

УДК 543.552+546.93+547.789.13

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ(IV) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ

П. Ридчук*, О. Тимошук, Л. Олексів, І. Пацай

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua

Показано, що наявність 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону в розчинах Ir(IV) спричиняє значне зростання піка каталітичних струмів водню (КСВ). Визначено оптимальні умови та розроблено методику вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ з використанням азолідонового похідного 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. Запропонована методика характеризується хорошою чутливістю ($LOD = 1,7 \times 10^{-7}$ М), інтервал визначуваних концентрацій становить один концентраційний порядок. Досліджено селективність методики щодо йонів супутніх металів.

Ключові слова: іридій, вольтамперометричне визначення, азолідон, оксим.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.145>

1. Вступ

Переважає більшість методик визначення іридію (III, IV) фізико-хімічними методами значно поступається за хіміко-аналітичними характеристиками аналогічним методам визначення інших платиноїдів [1–2], що зумовлено значною кінетичною інертністю аква-хлоридних комплексів цього платиноїда. Проте вольтамперометричним методикам визначення Ir(IV) з використанням сучасних різновидів вольтамперометричного аналізу характерна висока чутливість визначення, а використання каталітичних електродних реакцій дає змогу значно покращити метрологічні характеристики вольтамперометричних методик. Для вольтамперометрії Ir(IV) сьогодні найбільш поширеним є попереднє концентрування на поверхні електрода [1–6]. Автори [3] запропонували використовувати цетилтриметиламоній бромід як модифікатор поверхні карбон-пастового електрода з метою адсорбційного концентрування йона $[IrCl_6]^{3-}$ у вигляді йонного асоціату. Варто зазначити, що розроблена методика не характеризується високою чутливістю визначення ($LOD \sim 10^{-6}$ М), оскільки в її основі є просто реакція електрохімічного відновлення сконцентрованого іридію(III). Натомість у працях [4–6] використано аналогічний спосіб концентрування Ir(III) у вигляді йонного асоціату на поверхні силіцій-карбонного електрода, проте величину аналітичного сигналу визначала реакція електрокаталітичного відновлення бромат-аніона на попередньо сформованому каталізаторі (так званий каталітичний струм окисника). Це, в свою чергу, дало змогу покращити чутливість визначення іридію на 3–4 концентраційні порядки [4]. Запропоновано підхід успішно використаних для аналітичного контролю вмісту іридію та свинцю в автомобільних вихлопних газах [5], а також для

послідовного визначення іридію і свинцю в рослинній сировині та інших біоматеріалах [6]. Проте варто додатково зазначити, що така висока чутливість визначення забезпечена також використаними різновидами вольтамперометрії: адсорбційною імпульсною та квадратнохвильовою вольтамперометрією з попереднім адсорбційним концентруванням.

Як зазначено вище, використання органічних реагентів у поєднанні з електрокаталітичними реакціями є перспективним напрямом розвитку вольтамперометричних методів аналізу. Як органічний аналітичний реагент для вольтамперометричного визначення Ir(IV) використано один з представників азолідонових похідних – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО). У [7] показано, що похідні азолідонів є перспективними лікарськими засобами. В подальших дослідженнях нових представників цього класу речовин виявлено антимікробну активність; протипухлинну та протизапальну дії [8–10], а також протиракову активність [11–13], що, своєю чергою, спонукало розробляти нові підходи для синтезу цього класу речовин [8–14]. Дослідження взаємодії заміщених азолідонів та 1,3-тіазолів з іонами перехідних металів дало змогу запропонувати перспективні аналітичні форми для чутливих та селективних методик спектрофотометричного визначення ряду елементів: Co(II) [15], Ni(II) [16], Cu(II) [17–19], Zn(II), Cd(II) [19], Hg(II) [20], Ir(IV) [21–22], Ru(IV) [24], Rh(III) [25], Pd(II) [26–33] та Pt(IV) [34]. Дослідження взаємодії похідних азолідонів з металами платинової дало змогу розробити високочутливі методики вольтамперометричного визначення Ru(IV) [35], Rh(III) [36], Pt(IV) [37] та Pd(II) [38], що підтверджує перспективність і доцільність використання 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО) як органічного аналітичного реагента у вольтамперометрії Ir(IV).

