

УДК 543.552+546.98

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II) ЗА ЗНИЖЕННЯМ КАТОДНОГО ПІКА 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ

П. Ридчук<sup>1\*</sup>, О. Лабик<sup>2</sup>, Л. Олексів<sup>1</sup>, О. Тимошук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,  
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна  
e-mail: peter\_rydchuk@yahoo.com

Як органічний реагент для вольтамперометричного визначення Pd(II) запропоновано 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он. Досліджено залежність вольтамперних характеристик катодних піків 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону від кислотності середовища, зокрема за наявності іонів Pd(II). З'ясовано, що взаємодія Pd(II) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном, яка проявляється у зниженні катодних піків органічного реагенту, простежується у всьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища: від Н 1,0 до рН 10,0. Підібрано оптимальні умови та розроблено чутливі методики вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка оксимної групи на фоні ацетатного буферного розчину при рН 6,0 ( $C_{min} = 7,2 \cdot 10^{-7}$  М), а також на фоні NaCl при рН 2,0 ( $C_{min} = 1,1 \cdot 10^{-6}$  М). Досліджено селективність останньої методики визначення Pd(II) щодо іонів супутніх металів, а також підтверджено її правильність під час аналізу модельних розчинів способом “уведено-знайдено” та проведено успішну апробацію під час аналізу сплавів Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Ga та Yb<sub>40</sub>Pd<sub>38</sub>Sn<sub>22</sub>.

*Ключові слова:* паладій, вольтамперометричне визначення, азолідон, оксим.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.165>

### 1. Вступ

Полярографічне визначення Pd(II) можливе за умови переведення його в міцні комплекси, оскільки аква-гідроксо-галогенідні комплекси Pd(II) відновлюються за додатних потенціалів й під час використання р.к.е. їх катодні піки на полярограмах не простежуються. Найбільш широко у полярографії паладію застосовують різного типу аміно-похідні та оксими [1–2], значно рідше – азобарвники [3], які завдяки інтенсивному забарвленню широко застосовують у спектрофотометрії платиноїдів. Як альтернативні р.к.е. електродні матеріали використовують різноманітні електроди, модифіковані бісмутом [4–8]. У всіх описаних методиках аналітичною формою слугує Pd(II) диметилглюксимат (Pd(HDm)<sub>2</sub>), а відмінними є різновиди вольтамперометрії та матеріал робочого електрода. Наприклад, у праці [4] запропоновано вольтамперометричне визначення Pd(II) на бісмутовому електроді методами диференційної імпульсної вольтамперометрії, зокрема з попереднім адсорбційним концентруванням.

Автори [5–6] запропонували використовувати друковані графітові електроди, модифіковані порошками бісмуту та стибію методом диференційної імпульсної вольтамперометрії, а в працях [7–8] розроблено методики визначення кількох платиноїдів після адсорбційного концентрування їх диметилглюксиматів на друкованих графітових електродах, модифікованих бісмутовим порошком. Усі описані методики застосовували для визначення Pd(II) у річкових та морській водах. Варто зауважити, що зазначена висока чутливість визначення в описаних методиках забезпечується лише використаним різновидом вольтамперометрії, а не матеріалом електрода. З наведених вольтамперограм бачимо, що значення потенціалів піків залежать від концентрації Pd(II) в розчині і можуть зміщуватись у різні сторони, не до кінця зрозумілим залишається спосіб вимірювання аналітичного сигналу, адже струм фону зростає разом зі струмом піка, в деяких випадках висоту піка взагалі неможливо виміряти через накладання значного фонового струму, зумовленого матеріалом електрода. Доказом вирішальної ролі різновиду вольтамперометрії є праця [9], в якій показано можливість адсорбційно-вольтамперометричного визначення Pd(II) у вигляді Pd(HDm)<sub>2</sub> на р.к.е., причому автори зробили припущення, що простежуваний пік відповідає каталітичним струмам водню. Крім адсорбційного концентрування, у сучасних різновидах вольтамперометрії Pd(HDm)<sub>2</sub> запропоновано визначати методом інверсійної вольтамперометрії з попереднім екстракційним концентруванням [10], проте поєднання складної процедури концентрування не дає значних переваг перед описаними методиками з модифікованими електродами.

Азолідони та їх заміщені похідні є перспективними лікарськими засобами, а також аналітичними реагентами, оскільки містять функціональні групи з донорними атомами O, S, N [11]. Виявлення антимікробної активності та протипухлинної дії [12–13] та протиракової активності [14–16] деяких представників азолідонів спонукає вчених розробляти нові підходи для синтезу цього класу речовин [12–17]. Виявлення та дослідження взаємодії заміщених азолідонів та 1,3-тіазолів з іонами металів дало змогу розробити чутливі та вибіркові спектрофотометричні методики визначення Co(II) [18], Ni(II) [19], Cu(II) [20–22], Zn(II), Cd(II) [22], Hg(II) [23], Ru(IV) [24], Rh(III) [25], Pd(II) [26–31], Ir(IV) [31–32] та Pt(IV) [33]. Вольтамперометричні методики визначення Ru(IV) [34] та Rh(III) [35] дають змогу селективно визначати ці метали на рівні нанограмових кількостей, що засвідчує перспективність використання 5-гідроксиміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО) як органічного аналітичного реагенту й у вольтамперометричному аналізі.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій установці з трикутною формою накладання напруги поляризації MTech OVA-410, виготовленій на кафедрі аналітичної хімії ЛНУ ім. І.Франка [36]. У роботі використовували триелектродну комірку: індикаторний електрод – ртутний крапельний електрод (р.к.е.); електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.); допоміжний електрод – платиновий. Дослідження проводили за швидкості накладання напруги поляризації 0,6–2,5 В/с. Вольтамперограми одержували за кімнатної температури (~20 °С). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 10 хв.

