

УДК 543.552+546.93+547.789.13

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ(IV) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ

П. Ридчук\*, О. Тимошук, Л. Олексів, І. Пацай, В. Бабін

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

Як органічний реагент для вольтамперометричного визначення Ir(IV) запропоновано 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он. Встановлено оптимальні умови вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону: 0,3 М ацетатний буферний розчин з рН 4,0; концентрація 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М; тривалість нагрівання розчину – 30 хв; потенціал піка каталітичних струмів водню  $E_k^H = -1,177$  В. Розроблено чутливу методику вольтамперометричного визначення іридію(IV) ( $C_{\min} = 8,8 \cdot 10^{-8}$  М). Межі визначуваних концентрацій Ir(IV) характеризуються двома інтервалами лінійності аналітичного сигналу (моль/л)  $6,0 \cdot 10^{-8} - 1,2 \cdot 10^{-6}$  та  $1,2 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-5}$  М. Вольтамперометричному визначенню Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону після термічної активації взаємодії не заважають значні концентраційні надлишки іонів супутніх металів, зокрема Pd(II) та Os(IV). Правильність розробленої методики перевірено під час аналізу реальних об'єктів – трикомпонентних сплавів Tb<sub>2</sub>Ir<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> та Gd<sub>2</sub>Ir<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>.

*Ключові слова:* іридій(IV), каталітичні струми водню, азолідон, термічна активація.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.194>

### 1. Вступ

Хоча для усіх металів платинової групи (МПГ) характерним є утворення стійких інертних комплексів навіть з галогенід-іонами, проте лише комплекси іридію(III, IV) та осмію(III, IV) значно переважають інші платиноїди за цими властивостями. Саме значна кінетична інертність аква-гідроксо-хлоридних комплексів Ir(IV) є однією з головних причин невисоких хіміко-аналітичних характеристик методик визначення цього елемента, порівняно з аналогічними методиками визначення інших МПГ [1–2].

Методики вольтамперометричного визначення Ir(IV), на жаль, не є винятком. Проте перевагою вольтамперометрії в аналітичній хімії Іридію є можливість використання каталітичних ефектів, зумовлених електрохімічним відновленням Ir(IV) на поверхні електрода: каталітичних струмів водню (КСВ) [3], каталітичних струмів окисників [4–6], каталітичного відновлення електроактивної групи органічного реагента [7] чи КСВ при каталізі лігандом [8]. Водночас використання таких різновидів, як диференційна імпульсна вольтамперометрія [4–6] чи адсорбційна імпульсна

вольтамперометрія [9], дає змогу додатково покращити чутливість визначення Ir(IV) до рівня мікро- та нанограм у грамі зразка.

Перспективним напрямом розвитку електроаналітичних методів є поєднання сучасних різновидів вольтамперометрії з використанням нових органічних реагентів, які містять електрондонорні атоми. Азолідоніві похідні є одним з перспективних класів таких реагентів, які водночас є біологічно активними речовинами, що проявляють протиракову активність [10–12], а також протимікробні [13–17], протизапальні [18] та антиоксидантні [19] властивості.

Дослідження взаємодії похідних азолідонів з іонами перехідних металів дало змогу запропонувати перспективні аналітичні форми для чутливих та селективних методик спектрофотометричного визначення таких МПГ: Ir(IV) [20–21], Rh(III) [22], Ru(IV) [23], Pd(II) [24–31] та Pt(IV) [32]. Похідні азолідонів є перспективними аналітичними реагентами також і для вольтамперометричних методів аналізу, оскільки їх комплекси з платиноїдами є аналітичними формами у високочутливих методиках вольтамперометричного визначення Pt(IV) [33], Pd(II) [34–35], Ir(IV) [8], Ru(IV) [36] та Rh(III) [37].

## 2. Матеріали та методика експерименту

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій установці з трикутною формою накладання напруги поляризації MTech OVA-410 [38]. У роботі використовували триелектродну комірку: індикаторний електрод – ртутний крапельний електрод (р.к.е.); електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.); допоміжний електрод – платиновий. Вольтамперограми одержували за кімнатної температури (~20 °C). Розчинений кисень усували з розчинів барботуванням очищеного аргону впродовж 10 хв.

