

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-18-22

УДК (UDC) 543.432:546.831

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСОДЕРЖАНИЙ ЦИРКОНИЯ В ПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

© **Лидия Ягофаровна Гатиятуллина, Марат Дамирович Саяхов,  
Замзалия Газинуровна Латыпова**

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Россия; e-mail: GatiyatullinaLY@nknh.ru

*Статья поступила 23 мая 2017 г.*

При производстве линейных альфа-олефинов (ЛАО) с применением катализатора на основе карбоксилата циркония по технологии  $\alpha$ -SABLIN в целях аналитического контроля технологического процесса необходимо определять остаточные содержания циркония в растворителе при промыве оборудования, продуктах реакции и сточных водах, чистота которых жестко регламентирована. В статье рассмотрены особенности фотоколориметрического определения примесей циркония с разными комплексообразователями, чувствительность определения в присутствии железа, алюминия, никеля и хрома оценена путем сравнения значений «индекса чувствительности», предложенного Е. Сенделом, и «удельного поглощения» З. Марченко. Для определения циркония в продуктах производства ЛАО предложено использовать реакцию комплексообразования с арсеназо III в среде 9 – 10 М HCl. Образующееся окрашенное комплексное соединение имеет максимум светопоглощения на длине волны 670 нм. Диапазон определяемых содержаний от 0,100 до 100 мг/кг, определению не мешают  $10^3$ -кратные количества  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и 400-кратные количества  $Cr^{3+}$ . Для исключения мешающего влияния кислотности среды выбран метод добавок. На основании оценки метрологических характеристик разработанной методики показано, что она обеспечивает удовлетворительный уровень воспроизводимости и правильности результатов для аналитического контроля производства ЛАО.

**Ключевые слова:** цирконий; арсеназо III; линейные альфа-олефины; индекс чувствительности; удельное поглощение; фотоколориметрическое определение; метод добавок.

## PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM MICROCONTENT IN THE PRODUCTS OF LINEAR ALPHA-OLEFINS PRODUCTION

© **Lidiya Ya. Gatiyatullina, Marat D. Sayakhov, Zamzaliya G. Latypova**

PJSC “Nizhnekamskneftekhim”, Nizhnekamsk, Russia.

*Submitted May 23, 2017.*

Analytical control of the technological process of linear alpha-olefins (LAO) production using a zirconium carboxylate based catalyst according to  $\alpha$ -SABLIN technology calls for determination of the residual zirconium in the solvent when washing equipment, in the reaction products and wastewater, the purity of which is strictly regulated. Features of photocolometric determination of zirconium impurities with different complexing agents are considered and sensitivity of the determination with iron, aluminum, nickel and chromium present is estimated by comparing the values of the “sensitivity index” (by E. Sendel) and “specific absorption” (by Z. Marchenko). The reaction of complex formation with arsenazo III in 9 – 10 M HCl is used for determination of zirconium in the LAO production related products. The resulting colored complex exhibits the maximum light absorption at a wavelength of 670 nm. The measured content ranges from 0.100 to 100 mg/kg,  $10^3$ -fold amounts of  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and 400-fold amounts of  $Cr^{3+}$  do not interfere with the determination. The method of additives is used to eliminate the interfering effect of the acidity of the medium. It is shown that the developed technique provides a satisfactory level of the reproducibility and correctness of the results for analytical control of LAO production.

**Keywords:** zirconium; arsenazo III; linear alpha olefins; sensitivity index; specific absorption; photocolometric determination; addition method.

Линейные альфа-олефины (ЛАО) широко используют в химической промышленности: бутен и гексен — в качестве мономеров и сомономеров в процессах получения полимеров, октен, децен и более высокомолекулярные олефины — в качестве сырья при производстве детергентов, синтетических смазочных масел, пластификаторов, сополимеров, поверхностно-активных веществ, теплоносителей, высших жирных спиртов и карбоновых кислот, а также при получении компонентов различных композиций (мастик, герметиков, покрытий) [1 – 5].