Потенціометричне титрування розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) проводили за допомогою іонміра EB-74 в режимі потенціометра з використанням платиного та аргентум-хлоридного електродів.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150.М з використанням комбінованого скляного електрода. Потрібне значення рН з точністю  $\pm 0,05$  створювали, додаючи розчини HCl та NaOH (рН 1,0–3,0; фоновий електроліт – NaCl); CH<sub>3</sub>COOH та NaOH (рН 3,5–7,0; фоновий електроліт CH<sub>3</sub>COONa); NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O та HCl (рН 7,0–10,0; фоновий електроліт NH<sub>4</sub>Cl), залежно від завдання експерименту.

Вимірювання світлопоглинання проводили на спектрофотометрі ULAB 108 UV в кварцових кюветах з  $l = 1,0$  см.

Для спікання металічних Rh, Ir та Ru з BaO<sub>2</sub> користувалися муфельною піччю марки СНОЛ-1.6.2.008/-М1. Нагрівання розчинів проводили на водяній бані з електронагрівом БВЛ 2П.

Для проведення вольтамперометричних досліджень у роботі використовували хлоридні розчини Pd(II), які приготували з точної наважки металічного паладію ( $\omega = 99,99\%$ ) згідно з [37]. Одержані кристали H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> розчинили в 25 мл концентрованої хлоридної кислоти та кількісно перенесли в мірну колбу ємністю 100 мл. Концентрація HCl в приготованому таким способом розчині Pd(II) дорівнювала 3 М.

Під час дослідження селективності вольтамперометричного визначення Pd(II) щодо іонів супутніх металів використовували хлоридні розчини Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), які готували з відповідних металів (чистота 99,99 %) шляхом спікання точної наважки з п'ятикратним надлишком BaO<sub>2</sub>. Розчин Os(IV) готували розчиненням OsO<sub>4</sub> в концентрованій HCl згідно з [38]. Розчин Pt(IV) готували згідно з [37]. Точну концентрацію Rh(III) в приготованому розчині визначали згідно з [39]. Точні концентрації Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) в приготованих розчинах визначали згідно з [40–41]. Після цього проведено ідентифікацію форм існування металів платинової групи в приготованих розчинах порівнянням електронних спектрів поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [1, 2, 42]. Для приготування робочих розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Pt(IV) та Pd(II) менших концентрацій точну аліквоту розчину розводили в 3 М HCl.

Розчини іонів супутніх металів (Ca(II), Ba(II), Al(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)) готували шляхом розчинення точної наважки солі відповідного металу кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” в 1 М хлоридній кислоті.

Фонові електроліти (NaCl, CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>Cl) готували розчиненням точної наважки відповідної солі кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” у дистильованій воді.

Вихідний розчин ГТО з концентрацією  $5,0 \cdot 10^{-3}$  М, готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі (96 %). Робочі розчини ГТО готували розведенням аліквоти вихідного розчину в етиловому спирті.

*Методика вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону:* у хімічну склянку ємністю 40 мл вводять аліквоту розчину, що містить 1,3–52 мкг Pd(II), додають 0,50 мл  $5,0 \cdot 10^{-3}$  М розчину 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГТО), 2 мл 4 М NaCl та дистильовану воду до ~20 мл. За допомогою 1 М розчинів HCl та NaOH визначають рН 2,0. Після чого розчин поміщають у мірну колбу ємністю 25,0 мл та доводять до позначки дистиллятом. Одержаний розчин переносять у полярографічну комірку та барботують очищеним аргеном упродовж 10 хв. Після

цього одержують вольтамперограму в діапазоні потенціалів  $-0,20$ –  $-1,00$  В за швидкості розгортки потенціалу  $1,0$  В/с та вимірюють висоту катодного піка за потенціалу  $-0,531$  В. Величину аналітичного сигналу (зниження висоти піка оксиму) вимірюють відносно розчину самого органічного реагенту, приготованого згідно з вищенаведеним описом, але без додавання паладію(II). Концентрацію Pd(II) в розчині визначають способом добавок чи градуувального графіка.