Потенціометричне титрування розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) проводили за допомогою іономіра 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); 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 у кварцових кюветах з  $l = 1,0$  см.

Спикання порошоків металічних Rh, Ir та Ru (чистота 99,99 %) з п'ятикратним надлишком BaO<sub>2</sub> згідно з [1] проводили у муфельній печі марки ШОЛ-1.6.2.008/-М1.

Нагрівання розчинів проводили на водяній бані з електронагрівом БВЛ 2П.

Розчин Os(IV) готували згідно з [39]. Розчин Pt(IV) та Pd(II) готували згідно з [40]. Точну концентрацію Rh(III) в приготованому розчині визначали згідно з [41]. Точні концентрації Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) в приготованих розчинах визначали згідно з [42–43]. Ідентифікацію форм існування металів платинової групи в приготованих розчинах проводили порівнянням електронних спектрів поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [1, 2, 44].

Робочі розчини Ir(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Pt(IV) та Pd(II) готували розведенням точної аліквоти вихідних у 3 М HCl. Розчини іонів супутніх металів готували шляхом розчинення точної наважки солі відповідного металу кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” в 1 М HCl.

Розчини фонових електролітів (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 ГТТО з концентрацією 5,0·10<sup>-3</sup> М готували розчиненням точної наважки реагента в етанолі (96 %). Робочі розчини ГТТО готували розведенням аліквоти вихідного розчину в етиловому спирті.

*Методика вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону після термічної активації взаємодії*

У хімічну склянку ємністю 40 мл вносять аліквоту розчину, що містить 0,3–58 мкг Ir(IV), додають 0,50 мл 5,0×10<sup>-3</sup> М розчину 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГТТО), 4 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,0 (концентрація натрій ацетату 2 М) та дистильовану воду до ~20 мл. Контролюють кислотність середовища і, якщо є потреба, встановлюють рН 4,00 ± 0,05 за допомогою 2 М CH<sub>3</sub>COOH та NaOH. Після чого розчин переносять у мірну колбу ємністю 25,0 мл, доводять до позначки дистильованою водою та нагрівають на водяній бані впродовж 30 хв. Одержаний розчин охолоджують до 20 °С, переносять в полярографічну комірку та барботують очищеним аргоном упродовж 10 хв. Після цього одержують вольтамперограму в діапазоні потенціалів –0,10–(–1,50) В та вимірюють висоту піку КСВ за потенціалу –1,177 В. Визначення концентрації Ir(IV) проводять способом градуувального графіка або добавки (в межах інтервалу лінійності).

*Методика визначення іридію в інтерметалідах*

Для одержання аналізованого розчину наважку сплаву масою 0,02–0,05 г розчиняють у 10–20 мл суміші концентрованих HCl + HNO<sub>3</sub> (10 : 1). Суміш кип'ятять на піщаній бані впродовж 2 год. У разі наявності нерозчинного залишку чорного кольору, його відфільтровують, а розчин кількісно переносять у мірну колбу ємністю 200 мл. Залишок додатково сплавляють з п'ятикратним надлишком ВаО<sub>2</sub> впродовж години за температури 500 °С з наступним розчиненням плаву під час нагрівання в 3 М HCl. Одержаний розчин кількісно переносять до попередньо одержаного розчину і доводили до мітки 3 М HCl. Для аналізу відбирають аліквотні частини розчинів інтерметалідів об'ємом 0,1 мл, у яких визначають концентрацію Ir(IV) способом добавки чи градуувального графіка.

### **3. Результати досліджень та їх обговорення**

У праці досліджено можливість покращення чутливості та селективності вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГТТО, рис. 1) шляхом термічної активації взаємодії.

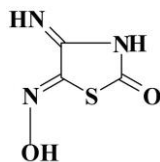


Рис. 1. Структурна формула 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО)  
Fig. 1. Structural formula of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one (HITO)

У попередніх дослідженнях показано перспективність використання комплексів Ir(IV) з ГІТО як аналітичних форм у спектрофотометричному [22–23] та вольтамперометричному [8] аналізі. У [8] показано, що наявність ГІТО у розчинах іридію(IV) спричиняє зростання піка КСВ, проте значна хімічна інертність аквагідроксо-хлоридних комплексів Ir(IV) потребує додаткового зовнішнього впливу для забезпечення максимального виходу аналітичної форми – комплексу Ir(IV) з ГІТО. Класичним підходом для вирішення такого завдання є термічна активація взаємодії, яку успішно використовують в аналітичній хімії МПГ [1, 2].