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 [39]. 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 йономіра EB-74 в режимі потенціометра з використанням платинового та аргентум-хлоридного електродів.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі-мілівольтметрі 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); CH₃COOH та NaOH (рН 3,5–7,0; фоновий електроліт CH₃COONa); NH₃·H₂O та HCl (рН 7,0–10,0; фоновий електроліт NH₄Cl), залежно від завдання експерименту.

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

Для спікання металічних Rh, Ir та Ru з BaO_2 користувалися муфельною піччю марки ШОЛ-1.6.2.008/-М1. Нагрівання розчинів проводили на водяній бані з електронагрівом БВЛ 2П.

Для проведення вольтамперометричних досліджень у роботі використовували хлоридні розчини Ir(IV), які приготували з точної наважки металічного іридію ($\omega = 99,99\%$) згідно з [2].

Під час дослідження селективності вольтамперометричного визначення іридію(IV) щодо іонів супутніх металів використовували хлоридні розчини Rh(III), Ru(IV), які готували з відповідних металів (чистота 99,99 %) шляхом спікання точної наважки з п'ятикратним надлишком BaO_2 . Розчин Os(IV) готували розчиненням OsO_4 в концентрованій HCl згідно з [40]. Розчин Pt(IV) та Pd(II) готували згідно з [41]. Точну концентрацію Rh(III) в приготованому розчині визначали згідно з [42]. Точні концентрації Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) в приготованих розчинах визначали згідно з [43–44]. Після цього проведено ідентифікацію форм існування металів платинової групи в приготованих розчинах порівнянням електронних спектрів поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [1, 2, 45]. Для приготування робочих розчинів Ir(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(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_3COONa , NH_4Cl) готували розчиненням точної наважки відповідної солі кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” у дистильованій воді.

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

Методика вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком каталітичних струмів водню з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону: в хімічну склянку ємністю 40 мл вводять аліквоту розчину, що містить 2,4–9,6 мкг (9,6–96 мкг) Ir(IV), додають 0,25 мл $5,0 \times 10^{-3}$ М розчину 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 2 мл 4 М розчину натрій хлориду та дистильовану воду до ~ 15 мл. За допомогою 2 М HCl та NaOH (не потрапляючи в лужну область рН) встановлюють рН 1,0. Після чого розчин переносять в мірну колбу ємністю 25,0 мл та доводять до позначки дистиллятом. Одержаний розчин переносять у полярографічну комірку та барботують очищеним аргоном упродовж 10 хв. Після цього одержують вольтамперограму в діапазоні потенціалів $-0,70$ – $-1,50$ В та вимірюють висоту катодного піка за потенціалу $-1,185$ В. Визначення концентрації Ir(IV) проводять способом градувального графіка.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У праці досліджено можливість вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО, рис. 1).

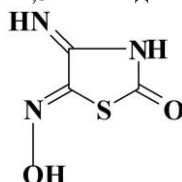


Рис. 1. Структурна формула 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО)

Fig. 1. Structural formula of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one (HITO)

Попередньо методом спектрофотометрії підтверджено взаємодію ГІТО з йонами іридію(IV) та показано можливість застосування утворених аналітичних форм у спектрофотометричному аналізі [22–23]. Останнє зумовило провести відповідні дослідження з метою розробки вольтамперометричної методики, оскільки комплексоутворення Ir(IV) з лігандом, що містить електроннодонорні атоми, може спричиняти додатковий каталітичний ефект, який проявлятиметься у зростанні піків каталітичних струмів водню (КСВ).

З'ясовано, що наявність ГІТО у розчинах іридію(IV) спричиняє значне зростання піка КСВ на вольтамперограмах розчинів. Цей каталітичний ефект простежується як на фоні натрій хлориду (рН 1,0–3,0, рис. 2, *a*), так і на фоні ацетатного буферного розчину (рН 4,0–7,0, рис. 2, *b*). Причому більш перспективним також виявився ацетатний буферний розчин (рис. 2, *b*), незважаючи на те, що за цих умов концентрація йонів гідрогену, відновлення яких відповідає за аналітичний сигнал, є значно нижчою. Причина більшого каталітичного ефекту на фоні ацетатного буферного розчину, ймовірно, полягає саме в комплексоутворенні Ir(IV) з ГІТО. Таким чином з одного боку зменшується вклад гідролітичних процесів, які перетворюють аквахлоридні форми Ir(IV) в неелектроактивні гідроксокомплекси. Другим фактором, що чинить позитивний вплив на зростання піків КСВ, є продукти відновлення ГІТО, тобто амінопохідні, які, будучи адсорбованими на включеннях металічного іридію, можуть проявляти додатковий каталітичний вплив на відновлення йонів гідрогену [46].

