинання вихідного ОХС (1') та кондиційованого ОХС до (1) та після його контакту з розчинами Pd(II) та відскановані зображення ОХС зразків з комплексами Pd(II)- MDT у ПВХ матриці відповідно (мг/л): 2 - 0.01; 3 - 0.020; 4- 0.04; 5 - 0.08; 6- 0.40; 7- 0.60; 8 - 0.80; 9 - 1.00; 10 - 1.20; 11 - 1.60; 12 - 3.20; об'єм проби 20 мл; час контакту фаз 15 хв

**Fig. 4.** Absorption spectra (the scanned images) of initial OCS (1') and OCS (1) after its contact with Pd(II) solution, and scanned OCS images of samples with Pd(II)-MDT complexes in a PVC matrix, respectively, (mg L<sup>-1</sup>): 2 - 0.02; 3 - 0.05; 4- 0.10; 5 - 0.20; 6- 0.40; 7- 0.60; 8 - 0.80; 9 - 1.00; 10 - 1.2; 11 - 1.60; 12 - 3.20; sample volume 20 mL; contact time 15 min

Визначення Pd(II) за градувальним графіком можливе в широкому інтервалі концентрацій. Рівняння градувального графіка з коефіцієнтом кореляції ( $R^2$ ) 0.9991 має вигляд:  $y = 0.2313 \times C + 0.1156$  в інтервалі концентрацій ( $C$ ) 0.02–1.60 мг/л;  $y$  - величина світлопоглинання ( $A$ ) ОХС, яку вимірюють відносно «холостого» досліду за 465 нм. Межу виявлення Pd(II) визначали за 3s-критерієм з урахуванням нахилу градувального графіка:  $C_{\text{мін.}} = 0.016$  мкг/мл в 20 мл проби.

Цікавою є можливість попереднього напівкількісного визначення Pd(II) за забарвленням стандартних зразків ОХС, скани яких у відповідності до певного вмісту Pd(II) представлено на Рис. 4. Після контакту з Pd(II) забарвлення поверхні кондиційованого ОХС змінювалося від жовтого до жовто-коричневого, а в разі концентрації даного іону, що перевищує 1.6 мкг/мл в 20 мл проби, переважав червоно-коричневий колір ОХС (Рис. 4, скан 12).

За результатами контролю (метод ЕТААС) вмісту Pd(II) у розчинах до та після контакту з ОХС виявилось можливим оцінити максимальну кількість даного іону, що здатна вилучатися в індикаторну ПВХ матрицю ОХС: 28 мкг з 20 мл аналізованого розчину одним зразком ОХС. Для цього в розчин з надлишком Pd(II) вміщували три однотипні зразки ОХС. За

матеріальним балансом розраховували кількість вилученого Pd(II) у перерахунку на один зразок ОХС. Зіставлення цієї кількості з кількістю МДТ у зразку ОХС та з урахуванням того, що утворюється твердофазний комплекс з молярним співвідношенням Pd(II) до МДТ 1:2, зроблено висновок, що тільки ~45% МДТ від загальної кількості реагенту в індикаторній ПВХ матриці закомплексовують Pd(II). Ймовірно, це обумовлено утрудненням доступності йонів Pd(II) до функціонально-аналітичних груп МДТ, які беруть участь у комплексоутворенні і, перш за все, - з тої причини, що ПВХ матриця з іммобілізованим МДТ нанесена тільки на один бік ПЕТФ підкладки.