Встановлено, що після нагрівання розчинів Ir(IV) за наявності ГІТО на фоні натрій хлориду в інтервалі рН 1,0–3,0 пік КСВ простежується лише при рН 3,0 (рис. 2).

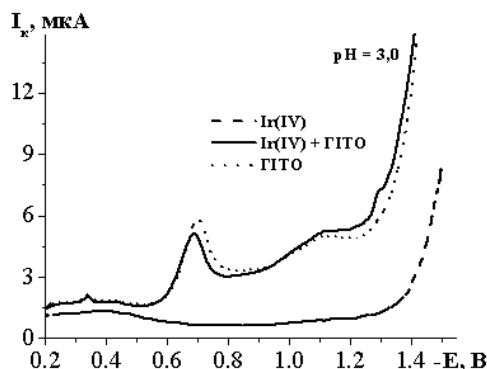


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів ГІТО та Ir(IV) за наявності та відсутності ГІТО на фоні NaCl після термічної активації взаємодії

( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\mu = 0,3$  M,  $V = 1,0$  V/s,  $\tau_{\text{нагр.}} = 30$  хв)

Fig. 2. Voltammograms of HITO solutions and of Ir(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO at the background of NaCl after heating

( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{\text{HITO}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\mu = 0,3$  M,  $V = 1,0$  V/s,  $\tau_{\text{heat.}} = 30$  min)

Аналогічно до умов спектрофотометричного визначення іридію(IV) з використанням ГІТО найбільш перспективним також виявився ацетатний буферний розчин (рис. 3, а), незважаючи на те, що за цих умов концентрація іонів гідроксонію, відновлення яких відповідає за аналітичний сигнал, є значно нижчою. Таке стрімке зростання піка КСВ на фоні ацетатного буферного розчину може бути спричинене максимальним переведенням всіх форм іридію(IV) в каталітично активні форми, а також відсутність гідролізу ГІТО по іміногрупі, що також є небажаним процесом.

Вольтамперограми ГІТО та іридію(IV) за наявності ГІТО на фоні аміачного буферного розчину містять піки відновлення продуктів гідролізу органічного реагента (рис. 3, б). Наявність цих додаткових катодних піків лише загромаджує вольтамперограму, причому зростання піків КСВ є незначним.

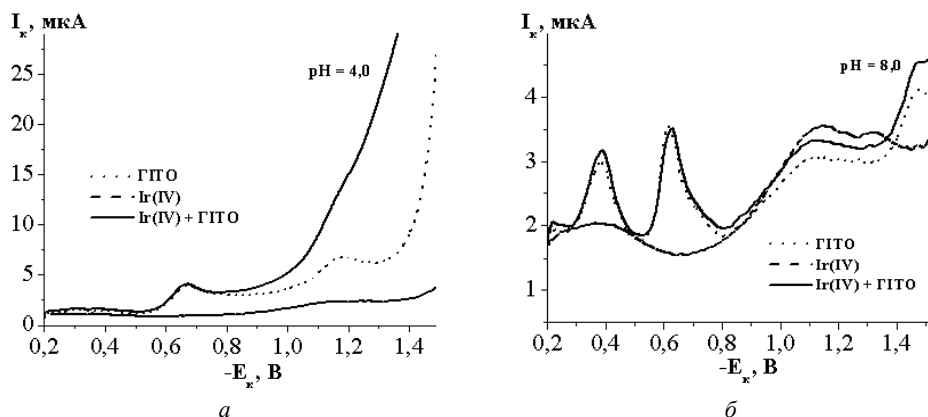


Рис. 3. Вольтамперограми розчинів ГІТО та Ir(IV) за наявності та відсутності ГІТО на фоні ацетатного (а) та аміачного (б) буферних розчинів після термічної активації взаємодії ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\tau_{\text{нагр.}} = 30$  хв)

Fig. 3. Voltammograms of HITO and of Ir(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO after heating using acetate buffer (a) and ammonia buffer (b) as a supporting electrolyte ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2.5 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\mu = 0.3$  M,  $V = 1.0$  V/s,  $\tau_{\text{heat.}} = 30$  min)

Отже, максимальне зростання піка КСВ у розчинах Ir(IV) з ГІТО після термічної активації взаємодії простежується за рН 4,0 (рис. 4).