*Методика переведення в розчин інтерметалідів:* точну наважку трикомпонентного сплаву поміщають у термостійку хімічну склянку ємністю  $150$  мл, після цього в склянку вводять  $20$  мл суміші концентрованих хлоридної та нітратної кислот (3:1). Розчинення сплавів проводять за нагрівання на піщаній бані, накривши хімічну склянку годинниковим склом. Одержаний розчин випарюють до вологих солей та переводять Pd(II) в хлоридну форму, продовжуючи нагрівання на піщаній бані та додаючи по  $3$  мл концентрованої HCl, доки не припинеться виділення оксидів нітрогену. Після цього вміст склянки розчиняють у  $25$  мл концентрованої HCl, кількісно переносять у мірну колбу ємністю  $100,0$  мл та доводять до позначки дистильованою водою. Концентрація HCl в одержаному таким способом досліджуваному розчині Pd(II)  $\geq 3$  М, що забезпечує відсутність небажаних гідролітичних перетворень.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

У роботі досліджували можливість вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО, рис. 1). ГІТО є перспективним спектрофотометричним реагентом для визначення паладію(II) [26–28], останнє зумовило провести відповідні вольтамперометричні дослідження з метою розробки вольтамперометричної методики.

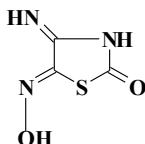


Рис. 1. Структурна формула 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО)  
Fig. 1. Structural formula of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one (HITO)

Цей органічний реагент синтезований та очищений від домішок співробітниками кафедри органічної хімії ЛНУ ім. І. Франка. Оскільки електрохімічне відновлення Pd(II) на р.к.е. не спричиняє виникнення піків каталітичних струмів водню, то, здебільшого, паладій визначають за піком відновлення комплексних сполук. Дослідження залежності вольтамперних характеристик розчинів Pd(II) за наявності ГІТО від кислотності середовища показали, що комплекс Pd(II) з ГІТО не характеризується високою стійкістю, оскільки пік відновлення оксимної групи ГІТО з комплексу зміщений лише на  $50$  мВ у катодну область потенціалів (рис. 2, а). Така різниця є недостатньою для того, щоб на вольтамперограмі пік ГІТО та комплексу простежувались роздільно та чітко. У разі значного концентраційного надлишку ГІТО його катодний пік може повністю перекривати пік відновлення комплексу з Pd(II). Тому зручніше як аналітичний сигнал для розроблення вольтамперометричної методики визначення Pd(II) використовувати зниження піка ГІТО. Варто зауважити, що використання такого аналітичного ефекту дає змогу отримати достатньо чутливі

та селективні методики вольтамперометричного визначення паладію з використанням оксимних похідних [43–44]. Під час дослідження залежності вольтамперних характеристик катодних піків у розчинах ГІТО за наявності Pd(II) визначено, що в інтервалі рН 1,0–3,0 на фоні натрій хлориду зниження катодного піка ГІТО максимально простежується за рН 3,0 (рис. 2, *a*). Причому зменшення кислотності середовища спричиняє менший ефект зниження катодного піка ГІТО за наявності в розчині іонів Pd(II). Така залежність зумовлена тим, що в надто кислому середовищі частка утвореного комплексу Pd(II) з ГІТО є меншою. На фоні ацетатного буфера, в інтервалі рН 4,0–6,0, також проявляється вплив іонів гідрогену на дисоціацію оксимної групи ГІТО, тому максимально ефект зниження катодного піка простежується за рН 6,0 (рис. 2, *б*). Зменшення катодного піка ГІТО пов'язане з утворенням комплексної сполуки, яка, на відміну від комплексів з іншими оксимними похідними, дослідженими нашою науковою групою [43–44], є розчинною у воді.