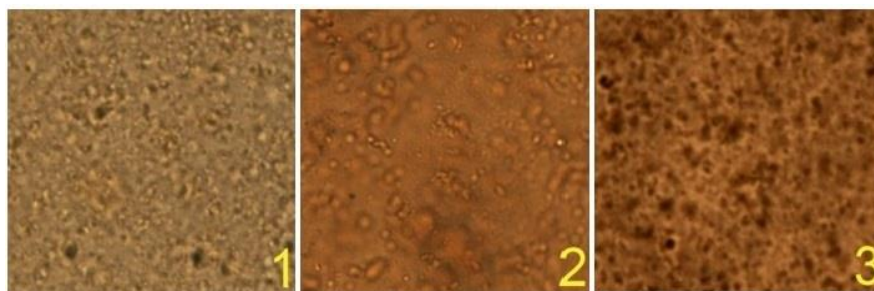
Після контакту з Pd(II) ОХС можливо легко очищувати від сорбату, використовуючи 0.05 М водний розчин етилендіаміну часом до 1 хв. Після ретельного промивання дистильованою водою та наступного кондиціювання ОХС практично повністю регенерує свої оптичні характеристики. Такі ОХС рекомендовано для 5-кратного використання для визначення Pd(II). Відтворюваність відгуку з використанням одного й того ж зразка ОХС досліджували у випадку розчинів Pd(II) з концентрацією 0.05 мкг/мл та 0.5 мкг/мл, при цьому величина відносного стандартного відхилення ( $RSD$ )



для п'яти повторюваних вимірювань склала 2.8 та 2.1 % відповідно.

**Мікроскопія.** На мікрофотографіях поверхні ОХС (Рис. 5-1) присутні дефекти у вигляді виступів, тріщин та кратерів різного розміру: від 2 мкм до 16 мкм. У ході контакту ОХС з розчином Pd(II) формування острівців комплексів Pd(II) з МДТ у ПВХ-матриці відбувається, ймовірно, перш за все на структурно-морфологічних дефектах поверх-

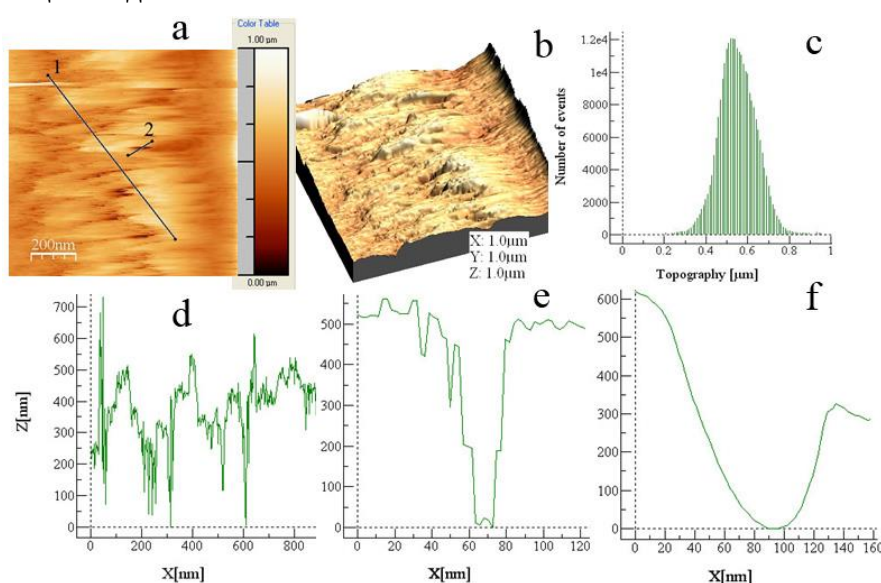
ні. На відміну від вихідного ОХС (Рис. 5-1), на зображенні поверхні, яка 5 хв контактувала з розчином Pd(II), добре видно сфероподібні частинки його комплексів із іммобілізованим МДТ, а також і їх агрегати (Рис. 5-2). Зі збільшенням часу контакту фаз до 15 хв збільшується концентрація комплексів Pd(II) у товщі індикаторного шару, що ілюструє характерне зображення поверхні (Рис. 5-3).