Низкотемпературную олигомеризацию этилена в высшие ЛАО осуществляют с использованием металлокомплексных систем, включающих соединения переходного металла и алюмоорганические сокатализаторы [6].

Сопоставительная оценка активности и селективности различных катализаторов олигомеризации этилена указывает на то, что каталитическая система карбоксилат циркония — сесквиалюминийхлорид является одной из наиболее эффективных и характеризуется более высокой производительностью. Использование катализаторов этого типа позволяет улучшить энергетический баланс процесса [7].

Единственный промышленный процесс получения ЛАО с использованием каталитической системы на основе циркония осуществляют в соответствии с технологией  $\alpha$ -SABLIN: при олигомеризации этилена в ЛАО используют катализатор, состоящий из карбоксилата циркония и этилалюминийсесквйхлорида (ЭАХХ). Реакцию проводят в жидкой фазе, в качестве растворителя применяют толуол.

Компоненты катализатора чрезвычайно чувствительны к воздействию влаги, воздуха и кислорода, которые ингибируют процесс олигомеризации этилена в ЛАО и вызывают побочные реакции, тем самым снижая его технико-экономические показатели.

Продукты олигомеризации представляют собой смесь гомологов олефинов  $C_4 - C_{30}$  с четным числом углеродных атомов. Варьирование температуры, концентрации соли циркония и мольного соотношения  $Zr:Al$  в катализаторе позволяет регулировать фракционный состав продуктов олигомеризации в широких пределах, меняя соотношение выходов легких и тяжелых олефинов.

При производстве ЛАО с применением катализатора на основе карбоксилата циркония по технологии  $\alpha$ -SABLIN предъявляются жесткие требования к чистоте растворителя, продуктов и сточной воды. При этом используемые концентрации катализатора крайне невелики, для контроля технологического процесса требуется определение его компонентов с высокой точностью.

Определение остаточных концентраций циркония в растворителе при промыве оборудования, продуктах реакции и сточных водах является постоянной необходимостью для контроля технологического процесса. Изменение данных показателей указывает на проблемы в осуществлении процесса получения ЛАО: ухудшение качества получаемых продуктов и сточной воды, расход катализатора, коррозия оборудования.

Определение остаточной концентрации циркония в перечисленных сложных по составу объектах на уровне 0,1 – 25 мг/кг в присутствии сравнимых количеств примесей железа, алюминия, никеля, хрома является сложной аналитической задачей. Присутствие мешающих элементов приводит к значительному снижению точности и чувствительности определения микросодержаний циркония для многих физико-химических методов анализа [8].

Планом аналитического контроля лицензиара процесса — немецкой компании Линде — предусмотрен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой по DIN EN ISO 11885 [9]. Метод отличается высокой чувствительностью, селективностью, информативностью и экспрессностью, однако его практическое использование в аналитическом контроле ограничено по экономическим и эксплуатационным соображениям — из-за дороговизны прибора и необходимости подготовки квалифицированного персонала.

В связи с этим возникла необходимость разработки высокоизбирательной, чувствительной и доступной методики определения циркония для аналитического контроля процесса производства ЛАО. Для этого целесообразно использовать метод фотоколориметрии, при этом для достижения высокой чувствительности и избирательности определения и получения воспроизводимых и правильных результатов анализа наиболее важное значение имеют специфичность выбранного реагента и условия фотометрического определения [10, 11].

Известно множество фотоколориметрических методов определения циркония с различными реагентами [10, 12 – 15].

Сравнительную оценку чувствительности фотометрических реакций провели на основании предложенного Е. Сенделом «индекса чувствительности» ( $\varphi$ ) [12] и «удельного поглощения» ( $a$ ) З. Марченко [10].