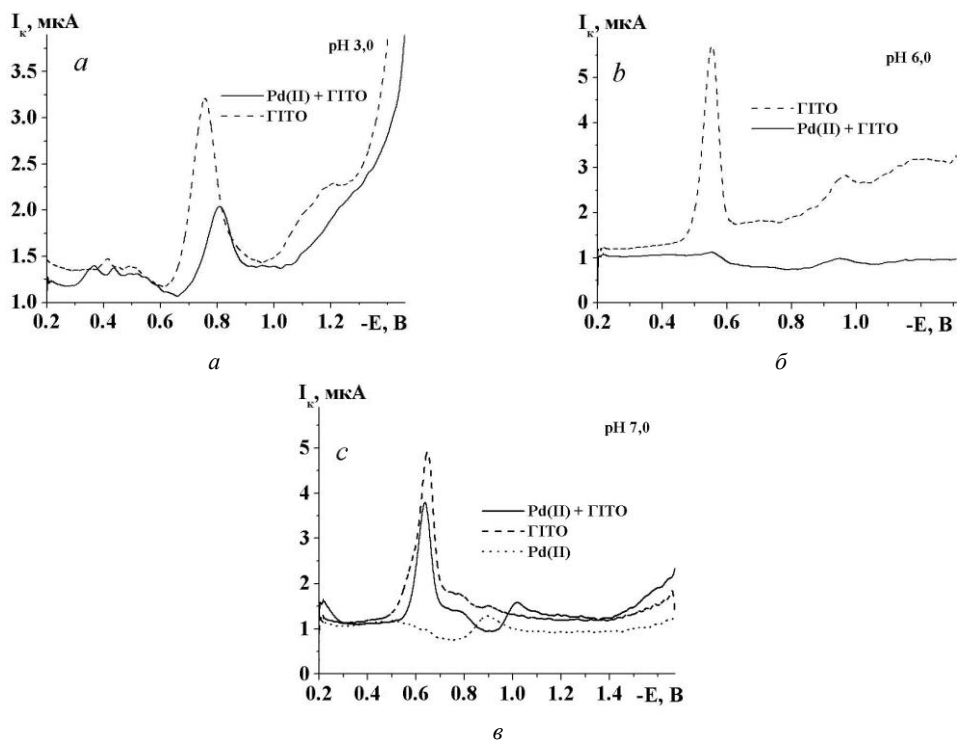


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів ГІТО за відсутності та наявності Pd(II) та Pd(II) за різного значення рН та фонових електролітів: *a* – фон NaCl; *б* – фон CH<sub>3</sub>COONa; *в* – фон NH<sub>4</sub>Cl (C<sub>Pd(II)</sub> = 2,0 · 10<sup>-5</sup> М, C<sub>ГІТО</sub> = 2,0 · 10<sup>-5</sup> М, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с)

Fig. 2. Voltammograms of HITO solutions at the absence and at the presence of Pd(II) and Pd(II) at different pH and background electrolytes: *a* – background of NaCl; *b* – CH<sub>3</sub>COONa; *c* – NH<sub>4</sub>Cl (C<sub>Pd(II)</sub> = 2,0 · 10<sup>-5</sup> М, C<sub>ГІТО</sub> = 2,0 · 10<sup>-5</sup> М, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с)

Про наявність комплексоутворення, як уже згадувалось, свідчить зміщення катодного піка оксимної групи ГІТО в область від'ємних потенціалів за наявності в розчині іонів Pd(II). Найбільш чітко таке зміщення простежується на фоні аміачного буферного розчину (рис. 2, *в*). Причому пік відновлення комплексу простежується на вольтамперограмі за потенціалу  $-1,019$  В, тобто катодніше від піків Pd(II) ( $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,892$  В) та ГІТО ( $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,647$  В).

Отже, визначено, що максимальне зниження піка оксимної групи ГІТО простежується за рН 6,0 на фоні ацетатного буфера (рис. 3, *а*).

Як аналітичний сигнал для розроблення вольтамперометричної методики також розглядали зниження катодного піка іміногрупи. Максимально зниження піка відновлення іміногрупи простежується також на фоні ацетатного буфера, але за рН 4,0 (рис. 3, *б*). Проте, зважаючи на високу здатність іміногрупи до гідролізу та на менше значення аналітичного сигналу, використання цього ефекту в аналітичних цілях не має переваги над зниженням піка оксимної групи ГІТО. Натомість методику вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ГІТО найбільш доцільно розробляти на основі ефекту зниження піка оксимної групи ГІТО за рН 6,0, оскільки за цих умов зниження піка оксимної групи ГІТО за наявності Pd(II) є максимальним.

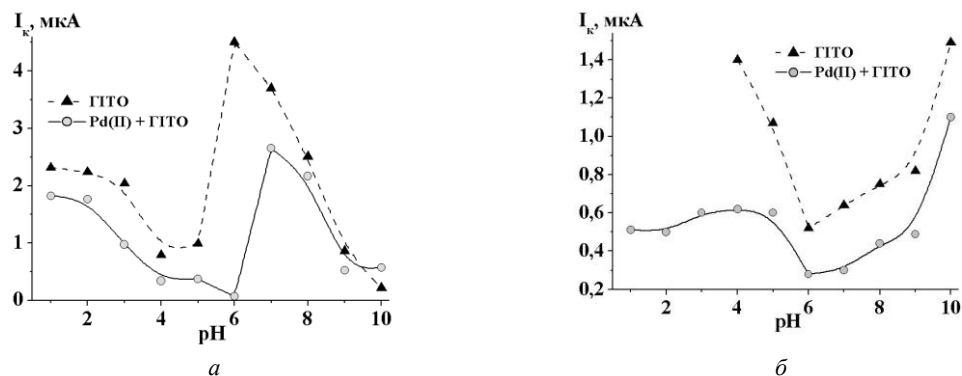


Рис. 3. Залежність висот катодних піків за відсутності та наявності Pd(II) від рН розчину: *а* – катодний пік оксимної групи; *б* – катодний пік іміногрупи ( $C_{\text{Pd(II)}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ГІТО}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с)

Fig. 3. The influence of pH of the solution on the heights of cathode peaks at the absence and at the presence of Pd(II): *a* – the cathode peak of oxime group; *b* – the cathode peak of imino group ( $C_{\text{Pd(II)}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ГІТО}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0.3$  М,  $V = 1.0$  В/с)

Іншим перспективним фоновим електролітом є натрій хлорид при рН 2,0, оскільки за цих умов можливе одночасне визначення Pd(II) за зниженням піка оксимної групи та Pt(IV) за піком каталітичних струмів водню [45], що, в подальшому, може значно спростити процедуру аналізу таких поширених об'єктів аналізу, як автомобільні каталізатори доокиснення вихлопних газів, де ці метали є супутніми.

З'ясовано, що зниження катодного піка оксимної групи ГІТО перебуває в прямулінійній залежності від концентрації Pd(II) у розчині в інтервалі, що перевищує один концентраційний порядок (рис. 4).