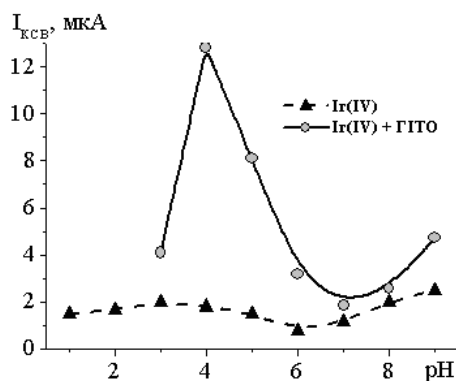


Рис. 4. Залежності висоти піка КСВ у розчинах Ir(IV) за відсутності та наявності ГІТО від кислотності середовища після термічної активації взаємодії ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\tau_{\text{нагр.}} = 30$  хв)

Fig. 4. The dependence of height of HCC peak in Ir(IV) solutions at the absence and at the presence of HITO from medium acidity after thermal activation of the interaction ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2.5 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\mu = 0.3$  M,  $V = 1.0$  V/s,  $\tau_{\text{heat.}} = 30$  min)

З рис. 5 бачимо, що максимальне значення висоти піка КСВ простежується на вольтамперограмах розчинів Ir(IV) за наявності ГІТО лише після 30 хв нагрівання на водяній бані, що зумовлено, як уже було зазначено, значною кінетичною інертністю аквахлоридних комплексів Ir(IV).

За подальшого нагрівання розчинів простежується незначне зменшення піка КСВ: різниця у висотах піків КСВ після 30 хв нагрівання та після 60 хв становить усього 3 %, що є в межах допустимої похибки методу.

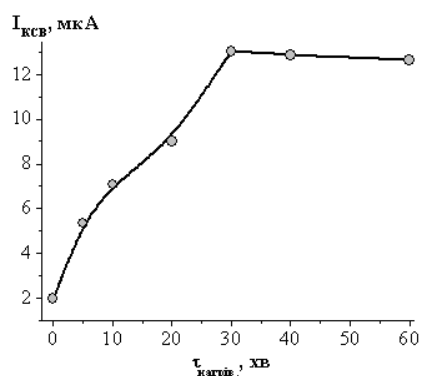


Рис. 5. Вплив тривалості нагрівання на висоту піку КСВ в розчинах Ir(IV) за наявності ГІТО ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\text{pH} = 4,0$ )

Fig. 5. The influence of heating duration on the height of HCC peak in Ir(IV) solutions at the absence of НІТО ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{НІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\text{pH} = 4,0$ )

Під час дослідження залежності висоти піку КСВ в розчинах Ir(IV) від концентраційного надлишку ГІТО (рис. 6) встановлено, що у досліджуваному інтервалі концентрацій ГІТО неможливо досягти такого оптимального надлишку реагента, який забезпечує постійне значення висоти піка КСВ.

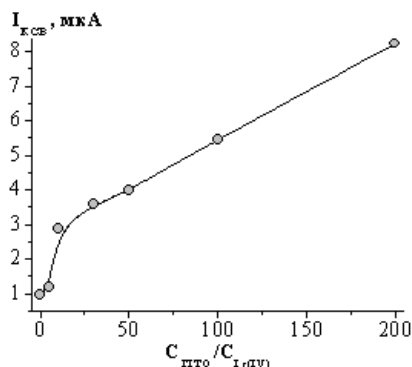


Рис. 6. Залежність струму піку КСВ у розчинах Ir(IV) від концентраційного надлишку ГІТО після нагрівання розчину ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\text{pH} = 4,0$ ,  $\tau_{\text{нагр}} = 30$  хв)

Fig. 6. The dependence of HCC in Ir(IV) solutions from НІТО concentration excess after heating

( $C_{\text{Ir(IV)}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\text{pH} = 4,0$ ,  $\tau_{\text{heat}} = 30$  min)

Прямопропорційне до концентрації ГІТО зростання піка КСВ пов'язане зі значною кінетичною інертністю комплексів Ir(IV) та високою константою стійкості їхніх аква-хлоридних комплексів, тому зі зростанням концентрації ГІТО зростає вихід комплексної сполуки, проте максимального виходу комплексу не вдається досягти навіть за 200-кратного надлишку ГІТО.