Типичные значения  $a$  для цветных реакций, используемых в неорганическом анализе, составляют 0,1 – 1,0  $см^2/мкг$ , а значение  $\varphi$  для наиболее чувствительных цветных реакций колеблется от 0,01 до 0,001  $мкг/см^2$ .

**Таблица 1.** Основные реагенты и условия фотоколориметрического определения циркония, значения индекса чувствительности и удельного поглощения

Реагент	Растворитель	Среда	Индекс чувствительности $\Phi$ , мкг Zr/см <sup>2</sup> ( $\lambda$ , нм)	$\lambda_{\max}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ , л/(моль · см)	Удельное поглощение $\alpha$ , см <sup>2</sup> /мкг
Ализарин красный С	Вода	0,1 – 0,2 М HCl; HNO <sub>3</sub>	≈0,013 (520)	520	7	0,08
Кверцетин	30 %-ный раствор этанола	0,5 М HCl	0,004 (440)	440	31,4	—
Ксиленоловый оранжевый	Вода	0,5 – 0,8 М HCl; 0,8 М HClO <sub>4</sub>	0,004 (535)	535	35	0,38
Арсеназо III	Вода	9 – 10 М HCl	0,0007 (665)	665	~120	1,30
Арсеназо I	Вода	pH 1,6	0,007 (575)	600	9,7	—
8-Оксихинолин	Хлороформ		0,0064 (385)	386	14	—
Пирокатехиновый фиолетовый	Вода	pH 5,0 – 5,4	0,0028 (650)	620	~25	0,27

**Таблица 2.** Зависимость оптической плотности растворов с различной концентрацией HCl от содержания циркония

$C(\text{Zr})$ , мг	$C(\text{HCl})$ , моль/дм <sup>3</sup>		
	9	9,4	10
0,0005	0,058	0,064	0,071
0,0010	0,115	0,126	0,139
0,0020	0,238	0,258	0,280
0,0030	0,358	0,391	0,425
0,0040	0,475	0,520	0,559
0,0050	0,590	0,643	0,695
$K = \sum_{i=1}^n D_i C_i / \sum_{i=1}^n D_i^2$	0,00844	0,00774	0,00716

В табл. 1 приведены реагенты, используемые для определения не более 0,1 мг/кг циркония, условия анализа, а также значения удельного поглощения и индекса чувствительности [16, 17].

Из табл. 1 видно, что индекс чувствительности снижается в ряду: ализариновый красный С > арсеназо I > 8-оксихинолин > ксиленоловый оранжевый > кверцетин > пирокатехиновый фиолетовый > арсеназо III.

В то же время 8-оксихинолин, ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый образуют комплексы со многими металлами, что не обеспечивает избирательность определения. Комплексообразование неодима с арсеназо I в нейтральной среде ранее изучено в работе [18]. Однако комплексообразование циркония наблюдается при повышении кислотности до pH = 1,6, и при  $\lambda_{\max} = 575$  нм индекс чувствительности соединения равен 0,007. Таким образом, оптической плотности 0,1 соответствует концентрация циркония 0,7 мг/кг, что не достаточно для контроля продуктов производства линейных олефинов.

Представляет интерес применение арсеназо III для фотометрического определения циркония [19, 20]. Из табл. 1 следует, что комплексное соединение циркония с арсеназо III характеризуется минимальным значением индекса чувствительности и максимальным значением удельного поглощения.

Условия анализа выбирали с учетом экспериментальных данных по влиянию кислотности среды, концентрации сопутствующих элементов и стабильности образовавшегося комплекса на определение циркония.

Используемые реактивы имели квалификацию хч или чда и не подвергались дополнительной очистке. В работе использовали растворы соляной кислоты с концентрацией 2,0; 6,0; 8,0; 9,0; 9,4; 10 моль/дм<sup>3</sup>, 0,05 %-ный раствор арсеназо III. Раствор желатина (1,0 %) готовили путем растворения навески желатина при нагревании на водяной бане, растворы циркония с концентрацией 0,05 и 0,001 мг/см<sup>3</sup> в 2 М HCl получали разбавлением ГСО 8858–2007.