Значно більший вплив ГІТО на зростання висоти піку КСВ на фоні ацетатного буферного розчину (рис. 2, *b*), ймовірно, полягає в тому, що внаслідок комплексоутворення зростає частка електроактивних форм Ir(IV). Крім того, внаслідок відновлення комплексів Ir(IV) з ГІТО утворюються амінопохідні, які адсорбовані на поверхні утвореного металічного іридію. Така комбінація продуктів відновлення комплексу є значно ефективнішим каталізатором відновлення йонів гідрогену, тому на вольтамперограмах простежується більш стрімке зростання піків КСВ. Причиною меншого зростання піків КСВ за наявності ГІТО в більш кислому середовищі (рН 1,0 – 3,0, рис. 2, *a*) може бути зменшення частки комплексної сполуки з ГІТО, оскільки органічний реагент за своєю природою є слабкою кислотою і концентрація його дисоційованої форми залежить від рН розчину.

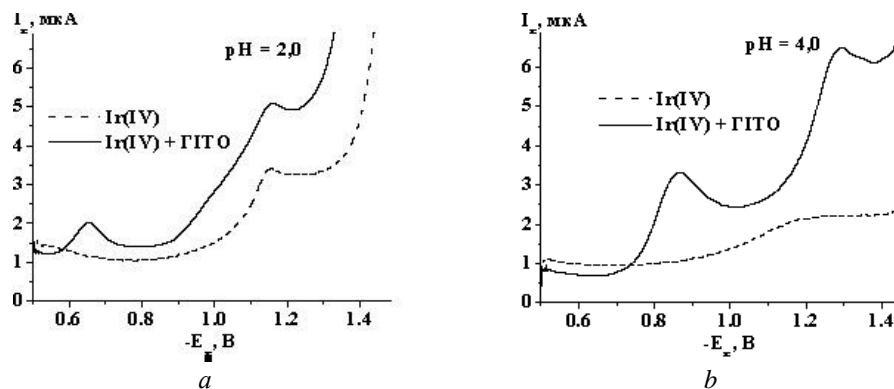


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів Ir(IV) за наявності та відсутності ГІТО за різних значень рН та фонових електролітів: *a* – фон натрій хлорид; *b* – фон ацетатний буфер

($C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Fig. 2. Voltammograms of Ir(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO at different pH values and background electrolytes: *a* – the background of NaCl; *b* – the background of CH_3COONa ;

($C_{\text{Ir(IV)}} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s)

Додатковим підтвердженням запропонованого механізму впливу ліганда є існування піка КСВ у розчинах Ir(IV) за наявності ГІТО на фоні аміачного буферного розчину в інтервалі рН 7,0–8,0, оскільки за відсутності ГІТО пік КСВ на вольтамперограмах не простежується внаслідок гідролізу Ir(IV) (рис. 3). Про додатковий каталітичний вплив амінопохідних свідчить стрімке зростання потенціалу піка КСВ за наявності ГІТО порівняно з розчинами самого іридію(IV) (рис. 3.6, *a*). Таке зростання можна пояснити тим, що в одній стадії каталітичного процесу бере участь більша кількість протонів. Крім того, не виключеним є каталітичне відновлення самого ГІТО на утворених унаслідок відновлення Ir(IV) активних центрах каталізу.

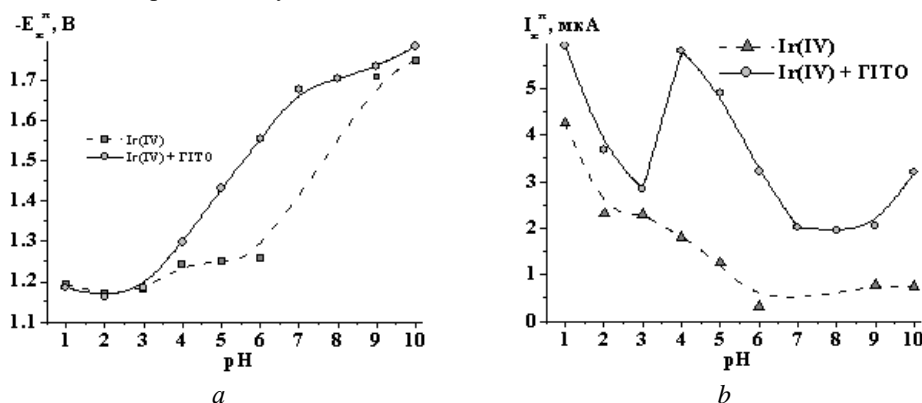


Рис. 3. Вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики піка КСВ в розчинах Ir(IV) за відсутності та наявності ГІТО: *a* – потенціал піка, *b* – струм піка