Дослідження інтервалу визначуваних концентрацій Ir(IV) проводили за сталої концентрації ГІТО, яка дорівнює  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М. Встановлено, що за цих умов висота піка КСВ прямопропорційна концентрації Ir(IV), проте залежність характеризується двома інтервалами лінійності (рис. 7).

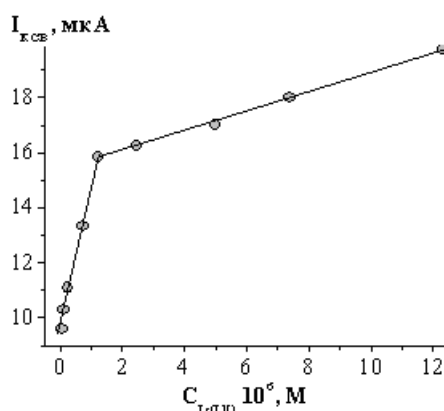


Рис. 7. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії (С<sub>ГІТО</sub> =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, E<sub>к<sup>п</sup></sub> = -1,177 В, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с, рН = 4,0, τ<sub>нагр.</sub> = 30 хв)

Fig. 7. Calibration graph for Ir(IV) voltammetric determination by the peak of hydrogen catalytic currents using HITO after thermal activation of the interaction (С<sub>HITO</sub> =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, E<sub>с<sup>р</sup></sub> = -1.177 В, μ = 0.3 М, V = 1.0 V/s, рН = 4.0, τ<sub>heat.</sub> = 30 min)

Як бачимо з табл. 1, лінійність аналітичного сигналу для першого інтервалу 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.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики методики вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії (С<sub>ГІТО</sub> =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, E<sub>к<sup>п</sup></sub> = -1.177 В, рН = 4,0, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с, τ<sub>нагр.</sub> = 30 хв)

Table 1

Validation parameters of Ir(IV) voltammetric determination using HITO after thermal activation of the interaction (С<sub>HITO</sub> =  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, E<sub>с<sup>р</sup></sub> = -1.177 В, рН = 4,0, μ = 0.3 М, V = 1.0 V/s, τ<sub>heat.</sub> = 30 min)

Рівняння графіка	$I = 9,57 + 5,12 \cdot 10^6 C_{\text{Ir(IV)}}$	$I = 15,4 + 3,5 \cdot 10^7 C_{\text{Ir(IV)}}$
Межа виявлення, моль/л	$8,8 \cdot 10^{-8}$	
Інтервал визначуваних концентрацій, моль/л	$(0,06 - 1,2) \times 10^{-6}$	$(0,12 - 1,2) \times 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції, R	0,9972	0,9989

Дослідження селективності вольтамперометричного визначення Ir(IV) (табл. 2) показали, що визначенню не заважають значні концентраційні надлишки переважної більшості іонів супутніх металів, зокрема таких МПГ, як Pd(II) та Os(IV). Найбільший заважаючий вплив серед МПГ проявляють іони Rh(III) та Ru(IV), комплекси яких з ГТО мають вищу каталітичну активність, аніж відповідні комплекси іридію(IV), що супроводжується стрімким зростанням піка КСВ.

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням ГТО після термічної активації взаємодії ( $C_{Ir(IV)} = 2,5 \times 10^{-6}$  М,  $C_{ГТО} = 1,0 \times 10^{-4}$  М,  $E_c^p = -1,177$  В, рН = 4,0,  $\mu = 0,3$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\tau_{нар.} = 30$  хв)

Table 2

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for the voltammetric determination of Ir(IV) using HITO after thermal activation of the interaction ( $C_{Ir(IV)} = 2.5 \times 10^{-6}$  M,  $C_{HITO} = 1.0 \times 10^{-4}$  M,  $E_c^p = -1.177$  V, pH = 4.0,  $\mu = 0.3$  M,  $V = 1.0$  V/s,  $\tau_{heat} = 30$  min)