Использовали фотометр фотоэлектрический КФК-3-01, кюветы с длиной оптического пути 50 мм. Измерения проводили при  $\lambda = 670$  нм.

Сначала изучили зависимость оптической плотности комплексного соединения циркония с арсеназо III от концентрации соляной кислоты в интервале 6 – 10 моль/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что наиболее благоприятная область концентрации соляной кислоты для образования светопоглощающего соединения составляет 9 – 10 моль/дм<sup>3</sup>, однако в этом интервале не наблюдается стабильность в значениях оптической плотности.

В связи с этим изучена зависимость оптической плотности комплекса циркония с арсеназо III от содержания циркония в диапазоне от 0,0005 до 0,0050 мг в среде 9 – 10 М соляной кислоты (табл. 2). Для стабилизации образовавшегося

гося комплексного соединения в реакционную среду добавляли раствор желатина.

Из табл. 2 следует, что в описанных условиях наблюдается прямолинейная зависимость. В то же время разброс в значениях градуировочных коэффициентов в зависимости от концентрации соляной кислоты достигает до 16,6 % относительно среднего арифметического.

Для устранения мешающего влияния кислотности среды нами выбран метод добавок [21], который позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого раствора и раствора с добавкой.

Экспериментально установлены допустимые содержания сопутствующих элементов в фотометрируемом растворе для выбранных условий измерения: для железа, никеля, алюминия — до 0,5 мг, хрома — до 0,2 мг. Расчетное значение предела обнаружения циркония составило 0,07 – 0,1 мг/кг.

*Ход анализа сточной воды.* В две конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят пипеткой равные объемы исследуемой пробы с содержанием циркония 0,0005 – 0,0025 мг, добавляют (5- $V_{пр}$ ) см<sup>3</sup> дистиллированной воды и по 20 см<sup>3</sup> 9 – 10 М HCl, помещают колбы на электроплитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Содержимое колб охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, ополаскивая 9 – 10 М раствором HCl и сливая промывные растворы в колбы. В одну из колб вносят с помощью пипетки такое количество стандартного раствора циркония с концентрацией 0,001 мг/см<sup>3</sup>, чтобы оптическая плотность фотометрируемого раствора в 1,5 – 2 раза превышала оптическую плотность раствора без добавки.

Затем в колбы добавляют пипеткой по 3 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора желатина, перемешивают и вносят по 2 см<sup>3</sup> 0,05 %-ного раствора арсената III. Объем растворов доводят до метки соляной кислотой, перемешивают и сразу измеряют оптическую плотность на длине волны  $\lambda = 670$  нм в кювете с толщиной поглощающего слоя жидкости 50 мм по отношению к контрольному опыту.

**Таблица 3.** Метрологические характеристики методики фотоколориметрического определения циркония ( $k = 2$ ;  $P = 0,95$ )

Объект анализа	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	$\delta$ , %	$\pm U$ , мг/кг
Сточные воды	0,100 – 100	4,7	0,07 $\bar{x}$
Углеводороды	0,100 – 5,00	6,2	0,09 $\bar{x}$
	5,0 – 100	3,7	0,06 $\bar{x}$

*Ход анализа углеводов.* В две конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят пипеткой равные объемы исследуемой пробы с содержанием циркония 0,0005 – 0,0025 мг, добавляют (5- $V_{пр}$ ) см<sup>3</sup> дистиллированной воды и по 20 см<sup>3</sup> 9 – 10 М HCl. Колбы помещают на предварительно нагретую песочную баню и кипятят до исчезновения капелек углеводорода с поверхности жидкости, не допуская бурного кипения, периодически перемешивая легким встряхиванием.

Растворы охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, ополаскивая 9 – 10 М раствором HCl и сливая промывные растворы в колбы. В одну из колб вносят с помощью пипетки добавку стандартного раствора, содержащего 0,001 мг/см<sup>3</sup> циркония.