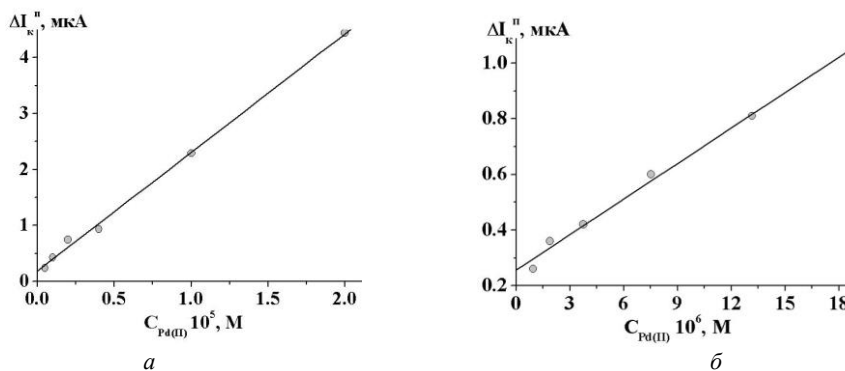


Рис. 4. Градувальні графіки вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка ГІТО: *a* – на фоні ацетатного буфера; *b* – на фоні NaCl ( $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  М,  $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,554$  В (*a*), pH = 6,0 (*a*),  $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,531$  В (*b*), pH = 2,0 (*b*),  $\mu = 0,3$  М, V = 1,0 В/с)

Fig. 4. Calibration graphs of Pd(II) voltammetric determination by the decrease of HTO cathode peak: *a* – on the background of acetate buffer; *b* – on the background of NaCl ( $C_{\text{HTO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -0.554$  V (*a*), pH = 6.0 (*a*),  $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -0.531$  V (*b*), pH = 2.0 (*b*),  $\mu = 0.3$  M, V = 1.0 V/s)

Запропоновані методики характеризуються хорошою чутливістю визначення та широким інтервалом визначуваних концентрацій (табл. 1). Варто відмітити, що хоча розроблені методики поступаються за метрологічними характеристиками адсорбційно-вольтамперометричним та екстракційно-вольтамперометричним, проте не потребують використання токсинних органічних реагентів і складної процедури виготовлення та модифікації електродів, а також є більш експресними, простими у виконанні та доступними в плані апаратурного забезпечення. В подальшому розширенні інтервалу визначуваних вмістів Pd(II) у бік більших концентрацій немає потреби, оскільки визначення високих концентрацій можна надійно провести хімічними методами.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка ГІТО ( $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  М,  $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,554$  В (pH 6,0),  $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -0,531$  В (pH 2,0),  $\mu = 0,3$  М, V = 1,0 В/с).

Table 1

Metrological characteristics of Pd(II) voltammetric determination of by the decrease of HTO cathode peak ( $C_{\text{HTO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -0.554$  V (pH 6.0),  $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -0.531$  V (pH 2.0),  $\mu = 0.3$  M, V = 1.0 V/s).

Фоновий електроліт	ацетатний буфер, pH 6,0	натрій хлорид, pH 2,0
Рівняння графіка	$\Delta I = 0,19 + 2,12 \cdot 10^5 C_{\text{Pd(II)}}$	$\Delta I = 0,26 + 4,0 \cdot 10^4 C_{\text{Pd(II)}}$
Межа виявлення, М	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Межі лінійності, М	$(0,05 - 2,0) \cdot 10^{-5}$	$(0,9 - 20) \cdot 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9987	0,9972

Селективність розробленої методики щодо певного іона супутнього металу досліджували шляхом поступового збільшення (чи зменшення) концентраційного співвідношення між Pd(II) та супутнім металом, доки відхилення у значенні аналітичного сигналу за наявності стороннього елемента не перевищувало  $\pm 5\%$  від значення за його відсутності. Результати дослідження селективності вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ГІТО наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для  
вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням піка оксимної групи ГТТО  
( $C_{Pd(II)} = 5,0 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{ГТТО} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  М, pH = 2,0, V = 1,0 В/с,  $\mu = 0,3$  М)

Table 2

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for the voltammetric determination of  
Pd(II) by the decrease of the peak of HITO oxime group  
( $C_{Pd(II)} = 5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{HITO} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M, pH = 2.0, V = 1.0 V/s,  $\mu = 0.3$  M)

іон металу	$C_{Me}/C_{Pd}$	іон металу	$C_{Me}/C_{Pd}$
Ca(II)	100*	Ru(IV)	3
Ba(II)	100*	Rh(III)	3
Al(III)	100	Ir(IV)	10*
Ga(III)	100	Pt(IV)	10*
Cu(II)	100	Os(IV)	10*
Zn(II)	50	Fe(III)	30
Cd(II)	50	Co(II)	50
Pb(II)	50	Ni(II)	100
Mn(II)	100	Sn(IV)	50
Yb(III)	100*		

\* Більші надлишки не досліджували.

Під час дослідження селективності вольтамперометричного визначення Pd(II) при pH 6,0 виявлено значний заважаючий вплив металів платинової групи, насамперед Pt(IV), де ефект був аналогічним до Pd(II). Подальші дослідження селективності для цієї методики не проводили у зв'язку з її малою перспективністю щодо реального застосування.