($C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Fig. 3. The influence of medium acidity on the voltammetric characteristics of HCC in Ir(IV) solutions at the absence and at the presence of HITO: *a* – the peaks's potential; *b* – the peak's current

($C_{\text{Ir(IV)}} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s)

Як бачимо з рис. 3.6, б, максимальне зростання піка КСВ за наявності в розчині ГІТО простежується за рН 4,0, проте встановлено, що лінійність аналітичного сигналу простежується в надто вузькому концентраційному інтервалі (менше, ніж пів концентраційного порядку), тому цей фон непридатний для розробки надійної методики вольтамперометричного визначення Ir(IV). З рис. 3.6, б легко бачити, що вольтамперометричну методику доцільно також розробляти за рН 1,0 на фоні натрій хлориду, оскільки величина аналітичного сигналу за цих умов є максимальною.

Під час дослідження залежності висоти піка КСВ у розчинах ГІТО від концентрації Ir(IV) за рН 1,0 встановлено, що аналітичний сигнал є прямопропорційний до концентрації Ir(IV), проте ця залежність характеризується двома інтервалами лінійності (рис. 4).

Наявність двох інтервалів лінійності аналітичного сигналу змушує використовувати спосіб градуювального графіка при визначенні концентрації Ir(IV) з використанням ГІТО. Як бачимо з табл. 3.1, лінійність аналітичного сигналу для меншого концентраційного діапазону (перший інтервал лінійності) є задовільною й охоплює половину концентраційного порядку. Для другого інтервалу лінійності висота піка КСВ є прямопропорційна до концентрації Ir(IV) в межах одного концентраційного порядку (табл. 3.1).

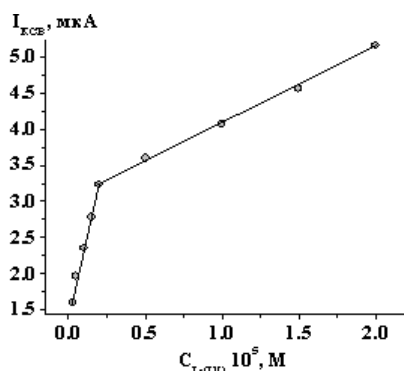


Рис. 4. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО ($C_{ГІТО} = 5,0 \times 10^{-5} M$, $E_{к^p} = -1,185 V$, рН = 1,0, $\mu = 0,3 M$, $V = 1,0 V/c$)

Fig. 4. Calibration graphs of Ir(IV) voltammetric determination by the peak of hydrogen catalytic currents using НІТО ($C_{НІТО} = 5.0 \times 10^{-5} M$, $E_{c^p} = -1.185 V$, рН = 1.0, $\mu = 0.3 M$, $V = 1.0 V/s$)

Таблиця 1

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО ($C_{ГІТО} = 5,0 \times 10^{-5} M$, $E_{к^p} = -1,185 V$, рН = 1,0, $\mu = 0,3 M$, $V = 1,0 V/c$)

Table 1

Validation parameters of Ir(IV) voltammetric determination by the peak of HCC using НІТО ($C_{НІТО} = 5.0 \times 10^{-5} M$, $E_{c^p} = -1.185 V$, рН = 1.0, $\mu = 0.3 M$, $V = 1.0 V/s$)

Рівняння графіка	$I = 1,45 + 8,97 \times 10^6 C_{Ir(IV)}$	$I = 3,03 + 1,04 \times 10^5 C_{Ir(IV)}$
Межа виявлення, моль/л		$1,7 \times 10^{-7}$
Інтервал визначуваних концентрацій, моль/л	$(0,3 - 2,0) \times 10^{-6}$	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9966	0,9990

Запропонована вольтамперометрична методика переважає за чутливістю аналогічну спектрофотометричну методику з використанням ГІТО ($LOD = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М). Крім того, порівняно із спектрофотометричною методикою, немає потреби у тривалому нагріванні розчину (година), тобто вольтамперометрична методика є більш експресною.