Іон металу	$C_{Me}/C_{Ru}$	Іон металу	$C_{Me}/C_{Ru}$	Іон металу	$C_{Me}/C_{Ru}$
Ca(II)	100*	Pb(II)	50	Ni(II)	10
Ba(II)	100*	Mn(II)	100*	Pd(II)	10
Al(III)	100*	Tb(III)	100*	Ru(IV)	заважає
Mg(II)	100*	Gd(III)	100*	Rh(III)	заважає
Cu(II)	30	Cr(III)	100*	Os(IV)	10
Zn(II)	30	Fe(III)	30	Pt(IV)	1
Cd(II)	20	Co(II)	10		

\* Більші надлишки не досліджували.

Заважаючий вплив іонів Co(II), Ni(II) і, меншою мірою, Cd(II) також проявляється у зростанні піка КСВ, ймовірно, причиною виявленого ефекту є утворення на поверхні р.к.е. каталітично активних інтерметалідів  $Ir_xM_y$  чи  $Ir_xM_yHg_z$ . Утворення таких сполук внаслідок електрохімічного відновлення багатоконпонентних розчинів описане в літературі і навіть цілеспрямовано використовують для інверсійно вольтамперометричного визначення деяких платиноїдів [45–46].

Розроблену методику успішно апробовано під час визначення іридію в трикомпонентних сплавах (табл. 3). Для перевірки правильності розробленої методики як референтну використовували спектрофотометричну методику визначення іридію(IV) у сплавах [30]. Результати вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням розробленої методики добре корелюють з референтною спектрофотометричною методикою [30] та вмістом, розрахованим за атомними відсотками. Значення  $S_r$  не перевищує похибку фізико-хімічних методів аналізу.



Таблиця 3

Результати вольтамперометричного визначення Ir(IV) у сплавах з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ( $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \times 10^{-4}$  М,  $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,177$  В, рН = 4,0,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\tau_{\text{нагр.}} = 30$  хв)

Table 3

The results of Ir(IV) voltammetric determination in alloys using HITO after thermal activation of the interaction ( $C_{\text{HITO}} = 1.0 \times 10^{-4}$  M,  $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -1.177$  V, pH = 4.0,  $\mu = 0.3$  M,  $V = 1.0$  V/s,  $\tau_{\text{heat.}} = 30$  min)

Зразок сплаву	Знайдено Ir(IV), мг	$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$ , мкг	$S_r$ , %	Референтна методика [58]	
				$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$ , мкг	$S_r$ , %
Tb <sub>2</sub> Ir <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> , m <sub>нав.</sub> = 79,0 мг m(Ir) <sub>розр.</sub> = 40,0 мг	37,9 40,4 41,8	40,0 ± 4,8	4,9	40,8 ± 1,3	1,3
Gd <sub>2</sub> Ir <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> , m <sub>нав.</sub> = 58,5 мг m(Ir) <sub>розр.</sub> = 29,7 мг	30,1 29,3 30,5	30,0 ± 1,5	2,0	30,0 ± 0,8	1,0

#### 4. Висновки

Встановлено, що термічна активація взаємодії іридію(IV) з ГІТО сприяє покращенню чутливості та селективності вольтамперометричного визначення іридію(IV) внаслідок збільшення концентрації каталітично активної форми платинового металу. Хоча методика з попередньою термічною активацією взаємодії поступається в експресності визначення аналогічній методиці без нагрівання розчинів [8], проте методика з попередньою термічною активацією взаємодії значно переважає останню за селективністю визначення. Останнє дає можливість проводити аналіз реальних об'єктів з більш складною матрицею, що було успішно підтверджено під час аналізу трикомпонентних сплавів.