В колбы добавляют пипеткой по 3 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора желатина и перемешивают, затем вносят по 2 см<sup>3</sup> 0,05 %-ного раствора арсената III, перемешивают и доводят объем растворов до метки соляной кислотой. Измеряют оптическую плотность на длине волны  $\lambda = 670$  нм в кювете с толщиной поглощающего слоя жидкости 50 мм по отношению к контрольному опыту.

В табл. 3 приведены оцененные значения показателя прецизионности ( $\delta$ ) и границы расширенной неопределенности ( $\pm U$ ) при коэффициенте охвата  $k = 2$  и доверительной вероятности  $P = 0,95$  [22].

Правильность результатов определения циркония подтверждена методом «введено – найдено» при анализе модельных растворов различного состава (табл. 4). В табл. 4 также приведены результаты анализа производственных проб на основе толуола и воды.

**Таблица 4.** Результаты анализа модельных растворов методом «введено – найдено» и производственных проб ( $n = 2$ ;  $P = 0,95$ )

Объект анализа	Содержание циркония, мг/кг	
	Введено	Найдено
Раствор нитрата циркония в воде	0,20	0,210 $\pm$ 0,014
Раствор карбоксилата циркония в толуоле	5,00	4,83 $\pm$ 0,35
Проба № 1 на основе воды	0,15	0,140 $\pm$ 0,014
Проба № 2 на основе толуола	30,0	30,2 $\pm$ 1,8
Проба № 3 на основе толуола	—	1,48 $\pm$ 0,10
Проба № 4 на основе толуола и ЛАО	—	1,10 $\pm$ 0,10
	—	66,0 $\pm$ 4,0
	—	11,0 $\pm$ 0,7

Таким образом, разработана методика спектрофотометрического определения микросодержаний циркония с арсеназо III в продуктах производства ЛАО, которая характеризуется доступностью, высокой чувствительностью и избирательностью.

Проведение реакции с арсеназо III в сильнокислой среде (9 – 10 М HCl) позволяет повысить чувствительность метода, а использование метода добавок обеспечивает точность результатов анализа. Диапазон определяемых содержаний циркония — от 0,100 до 100 мг/кг, определению не мешают  $10^3$ -кратные количества  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и 400-кратные количества  $Cr^{3+}$ .

Методика может быть использована для определения остаточных концентраций циркония в сточных водах и продуктах реакции при аналитическом контроле производства линейных альфа-олефинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технические условия (ТУ) 2411-176-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов  $C_6$  «Гексен-1». — Нижнекамск, 2014.
2. ТУ 2411-177-05766801–2015. Бутен-1. — Нижнекамск, 2015.
3. ТУ 2411-178-05766801–2015. Фракция альфа-олефинов  $C_8$  «Октен-1». — Нижнекамск, 2015.
4. ТУ 2411-179-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов  $C_{10}$  «Децен-1». — Нижнекамск, 2014.
5. ТУ 2411-180-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов  $C_{12} - C_{14}$ . — Нижнекамск, 2014.
6. **Брыляков К. П.** Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов / *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 279.
7. А. с. 1042701. Катализаторы для олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины. Опубл. 23.09.1983.
8. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. — М.: Высшая школа, 2000. С. 351.
9. DIN EN ISO 11885–1998. Определение 33 элементов в воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.
10. **Марченко З.** Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 501 с.
11. **Бабко А. К., Пятницкий И. В.** Количественный анализ. — М.: Высшая школа, 1968. — 494 с.
12. **Сендел Е.** Колориметрические методы определения следов металлов. — М.: Мир, 1964. — 899 с.
13. **Бабко А. К., Пилипенко А. Т.** Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия, 1968. — 386 с.
14. **Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.** Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. С. 297.
15. **Гусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.** Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. — М.: Химия, 1966. С. 410.
16. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. III. — СПб.: НПО «Профессионал», НПО «Мир и Семья», 2004. С. 689.
17. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. II. — СПб.: НПО «Мир и Семья», 2003. С. 797.
18. **Гатиятуллина Л. Я., Бореико Н. П., Ахметова Т. И.** Фотоколориметрическое определение неодима в каучуках и сточной воде / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 4. С. 13 – 16.
19. **Саввин С. Б.** Органические реагенты группы арсеназо III. — М.: Атомиздат, 1971. С. 352.
20. **Басаргин Н. Н., Оскотская Э. Р., Симаков П. Е., Розовский Ю. Г.** Концентрирование и спектрофотометрическое определение циркония (IV) при анализе горных пород с применением хелатообразующего сорбента / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 10. С. 14 – 16.
21. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Методы химического анализа. — М.: Высшая школа, 2002. С. 490.
22. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — М., 2002. — 23 с.