Натомість вольтамперометричному визначенню Pd(II) з використанням ГТТО за pH 2,0 не заважають значні надлишки іонів супутніх металів. Як було зазначено, розроблена методика не лише характеризується високою селективністю щодо інших платиноїдів групи, вона дає можливість проводити одночасне визначення Pd(II) та іншого платиноїда за піком каталітичних струмів водню [45].

Методику успішно апробували під час визначення вмісту паладію в трикомпонентних сплавах (табл. 3)  $Yb_2Pd_2Ga$  та  $Yb_{40}Pd_{38}Sn_{22}$ , синтезованих на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у співпраці з інститутом хімічної фізики твердих тіл товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина).

Таблиця 3

Результати вольтамперометричного визначення вмісту паладію в трикомпонентних сплавах  
( $C_{ГТТО} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  М, pH = 2,0, V = 1,0 В/с,  $\mu = 0,3$  М, n = 3; P = 0,95)

Table 3

Results of the voltammetric determination of palladium content in ternary alloys  
( $C_{HITO} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M, pH = 2.0, V = 1.0 V/s,  $\mu = 0.3$  M, n = 3; P = 0.95)

Сплав	Знайдено Pd, мг	$\bar{m} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$ , мг	$S_r$ , %
$Yb_2Pd_2Ga$ , $m_{нав.} = 0,1130$ г	37,5	38,5 ± 2,3	2,4
Розрахований вміст Pd дорівнює 38,3 мг	39,3 38,8		
$Yb_{40}Pd_{38}Sn_{22}$ , $m_{нав.} = 0,2150$ г	62,5	60,8 ± 4,0	2,6
Розрахований вміст Pd дорівнює 64,0 мг	60,6 59,3		



Вольтамперометричне визначення проводили способом добавок, похибка визначення не перевищує допустимої похибки методу (5 %). Як референтну використали розроблену та атестовану спектрофотометричну методику [46].

Одержані результати аналізу добре корелюють із номінальним вмістом паладію (розрахованим за атомними відсотками, відповідно до приготування зразка інтерметалічного сплаву), а також з результатами спектрофотометричного визначення [46].

#### 4. Висновки

Досліджено вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики катодних піків у системі Pd(II) – 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он. Підтверджено, що в інтервалі кислотності середовища pH 1,0–10,0 відбувається комплексоутворення Pd(II) з 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном, про що свідчить зменшення піків оксимної та іміногруп органічного реагента. Розроблено чутливі методики вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону за зниженням катодного піка оксимної групи на фоні ацетатного буферного розчину при pH 6,0 ( $C_{\min} = 7,2 \cdot 10^{-7}$  М) та натрій хлориду при pH 2,0 ( $C_{\min} = 1,1 \cdot 10^{-6}$  М). Вольтамперометричне визначення Pd(II) на фоні натрій хлориду можливе за значних концентраційних надлишків іонів супутніх металів, зокрема металів платинової групи, що дає можливість проводити одночасне визначення кількох платиноїдів за сумісної наявності.

1. *Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M.* Analytical chemistry of platinum group metals. Collection of review articles. Moscow: Editorial URSS, 2003. 592 p. (in Russian).
2. *Ginzburg S. I., Shlenskaya N. A., Prokofieva I. V., Fedorenko N. V.* et al. Analytical chemistry of platinum metals. Moscow: Nauka, 1972. 597 p. (in Russian).
3. *Levitskaya G. D., Timoshuk S. V., Gritsai V. M.* Oscillographic polarography of palladium (II) complexes with tropaeolin O // *J. analyt. chem.* 2003. Vol. 58, No. 11. P. 1188–1191 (in Russian).
4. *Bas B., Wegiel K., Jedlinska K.* New voltammetric sensor based on the renewable bismuth bulk annular band electrode and its application for the determination of palladium(II) // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 178. P. 665–672.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.047>
5. *Pérez-Ràfols C., Trechera P., Serrano N., Díaz-Cruz J. M., Ariño C., Esteban M.* Determination of Pd(II) using an antimony film coated on a screen-printed electrode by adsorptive stripping voltammetry // *Talanta.* 2017. Vol. 167. P. 1–7.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.084>
6. *Ariño C., Serrano N., Díaz-Cruz J. M., Esteban M.* Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review // *Analyt. Chim. Acta.* 2017. Vol. 990. P. 11–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.069>
7. *Silwanaa B., Van der Horsta C., Iwuohaa E., Somerset V.* Screen-printed carbon electrodes modified with a bismuth film for stripping voltammetric analysis of platinum group metals in environmental samples // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 128. P. 119–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.045>