1. *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).
2. *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).
3. *Tymoshuk O. S.* Voltammetry of ruthenium compounds in the presence of platinum group metals // Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.). Oles Honchar Dnipro National Uni. Dnipropetrovsk, 2003. 247 p. (in Ukrainian).
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: <https://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. *Tymoshuk O. S., Kharchuk R. V.* Voltammetric determination of Ir (IV) using 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehyde oxime // *Methods Objects Chem. Anal.* 2011. Vol. 6, No. 4. P. 241–246.
8. *Rydchuk P., Tymoshuk O., Oleksiv L., Patsay I.* Voltammetric determination of iridium (IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 145–155. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.324>
9. *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: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.014>
10. *Horishny V., Chaban T., Matiychuk V.* Synthesis and anticancer properties of 5-(1H-benzimidazol-2-ylmethylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-ylcarboxylic acids // *Pharmacia.* 2021. Vol. 68. P. 195–200. DOI: <https://doi.org/10.3897/pharmacia.68.e49224>
11. *Horishny V. Y., Matiychuk V. S.* Synthesis and Antitumor Activity of New 5-Ylidene Derivatives of 3-(Furan-2-ylmethyl)-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. Vol. 56. P. 1600–1605. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107042802009016X>
12. *Horishny V. Y., Matiychuk V. S.* Synthesis, physicochemical properties, drug likeness, and antitumor activity of 2-[5-(4-bromobenzylidene)-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-3-yl]-3-methylbutanoic acid esters and amides // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. P. 25–31. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070428021010048>
13. *Pokhodylo N., Manko N., Finiuk N., Klyuchivska O., Matiychuk V., Obushak M., Stoika R.* Primary discovery of 1-aryl-5-substituted-1H-1, 2, 3-triazole-4-carboxamides as promising antimicrobial agents // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1246. P. 131146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.13114>
14. *Horishny V. Y., Matiychuk V. S.* Synthesis, Antimicrobial and Antitumor Properties of 5-Thiophen-2-ylmethylene-2-Thioxothiazolidin-4-one Derivatives // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2021. Vol. 47. P. 749–756. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1068162021030079>
15. *Horishny V., Chaban T., Matiychuk V.* Synthesis of New 2-(4-Oxothiazolidin-2-ylidene)-acetamides as Potential Antimicrobial Agents // *FABAD J. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 45, No. 3. P. 211–218.
16. *Chaban T., Matiichuk Yu., Chulovska Z., Tymoshuk O., Chaban I., Matiychuk V.* Synthesis and biological evaluation of new 4-oxo-thiazolidin-2-ylidene derivatives as antimicrobial agents // *Archiv der Pharmazie.* 2021. P. e2100037. DOI: <https://doi.org/10.1002/ardp.202100037>
17. *Myrko I. I., Chaban T. I., Ogurtsov V. V., Matiychuk V. S.* Synthesis and investigation of antimicrobial activity of certain pyrazole – substituted 7H-[1,2,4]triazolo[3,4-B][1,3,4]thiadiazines // *Pharm. J.* 2021. Vol. 1. P. 5–13. DOI: <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2021.1.11986>
18. *Chulovska Z., Chaban T., Drapak I., Matiychuk V., Chaban I., Nektegaev I.* Synthesis of some C5 substituted 4-phenylimino-thiazolidin-2-ones as possible anti-inflammatory agents // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021. Vol. 11. P. 8009–8017. DOI: <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.80098017>
19. *Chulovska Z. I., Drapak I. V., Chaban T. I., Matiychuk V. S., Chaban I. G., Ogurtsov V. V.* Synthesis and primary screening of the antioxidant activity of some 4-thioxo- and 4-imino- thiazolidin-2-ones // *Farmatsevtichnyi Zhurnal.* 2021. Vol. 1. P. 17–25. DOI: <https://doi.org/10.32352/0367-3057.1.21.02>

20. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P., Matiychuk 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://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>
21. *Lozynska L., Tymoshuk O.* Spectrophotometric investigation of 4-imino-1,3-thiazolidine-2,5-dione-5-oxime interaction with iridium (IV) ions // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55 (1). P. 275–282.
22. *Lozynska L., Tymoshuk O.* 5-Hidroksyiminno-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.
23. *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>
24. *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 // *Mater.Sci.* 2019. Vol. 55, No 3. P. 455–459. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00325-9>
25. *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) // *J. Chem.* 2020. Vol. 2020. Article ID 8141853. 8 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
26. *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>
27. *Lozynska L. V., Tymoshuk O. S., Chaban T. I.* 5-Hidroksyiminno-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: <https://doi.org/10.17721/moca.2014.50-54>
28. *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>
29. *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. Met. Alloys.* 2014. Vol. 7 (1/2). P. 119–122.
30. *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.
31. *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>
32. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T., Tymoshuk S., Matiychuk 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: <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.139>