**Fig. 5. Photomicrographs of the OXC surface before (1) and after 5 min (2) and 15 min (3) of contact with Pd(II) in 2 M HCl, magnification mode of the OXC surface 100×/0.9; 1.2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  of palladium; sample volume 20 mL**  
**Рис. 5. Мікрофотографії поверхні ОХС до (1) та після 5 хв (2) та 15 хв (3) контакту з Pd(II) у 2 М НСl, отримані в режимі збільшення 100×/0.9; 1.2 мкг/мл Pd(II); об'єм проби 20 мл**

**АСМ-дослідження поверхні ОХС.** На АСМ-зображенні поверхні ОХС (центральна зона) видно темні та світлі області, що свідчить про зміну висоти поверхневого рельєфу (Рис. 6-а, b). Точнішу інформацію про отриманий рельєф дають профіль АСМ-зображення (Рис. 6-д, e) та статистичний аналіз розподілу висот (Рис. 6-с). Поверхня має розвинений рельєф, що може свідчити як про сорбційну здатність поверхні, так і про можливість нівелювання стеричних труднощів під час комплексо-

утворення частинок Pd(II) з іммобілізованим МДТ. Середньоарифметична шорсткість  $R_a$  становить 0.0717 мкм. Статистичний аналіз показав, що середня висота виступів над підкладкою дорівнює 559.3 нм, що дозволяє зробити оцінку ефективної товщини ПВХ-шару. Наявність сходів можна пояснити напливом шарів ПВХ-суміші в процесі отримання індикаторної оптичної плівки за технікою *spincoating*.



**Fig. 6. Study of the surface of the OCS by atomic force microscopy**  
**Рис. 6. Дослідження поверхні ОХС методом атомно-силової мікроскопії**

**Заважаючий вплив сторонніх іонів.** ОХС має високу селективність по відношенню до Pd(II). Великі надлишки ( $10^5$ -кратні вагові) лужних та лужно-земельних металів не заважають детектуванню Pd(II), оскільки вони не утворюють комплексів з МДТ. Даний реагент не реагує з більшістю іонів кольорових металів: Zn(II), Mn(II), Al(III), Fe(II, III), Al(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III,VI). Зіставлення диференціальних спектрів ОХС, які були в контакті з рядом іонів кольорових та благородних металів, дозволило оцінити їх вплив на аналітичний сигнал, що формується в індикаторній ПВХ матриці ОХС. Вивчено заважаючий вплив супутніх іонів на комплексоутворення Pd(II) з іммобілізованим МДТ у співставлених, 10- та 100-кратних надлишкових кількостях катіонів, з якими МДТ утворює досить стійкі комплекси, і до 1000-кратного – іонів кольорових металів, що не реагують з МДТ. Вплив різних іонів на твердофазно-спектрофотометричне визначення 0.1 мг/л Pd(II) у 20 мл проби з різними добавками сторонніх іонів, що викликають відносну похибку  $\leq \pm 5\%$  у вимірюванні аналітичного сигналу, представлено в табл. 1. Із результатів таблиці видно, що визначенню

Pd(II) за відсутності маскірантів заважають Au(III), Se(IV), Te(IV), Pt(II). Висока концентрація хлорид-іонів в умовах визначення перешкоджає утворенню комплексів іммобілізованого МДТ з Pt(IV), Ag(I) та Pb(II) з причини стійкості хлоридних комплексів даних іонів та їх інертності до лігандного обміну в координаційній сфері. Заважаючий вплив Pt(II) можливо усунути окисненням до Pt(IV). Іони міді утворюють з МДТ забарвлені комплекси, тим самим викликаючи зміну забарвлення індикаторного ПВХ шару ОХС, але не заважають сорбції Pd(II). Їх вплив повністю усувається промиванням ОХС в 0.5 М розчині трилону Б (ЕДТА).

**Аналітичне застосування.** За результатами проведених досліджень запропоновано твердофазний спектрофотометричний метод визначення Pd(II) з використанням розробленого ОХС. Правильність розроблених методик оцінювали за результатами визначення паладію в стандартному зразку та добавок його до проб питної та річкової води. Результати визначення паладію представлено в таблиці 2. Отримані результати свідчать про правильність та повторюваність запропонованої методики визначення Pd(II).