8. *Locatelli C.* Possible interference in the sequential voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead. Application to environmental matrices // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 52. P. 614–622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.041>
9. *Sladkov V. E., Prokhorova G. V., Ivanov V. M.* Cathodic adsorption voltammetry of palladium (II) // *J. analyt. chem.* 2000. Vol. 55, No. 9. P. 987–990.
10. *Kolpakova N. A., Gorchakov E. V., Karachakov D. M.* Determination of palladium in gold ore by inversion voltammetry // *J. analyt. chem.* 2009. Vol. 64, No. 1. P. 52–56.
11. *Lebedev R.* Low-Frequency Vibration Spectra, Structure, and Biological Activity of Azolidons with the NH ... X (X = S, N, O) // *Intermolecular Hydrogen Bond. Russ. Phys. J.* 2002. Vol. 45, No. 8. P. 822–830.
12. *Tsyalkovsky V. M., Kutsyk R. V., Matiychuk V. S.* et al. Synthesis and antimicrobial activity of 5-(R1-benzyl)-2-(R2-benzylidenehydrazono)-3-(2-furylmethyl)thiazolidin-4-ones // *Pharm. Chem. J.* 2005. Vol. 39, No. 5. P. 245–247.
13. *Zimenkovskii B. S., Kutsyk R. V., Lesyk R. B.* et al. Synthesis and antimicrobial activity of 2,4-dioxothiazolidine-5-acetic acid amides // *Pharm. Chem. J.* 2006. Vol. 40, No. 6. P. 303–306.
14. *Lesyk R., Zimenkovsky B., Kaminsky D.* et al. Anticancer potential of 4-azolidones and related heterocycles // *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska. Med.* 2006. Vol. 19, No. 1. P. 107–110.
15. *Havrylyuk D., Mosula L., Zimenkovsky B.* et al. Synthesis and anticancer activity evaluation of 4-thiazolidinones containing benzothiazole moiety // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. Vol. 45, No. 11. P. 5012–5021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.08.008>
16. *Kaminsky D. V., Lesyk R. B.* Structure-anticancer activity relationships among 4-azolidinone-3-carboxylic acids derivatives // *Biopolym. Cell.* 2010. Vol. 26, No. 2. P. 136–145. DOI: <https://doi.org/10.7124/bc.000150>
17. *Zelisko N., Atamanyuk D., Ostapiuk Y.* et al. Synthesis of fused thiopyranof[2,3-d][1,3]thiazoles via hetero-Diels-Alder reaction related tandem and domino processes // *Tetrahedron.* 2015. Vol. 71, No. 50. P. 9501–9508. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.019>
18. *Tupys A., Tymoshuk O.* Extraction-photometric determination of cobalt using 1-[(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol] // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry.* 2013. Iss. 54. Pt 1. P. 193–199.
19. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
20. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. P. 15940–15950.
21. *Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P.* Spectrophotometric investigation of Cu(II) ions interaction with 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol // *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 10, No. 1. P. 19–26. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.01.019>
22. *Tupys A. M., Tymoshuk O. S., Rydchuk P. V.* The Application of 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol in Extraction-Photometric Analysis of the Main Soils Pollutants Content (Copper, Zinc, Cadmium and Lead) // *Methods and Objects of Chem. Analysis.* 2015. Vol. 10, No. 2. P. 80–88. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2015.80-88>

23. *Tupys A., Kalemkiewicz J., Bazel Y. et al.* 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1127. P. 722–733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
24. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Khvalbota L. et al.* Spectrophotometric determination of Ru(IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one as a novel analytical reagent // *Acta Chim. Slov.* 2019. Vol. 66. P. 62–69. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4448>
25. *Lozynska L., Tymoshuk O.* 5-Hidroksyimino-4-imino-1,3-tiazolidyn-2-on – new reagent for the spectrophotometric determination of ions rhodium(III) // *Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol.* 2014. Vol. 1. P. 80–85.
26. *Lozynska L., Tymoshuk O.* Spectrophotometric investigation of palladium(II) ions interaction with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one // *Chem. Chem. Technol.* 2013. Vol. 7, No. 4. P. 391–395. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht07.04.391>
27. *Lozynska L. V., Tymoshuk O. S., Chaban T. I.* 5-Hidroksyimino-4-imino-1,3-tiazolidyn-2-one as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of Pd(II) // *Methods and Objects of Chem. Analysis.* 2014. Vol. 9, No. 1. P. 50–54. doi.org/10.17721/moca.2014.50-54
28. *Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P.* Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides // *Chem. of Metals and Alloys.* 2014. Vol. 7 (1/2). P. 119–122.
29. *Lozynska L., Tymoshuk O., Chaban T.* Spectrophotometric studies of 4-[N'-(4-Imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of palladium // *Acta Chim. Slov.* 2015. Vol. 62, No. 1. P. 159–167. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2014.866>
30. *Tupys A., Tymoshuk O.* 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol – a new reagent for the determination of Pd(II) // *Acta Chim. Slov.* 2015. Vol. 8, No. 1. P. 59–64. DOI: <https://doi.org/10.1515/acs-2015-0011>
31. *Lozynska L., Tymoshuk O., Vrublevs'ka T.* Analysis of multicomponent systems for the contents of iridium and palladium // *Materials Science.* 2015. Vol. 50, No. 6. P. 870–876.
32. *Lozynska L., Tymoshuk O.* Spectrophotometric investigation of 4-imino-1,3-thiazolidine-2,5-dione-5-oxime interaction with iridium (IV) ions // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry.* 2014. Iss. 55. Pt 1. P. 275–282.
33. Pat. 91160 (Ukraine). Method of spectrophotometric determination of platinum(IV) / Lozynska L. V., Tymoshuk O. S. 08.01.2014, publ. 25.06.2014 (in Ukrainian).
34. Pat. 129442 (Ukraine). Method of voltammetric determination of ruthenium(IV) / Rydchuk P. V., Tymoshuk O. S., Patsay I. O. 24.05.2018, publ. 25.10.2018 (in Ukrainian).
35. Pat. 129443 (Ukraine). Method of voltammetric determination of rhodium(III) / Rydchuk P. V., Shevchuk D. Yu., Tymoshuk O. S., Patsay I. O. 24.05.2018, publ. 25.10.2018 (in Ukrainian).
36. *Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O.* Potentiostat for polarography with high sweep rate // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58. Pt. 1. P. 219–224.