Встановлено, що вольтамперометричному визначенню іридію(IV) з використанням ГІТО не заважають значні кількості йонів супутніх металів за винятком металів платинової групи (табл. 2).

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки йонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням ГІТО ($C_{Ir(IV)} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М, $\mu = 0,3$ М, $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $E_{к^u} = -1,185$ В, рН = 1,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Table 2

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for the voltammetric determination of Ir(IV) using НІТО ($C_{Ir(IV)} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ М, $\mu = 0.3$ М, $C_{НІТО} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ М, $E_{к^u} = -1.185$ V, рН = 1.0, $\mu = 0.32$, $V = 1.0$ V/s)

Йон металу	C_{Me}/C_{Ru}	Йон металу	C_{Me}/C_{Ru}
Ca(II)	100	Rh(III)	1
Ba(II)	50	Pd(II)	1
Al(III)	30	Ru(IV)	заважає
Cu(II)	50	Pt(IV)	заважає
Zn(II)	50	Os(IV)	1
Cd(II)	30	Fe(III)	50
Pb(II)	50	Co(II)	10
Mn(II)	100	Ni(II)	10

4. Висновки

Зростання піка каталітичних струмів водню у розчинах Ir(IV) за наявності ГІТО простежується в усьому дослідженому інтервалі кислотності середовища, що, ймовірно, зумовлено збільшенням частки каталітично активної форми Ir(IV) у розчині внаслідок комплексоутворення з органічним реагентом. Розроблено чутливу методику вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ ($LOD = 1,7 \cdot 10^{-7}$ М) з використанням ГІТО на фоні 0,3 М NaCl при рН 1,0. Розроблена методика характеризується двома інтервалами лінійності аналітичного сигналу, кожен з яких охоплює один концентраційний порядок $(0,3-2,0) \cdot 10^{-6}$ М та $(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$ М. Вольтамперометричному визначенню Ir(IV) не заважають значні концентраційні надлишки йонів супутніх металів, за винятком співмірних кількостей Rh(III), Pd(II) та Os(IV); йони Ru(IV) та Pt(IV) заважають визначенню. Значний заважаючий вплив практично всіх іонів платиноїдів не дає змоги рекомендувати розроблену методику для визначення іридію в об'єктах природного походження (породи, руди, мінерали). Натомість розроблену методику можна рекомендувати для аналітичного контролю вмісту іридію в різного роду промислових об'єктах, де він знаходиться на рівні мікрокількостей за відсутності інших металів платинової групи (свічки запалювання, кульки в кулькових ручках тощо).

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. *Švancara I., Galik M., Vytřas K.* Stripping voltammetric determination of platinum metals at a carbon paste electrode modified with cationic surfactants // *Talanta*. 2007. Vol. 72. P. 512–518. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.014>
4. *Locatelli C.* Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to fresh- and sea-water // *Talanta*. 2011. Vol. 85. P. 546–550. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.029>
5. *Locatelli C.* Use of peak area instrumental datum as possibility to improve the analytical sensitivity in the sequential voltammetric determination of ultra-trace iridium and lead in vehicle emission particulate matter // *Microchem. J.* 2013. Vol. 110. P. 99–106. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.02.012>
6. *Locatelli C.* Iridium and lead as vehicle emission pollutants: Their sequential voltammetric determination in vegetable environmental bio-monitors // *Microchem. J.* 2013. Vol. 106. P. 282–288. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.008>
7. *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.
8. *Chaban T., Matiychuk V., Komarytsya O., Myrko I., Chaban I., Ogurtsov V., Nektgaev I.* Anti-inflammatory properties of some novel thiazolo[4,5-b]pyridin-2-ones // *Pharmacia*. 2020. Vol. 67, No. 3. P. 121–127. DOI: <http://dx.doi.org/10.3897/pharmacia.67.e38969>
9. *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.
10. *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.
11. *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.
12. *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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.08.008>
13. *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: <http://dx.doi.org/10.7124/bc.000150>
14. *Zelisko N., Atamanyuk D., Ostapiuk Y.* et al. Synthesis of fused thiopyrano[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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.019>