Table 1

**Effect of co-existing metal ions on the determination of Pd(II)**

Таблиця 1

<b>Вплив сторонніх іонів металів на визначення Pd(II)</b>	
Сторонні йони	Допустиме співвідношення ( $C_{\text{іон}} / C_{\text{Pd}}$ )
Zn(II), Mn(II), Al(III), Ni(II), Co(II), Fe(II,III), Cr(III,VI), Pb(II), Cd(II), Cu(II)	1000
Pt(IV), Sn(IV), Mo(VI), Bi(III), Ag(I), Sb(III)	100
Rh(III)	10
Au(III), Se(IV), Te(IV)	2
Pt(II)	0.5

Table 2

**Determination of Pd(II) in water by the "added/found" method ( $n = 5, P = 0.95$ )**

Таблиця 2

<b>Визначення Pd(II) у воді методом «додавлено/знайдено» (<math>n = 5, P = 0.95</math>)</b>			
Sample	Додавлено Pd(II)	Знайдено Pd(II)	
		$\bar{X} \pm \Delta$	RSD(%)
Питна вода з-під крану	50	50.01 $\pm$ 1.62	2.6
	80	79.97 $\pm$ 2.48	2.5
	100	100.06 $\pm$ 2.74	2.2
Вода р. Дніпро	0	not detected	-
	50	50.22 $\pm$ 1.87	3.0
	80	80.15 $\pm$ 2.79	2.8
	100	100.46 $\pm$ 3.12	2.5

Результати визначення паладію у виробничих об'єктах представлені в таблиці 3.

Видно, що вони цілком задовільні. Твердофазно-спектрофотометричний метод

за правильністю та відтворюваністю лише незначно поступається гравіметричному методу, який регламентований технічною

нормативною документацією для визначення Pd у гальванічних ваннах паладування та уловлювачах ванн паладування.

Table 3

The determination of palladium (%) in real objects ( $n = 10, P = 0.95$ )

Таблиця 3

Визначення паладію (%) в реальних об'єктах ( $n = 10, P = 0.95$ )		
Проба	Знайдено Pd запропонованим методом твердофазної спектрофотометрії $X \pm \Delta / RSD (\%)$	Знайдено Pd знайдено альтернативним методом $X \pm \Delta / RSD (\%)$
Платино-паладієвий сплав -ПлПд-10 (державний стандарт 13498-79): Pt - (90 $\pm$ 0.4); Fe - 0.03; Ir+Rh+Au - 0.15; Pd - (10 $\pm$ 0.1), RSD = 2.0 %	10.02 $\pm$ 0.17 / 2.4	-
Шлам стічних вод гальванічного виробництва паладію (%): Ag—4.7, Cu—0.3	4.6 $\pm$ 0.2 / 2.0	<sup>a</sup> 4.87 $\pm$ 0.60 / 2.0
Знайдено Pd: <sup>a</sup> гравіметричним аналізом з диметилглюксимом, $\Delta$ - довір'яльний інтервал методу для $n = 10$ та $P = 0.95$ .		

## Висновки

Основна перевага запропонованих методик визначення Pd у водних розчинах з використанням розробленого ОХС на основі іммобілізованого МДТ в ПВХ-матрицю – достатньо висока чутливість та селективність порівняно із звичайною спектрофотометрією. Аналітичні параметри та метрологічні характеристики запропонованих методик не поступаються відомим методикам з використанням оптичних сенсорів на прозорих підкладках для детектування Pd методом спектрофотометрії, а в ряді випадків перевершують їх за чутливістю та селективністю. Результати мікроскопічного дослідження поверхні ПВХ індикаторного шару ОХС наочно ілюструють утворення комплексів Pd з МДТ в залежності від часу контакту фаз. Водночас результати АСМ-дослідження підтверджують розвинений характер рельєфу ПВХ-матриці, що свідчить як про сорбційну здатність її поверхні, так і про можливість нівелювання стеричних труднощів під час комплексоутворення частинок Pd(II) з іммобілізованим МДТ.