37. Guidelines for inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol. 5: Trans. from German / Edited by G. Brauer. Moscow: Mir, 1972. 360 p., ill. (in Russian).
38. *Rydchuk M. V.* Acid mono-dyes as reagents for spectrophotometric determination of osmium (IV) in the presence of platinum // Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.), Ivan Franko National Uni. Lviv, 2010. 196 p. (in Ukrainian).
39. Pat. 101952 (Ukraine). Method of determining rhodium in solutions of low concentrations / *Rydchuk P. V., Tymoshuk O. S., Kharchuk R. V.* 06.04.2015, publ. 12.10.2015 (in Ukrainian).
40. Pat. 126660 (Ukraine). Method of determining low concentrations of iridium(IV) / *Rydchuk P. V., Tymoshuk O. S., Kharchuk R. V., Patsay I. O.* 19.02.2018, publ. 25.06.2018 (in Ukrainian).
41. *Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O., Mykhalyna G.* Simple Titrimetric Method for the Determination of Osmium(IV) in Chloride Standard Solutions and Intermetallic Alloys // *Materials Science*. 2010. Vol. 46, No. 3. P.108–115.
42. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Moscow: Atomizdat, 1974. 192 p. (in Russian).
43. *Rydchuk P., Kondrateva O., Tymoshuk O., Semenyshyn D.* Voltammetric determination of Pd(II) using 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydoxime // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55. Pt. 1. P. 283–290.
44. *Rydchuk P., Khanas M., Tymoshuk O.* Voltammetric determination of Pd(II) with the use chlorophenyl-furan-2-carbaldehyde-oximes // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Iss. 56. Pt. 1. P. 203–209.
45. *Koval L. I., Labyk O. I., Rydchuk P. V.* et al. Simultaneous voltammetric determination of Pt(IV) and Pd(II) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one // *Book of Abstr. Kyiv Conference on Analytical Chemistry “Modern Trends 2018”*, Kyiv 17–20 october 2018. P. 49 (in Ukrainian).
46. *Oleksiv L. V.* Spectrophotometry of new azolidones and their use in analysis // Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.). Ivan Franko National Univ. Lviv, 2015. 207 p. (in Ukrainian).

#### VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Pd(II) USING THE DECREASE OF 5-HYDROXYIMINO-4-IMINO-1,3-THIAZOLIDIN-2-ONE CATHODE PEAK

**P. Rydchuk<sup>1\*</sup>, O. Labyk<sup>2</sup>, L. Oleksiv<sup>1</sup>, O. Tymoshuk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup> *Danylo Halatsky Lviv National Medical University,  
Pekarska Str., 69, 79010 Lviv, Ukraine  
e-mail: peter\_rydchuk@yahoo.com*

Derivatives of azolidones are widely use in pharmaceutical and medicinal chemistry. They are characterized low toxicity and wide spectrum of biological activities: antifungal, anticancer, antibacterial, antiviral, antituberculous, anti-inflammatory, hypoglycemic, hepatoprotective action. These substances are perspective analytical reagents for spectrophotometric and voltammetric determination of platinum metals.

The possibility of the voltammetric determination of palladium (II) ions using a new azolidone derivative – 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one has been shown. The dependence of cathode peaks voltammetric characteristics of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one in the absence and in the presence of palladium (II) ions on the acidity of the medium was investigated. It was established that the complexation of palladium (II) ions with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one is observed throughout the studied acidity range of the medium: from pH 1.0 to pH 10.0. The complexation of palladium (II) with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one occurs with the participation of oxime and imino groups, which is indicated by a decrease of the cathode peaks of organic reagent in the presence of palladium (II) ions. Optimal conditions were selected, and sensitive methods of voltammetric determination of palladium (II) ions were developed by the decrease of the cathode peak of oxime group at the background of acetate buffer solution at pH 6.0 (LOD =  $7.2 \cdot 10^{-7}$  M), as well as at NaCl background at pH 2.0 (LOD =  $1.1 \cdot 10^{-6}$  M). The selectivity towards the ions of concomitant metals was investigated for the method of voltammetric determination of palladium (II) at pH 2.0 on a background of NaCl, as well as the successful approbation of the developed method in the analysis of alloys Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Ga and Yb<sub>40</sub>Pd<sub>38</sub>Sn<sub>22</sub> was carried out.

*Keywords:* palladium, voltammetric determination, azolidone, oxime.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020