15. *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 (1). P. 193–199.
16. *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)diazonyl]naphthalene-2-ol // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
17. *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.
18. *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: <http://doi.org/10.23939/chcht10.01.019>
19. *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: <http://doi.org/10.17721/moca.2015.80-88>
20. *Tupys A., Kalembkiewicz 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: <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
21. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P., Matychuk V., Chaban T.* A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir(IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl)hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT) // *Acta Chim. Slov.* 2020. Vol. 67. P. 970–976. DOI: <http://doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>
22. *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.
23. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T., Tymoshuk S., Matychuk V.* Spectrophotometric study of the interaction of platinum (IV) with new derivatives of azolidones // *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14, No. 2. P. 139–145. DOI: <http://doi.org/10.23939/chcht14.02.139>
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: <http://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: <http://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: <http://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. *Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Matiychuk V. S.* Spectrophotometric determination of palladium(II) ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA) // *Jour. of Chem.* 2020. Vol. 2020, Article ID 8141853, 8 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
30. *Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Patsai I. O.* A new method of control over the content of palladium in Intermetallic alloys // *Materials Science*. 2019. Vol. 55, No. 3. P. 455–459. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00325-9>
31. *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: <http://doi.org/10.17344/acsi.2014.866>
32. *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>
33. *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.
34. 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).
35. 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).
36. 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).
37. *Rydchuk P. V., Tymoshuk O. S., Oleksiv L. V., Chaban T. I., Matiychuk V. S.* Voltammetric determination of Pt(IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidine-2-one // *Methods and Objects of Chem. Analysis*. 2019. Vol. 14, No. 3. P. 136–145. DOI:10.17721/moca.2019.136–145. (in Ukrainian).
38. *Rydchuk P., Labyk O., Oleksiv L., Tymoshuk O.* Voltammetric determination of Pd(II) using the decrease of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one cathode peak // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61 (1). P. 165–177. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.165> (in Ukrainian).
39. *Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O.* Potentiostat for polarography with high sweep rate // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (1). P. 219–224 (in Ukrainian).
40. *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).
41. Guidelines for inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol. 5: Trans. from German / Edited by G. Brauer. Moscow: Mir, 1972. 360 p., ill. (in Russian).
42. 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).
43. 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).

44. *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.
45. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Moscow: Atomizdat, 1974. 192 p. (in Russian).
46. *Yanitskiy I. V., Shulyakas A. K., Vishkyalis P. I.* Polarographic study of the cathodic release of a water conduit in a manganese electrolyte // VIII All-Union meeting on polarography “Development of polarography and related methods” abstracts report, part II. P. 150 (Dnipropetrovsk, april 26–28, 1984).

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF IRIDIUM(IV) USING 5-HYDROXYIMINO-4-IMINO-1,3-THIAZOLIDIN-2-ONE

P. Rydchuk*, O. Tymoshuk, L. Oleksiv, I. Patsai

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua

The influence of the medium acidity on the voltammetric characteristics of the peak of hydrogen catalytic currents in iridium(IV) solutions in the presence of azolidone derivative, viz. 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one was studied. It is shown that the growth of the peak of hydrogen catalytic currents in iridium(IV) solutions in the presence of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one is observed in the whole studied range of the medium acidity. The optimal conditions were established and the sensitive method for the voltammetric determination of iridium(IV) using the peak of hydrogen catalytic currents was developed ($LOD = 1.7 \times 10^{-7}$ M) by means of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one on the background of 0.3 M sodium chloride at $pH 1.00 \pm 0.05$ (adjusted with hydrochloric acid); scan rate was $V = 1$ V/s; potentials scan range was $E_c^{in} = -0.70$ V, $E_c^{fin} = -1.50$ V; the potential of hydrogen catalytic currents peak was $E_c^p = -1.185$ V (relatively to saturated calomel electrode). The developed technique has two intervals of analytical signal linearity, and each of them covers one concentration order $(0.3-2.0) \times 10^{-6}$ M and $(0.2-2.0) \times 10^{-5}$ M. Significant concentration excess of ions of concomitant metals do not interfere the voltammetric determination of iridium(IV), except for the commensurate amounts of Rh(III), Pd(II) and Os(IV); but Ru(IV) and Pt(IV) ions interfere the determination. The significant interfering effect of ions of almost all platinum group elements does not allow us to recommend the developed method for the determination of iridium in samples of natural origin (e.g. rocks, ores, minerals). Instead, the developed technique can be recommended for the analytical control of iridium content in various industrial samples, where it is at the level of microquantities in the absence of other platinum group metals (spark plugs, balls in ballpoint pens, etc.).

Keywords: iridium, voltammetric determination, azolidone, oxime.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021