Для виготовлення оптичної ПВХ мембрани вперше запропоновано використовувати як розчинник циклогексанон на заміну

тетрагідрофурану. Це значно покращило розчинність ПВХ для отримання гомогенної суміші з іонофором, а також призвело до кращої адгезії відповідної індикаторної плівки з ПЕТФ підкладкою.

Методики вигідно відрізняються простотою виконання та експресністю: тривалість аналізу, включаючи пробопідготовку, не більше 1 год (пробопідготовка твердих зразків), в той час як на диметилглюксиматний метод витрачається понад 5 год, а згідно з ISO 11490 – до доби), а в ході аналізу водних проб – від 20 до 30 хв, допускається як розведення, так і упарювання вихідної проби. Проілюстровано можливість напівкількісного визначення Pd(II) за забарвленням стандартних зразків ОХС для попереднього оцінювання вмісту Pd(II) у досліджуваній пробі.

Розроблений ОХС після використання легко регенерується для 5-кратного використання у ході визначення Pd(II). На разі дотримання умов зберігання вихідних ОХС, протягом від 6 місяців до 2-х років повторні вимірювання показали, що зміна оптичної густини за 430 нм на спектрі ОХС не перевищувала 4 %, що свідчить про достатню стійкість іммобілізованого МДТ.

## References

- [1] Nabieh, K.A., Mortada, W.I., Helmy, T.E., Kenawy, I.M.M., El-Reash, Y.G.A. (2021). Chemically modified rice husk as an effective adsorbent for removal of palladium ions, *Heliyon*. 7(1). e06062
- [2] Leopold, K., Maier, M., Weber, S., Schuster, M. (2008). Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environ. Pollut.* 156, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.005>
- [3] Bujdoš, M., Hagarová, I., Matúš, P., Čanecká, L., Kubová, J. (2012). Optimization of determination of platinum group elements in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acta Chim. Slov.* 59(1), 124–128.