33. 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 Objects Chem. Anal.* 2019. Vol. 14, No. 3. P. 136–145. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2019.130-139> (in Ukrainian).
34. Rydchuk P., Labyk O., Oleksiv L., Tymoshuk O., Chaban T. Voltammetric determination of Pd(II) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after thermal activation of the interaction // *Chem. Chem. Technol.* 2021. Vol. 15, No. 3. P. 324–329. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.324>
35. 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 // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61 (1). P. 165–177. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.165> (in Ukrainian).
36. 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).
37. 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).
38. Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O. Potentiostat for polarography with high sweep rate // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (1). P. 219–224 (in Ukrainian).
39. Rydchuk M. V. Acid mono-dyes as reagents for spectrophotometric determination of osmium (IV) in the presence of platinum // *Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.); Lviv*, 2010. 196 p. (in Ukrainian).
40. Guidelines for inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol. 5: Trans. from German / Edited by G. Brauer. Moscow: Mir, 1972. 360 p., ill. (in Russian).
41. 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).
42. 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).
43. Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O., Mykhalyna G. Simple Titrimetric Method for the Determination of Osmium(IV) in Chloride Standard Solutions and Intermetallic Alloys // *Mater. Sci.* 2010. Vol. 46, No. 3. P.108–115.
44. Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Moscow: Atomizdat, 1974. 192 p. (in Russian).
45. Ustinova E. M., Pshenichkin A. Ya., Kolpakova N. A. Study of the graphite electrode surface with In and Pt deposits // *Advanced Mater. Res.* 2014. Vol. 1040. P. 376–381.
46. Ustinova E. M., Kolpakova N. A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of Cu from the intermetallic phase of Cu<sub>3</sub>Pt // *Procedia Chem.* 2014. Vol. 10. P. 271–274.

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF IRIDIUM(IV) USING  
5-HYDROXYIMINO-4-IMINO-1,3-THIAZOLIDIN-2-ONE AFTER THERMAL  
ACTIVATION OF THE INTERACTION****P. Rydchuk\*, O. Tymoshuk, L. Oleksiv, I. Patsai, V. Babin,***Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua*

5-Hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one was proposed as the organic reagent for the voltammetric determination of iridium(IV). The complex compound of iridium(IV) and 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one is the analytical form in the proposed voltammetric method. However, due to the significant kinetic inertness of aqua-hydroxo-chloride complexes of iridium(IV), the complexation with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one is too slow. To ensure the maximum yield of the complex compound of iridium(IV) with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one, one of the classic methods of analytical chemistry of platinum group elements was utilized, viz. the thermal activation of analyte's interaction with . This approach made it possible to improve the validation parameters of the voltammetric technique comparing with the adding of an excess of organic analytical reagent, but without additional thermal activation of the interaction.

The optimal conditions of Ir(IV) voltammetric determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one were established, viz. 0.3 M acetate buffer solution (pH 4.0) is a background electrolyte, a concentration of the organic reagent is  $1.0 \times 10^{-4}$  M, a duration of heating of solutions on boiling water bath is 30 min, a potential of hydrogen catalytic currents peak is  $E_c^p = -1.177$  V. The sensitive method for the voltammetric determination of iridium(IV) was developed (LOD =  $8.5 \times 10^{-8}$  M). The concentration intervals for Ir(IV) quantification consist of two linearity ranges of the analytical signal and cover more than two concentration orders ( $6.0 \times 10^{-8}$ – $1.2 \times 10^{-6}$  M and  $1.2 \times 10^{-6}$ – $1.2 \times 10^{-5}$  M). Significant concentration excesses of concomitant metals ions, in particular, palladium(II) and osmium(IV), do not interfere with iridium(IV) voltammetric determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after thermal activation of the interaction. The accuracy of the elaborated method was tested on the analysis of real samples, viz. three-component intermetallic alloys  $Tb_2Ir_3Al_9$  and  $Gd_2Ir_3Al_9$ .

*Keywords:* iridium, hydrogen catalytic currents, azolidone, thermal activation.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022