## REFERENCES

1. Technical Specifications (TS) 2411-176-05766801–2014. Fraction of alpha olefins  $C_6$  "Hexene-1". — Nizhnekamsk, 2014 [in Russian].
2. TS 2411-177-05766801–2015. Butene-1. — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
3. TS 2411-178-05766801–2015. Fraction of alpha olefins  $C_8$  "Octene-1". — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
4. TS 2411-179-05766801–2014. Fraction of alpha olefins  $C_{10}$  "Decene-1". — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
5. TS 2411-180-05766801–2014. Fraction of alpha olefins  $C_{12} - C_{14}$ . Nizhnekamsk, 2014 [in Russian].
6. **Bryliakov K. P.** Post-metallocene catalysts for olefin polymerization / *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76. N 3. P. 253 – 277.
7. USSR Inventor's Certificate 1042701. Catalyst for oligomerization of ethylene to alpha olefins [in Russian].
8. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. General questions. Separation methods. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. P. 351 [in Russian].
9. DIN EN ISO 11885–1998. Water Quality. Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.
10. Marchenko Z. Photometric determination of elements. — Moscow: Mir, 1971. — 501 p. [in Russian].
11. **Babko A. K., Pyatnitsii I. V.** Quantitative analysis. — Moscow: Vysshaya shkola, 1968. — 494 p. [in Russian].
12. **Sendel E.** Colorimetric methods for determination of traces of metals. — Moscow: Mir, 1964. — 899 p. [in Russian].
13. **Babko A. K., Pilipenko A. T.** General information and apparatus. Moscow: Khimiya, 1968. — 386 p. [in Russian].
14. **Umland F., Janssen A., Thierig D., Wunsch G.** Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern. — Frankfurt am Main, 1971.
15. **Gusev A. I., Tipcova V. G., Ivanov V. M.** A practical guide to analytical chemistry of rare elements. — Moscow: Khimiya, 1966. P. 410 [in Russian].
16. New Handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part III. — St. Petersburg: NPO "Professional", NPO "Mir i Sem'ya", 2004. P. 689 [in Russian].
17. New Handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part II. — St. Petersburg: NPO "Professional", NPO "Mir i Sem'ya", 2003. P. 797 [in Russian].
18. **Gatiyatullina L. Ya., Borejko N. P., Ahmetova T. I.** Photocolorimetric determination of neodymium in rubber and waste water / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 4. P. 13 – 16 [in Russian].
19. **Savvin S. B.** Organic reagents of arsenazo III group. — Moscow: Atomizdat, 1971. P. 352 [in Russian].
20. **Basargin N. N., Oskotskaya E. R., Simakov P. E., Rozovskii Yu. G.** Concentrating and Spectrophotometric Determination of Zr (IV) in rock analysis using chelating sorbent / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 10. P. 14 – 16 [in Russian].
21. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. Methods of chemical analysis. — Moscow: Vysshaya shkola, 2002. P. 490 [in Russian].
22. GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. — M., 2002. — 23 p. [in Russian].