- [4] Bahathiq, A.O.S., Babalghith, A.O., Amin, A.S., Askar, A.M. (2024). Fabrication of a novel palladium membrane sensor for its determination in environmental and biological samples. *Environ. Sci. Adv.*, 5, 776–788. <https://doi.org/10.1039/D4VA00056K>
- [5] Qazi, H.H., Abu Bakar bin Mohammad, A.B., Akram, M. (2012). Recent Progress in Optical Chemical Sensors. *Sensors*, 12(12), 16522–16556. <https://doi.org/10.3390/s121216522>
- [6] Levitsky, I.A. (2015). Porous Silicon Structures as Optical Gas Sensors. *Sensors*, 15(8), 19968–19991. <https://doi.org/10.3390/s150819968>
- [7] Aish, M., Alshehri, R.F., Amin, A.S. (2023). Construction of an optical sensor for copper determination in environmental, food, and biological samples based on the covalently immobilized 2-(2-benzothiazolylazo)-3-hydroxyphenol in agarose. *RSC Adv.*, 13, 24777–24788. <https://doi.org/10.1039/d3ra04249a>
- [8] Hassan, N., El-Bahy, S., Babalghith, A.O., Amin, A.S. (2025). Development of a high-performance optical sensor for sensitive detection of cobalt ions in pharmaceutical, food, biological, and environmental samples. *Spectrochim. Acta (A)*, 327, 125343. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125343>
- [9] El-Feky, H.H., Amin, A.S., Moustafa, E.M.I. (2022). Utilization of a plasticized PVC optical sensor for the selective and efficient detection of cobalt(II) in environmental samples. *RSC Adv.*, 12, 18431–18440. <https://doi.org/10.1039/d2ra03129a>
- [10] Hesham, H., El-Bahy, S.M., Hassan, A.M.E., Amin, A.S. (2023). Utility of a novel optical sensor design for ultra-trace detection of chromium colorimetrically in real environmental samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 103, 4031–4048. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1921759>
- [11] Shafiekhanian, H., Hagh'goob, Z., Bahara, S. (2019). Comparison of new optical sensor based on triazene ligand immobilized on PVC and triacetylcellulose membranes for Hg(II) ion. *Eurasian Chem. Commun.*, 1, 102–112. <https://doi.org/10.33945/SAMI/ECC.2019.1.9>
- [12] Tavallali, H., Ghanaat, M., Jahromi, P. (2009). A novel optode sensor for the determination of palladium(II) in water and a hydrogenation catalyst. *J. Serb. Chem. Soc.*, 74(3), 311–315. <https://doi.org/10.2298/JSC0903311T>
- [13] Pourreza, N., Rastegarzadeh S. (2004). Optical test strip for spectrophotometric determination of palladium based on 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine reagent. *Can. J. Anal. Sci. and Spectrosc.*, 49(5), 314–319.
- [14] Moersilah, S. D., Roto Roto, M. (2017). PAN-immobilized PVC-NPOE membrane for environmentally friendly sensing of Cd(II) ions. *Indones. J. Chem.*, 17(1), 1–6. <https://doi.org/10.22146/ijc.23544>
- [15] Amin, A.S., El-Bahy, S., El-Feky, H.H. (2022). Utility of 5-(2',4'-dimethylphenylazo)-6-hydroxy-pyrimidine-2,4-dione in PVC membrane for a novel green optical chemical sensor to detect zinc ion in environmental samples. *Anal. Biochem.*, 643, 114579. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2022.114579>
- [16] Alluhayb, A.H., Younis, A.M., Babalghith, A.O., Amin, A.S. (2025). Eco-friendly optical sensor membrane for nickel ion detection in water and food samples. *Results in Chem.*, 13, 102007. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.102007>
- [17] Alshehri, R.F., Hemdan, M., Babalghith, A.O., Amin, A.S., Darwish, E.R. (2024). An innovative approach in titanium determination based on incorporating 2-amino-4-(4-nitrophenyl) diazenyl)pyridine-3-ol in a PVC membrane. *RSC Adv.*, 14, 712–724. <https://doi.org/10.1039/D3RA06679G>
- [18] Firooz, A.R., Ensafi, A.A., Kazemifard, N., Khalifeh, R. (2013). Development of a highly sensitive and selective optical sensor for determination of ultra-trace amount of silver ions. *Sens. Actuators B: Chem.* 176, 598–604. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.045>
- [19] El-Feky, H.H., Askar, A.M., Amin, A.S. (2021). Quantification of silver in several samples using a new ionophore polymer membrane as an optical sensor. *RSC Adv.*, 11, 35300–35310. <https://doi.org/10.1039/d1ra06660a>
- [20] Hemdan, M., Ali, M.A., Amin, A.S. (2024). Eco-friendly optical sensor for precise detection of gold ions in diverse matrices through the integration of  $\beta$ -2-hydroxybenzyl-3-methoxy-2-hydroxyazastyrene in a PVC membrane. *Anal. Bioanal. Chem.*, 416(16), 3835–3846. <https://doi.org/10.1007/s00216-024-05324-7>
- [21] Chmilenko, F.A., Khudyakova, S.N. (2013). Sorption preconcentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) for visual test and densitometric determination. *J. Anal. Chem.*, 68(5), 409–416. <https://doi.org/10.1134/S1061934813050055>
- [22] Khudyakova, S.N., Vishnikin, A.B., Smityuk, N.M. (2018). A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor based on polyurethane foam impregnated with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone for on-site preconcentration and determination of palladium (II). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 98(13), 1253–1273. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1544634>
- [23] Arishkevich, A.M., Danilevskaya, A.I., Usatenko, Yu.I. (1965). Synthesis of dimercaptothiopyrone derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1(2), 151–152. <https://doi.org/10.1007/BF01046673>