

УДК 543.552+546.924+547.789

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

П. Ридчук*, , О. Тимошук , І. Пацай 

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

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено вплив термічної активації взаємодії іонів платини(IV) із похідним азолідонного ряду – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном. Виявлено, що максимальне зростання висоти піку каталітичних струмів водню у розчинах платини(IV) за наявності 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону простежується після нагрівання розчину на водяній бані впродовж 40 хв (90 °C) на фоні 0,3 М NaCl за pH = 2,0 (HCl). Розроблено чутливу методику вольтамперометричного визначення Pt(IV) ($C_{\min} = 6,6 \cdot 10^{-9}$ М) за піком каталітичних струмів водню з інтервалом лінійності аналітичного сигналу в межах двох концентраційних порядків. Досліджено селективність методики щодо іонів супутніх металів. Правильність розробленої методики перевірено на складних модельних розчинах способом “введено–знайдено”.

Ключові слова: платина, каталітичні струми водню, азолідон, оксим.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.101>

1. Вступ

Широке застосування платини різноманітними галузями промисловості розширює спектр потенційних об'єктів аналітичного контролю вмісту цього елемента [1]. Таким чином розробка простих та економічно доступних методик визначення платини, орієнтованих на сучасні об'єкти аналізу, залишається актуальним завданням аналітичної хімії платиноїдів. Завдяки електро-каталітичним властивостям платини в реакціях електрохімічного відновлення іонів водню та функціональних груп органічних реагентів різновиди вольтамперометрії мають безперечну перевагу серед методів визначення платини. Найбільший відсоток добутої платини використовують для виготовлення автомобільних каталізаторів доокиснення вихлопних газів, отож визначення платини у відпрацьованих каталізаторах є важливим для сучасної аналітичної хімії платини [2–8]. Водночас інтенсивне використання транспорту та механізації в агросекторі спричинює до забруднень платиною міського повітря [9], а також с/г ґрунтів та продукції, яка на них вирощена [10–13].

Деякі представники класу азолідонів добре зарекомендували себе як перспективні органічні аналітичні реагенти в спектрофотометрії металів платинової групи [14–20]. Використаний в роботі 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО) досліджений вольтамперометрично [21] і з його використанням розроблені високочутливі методи вольтамперометричного визначення Pd(II) [22–23], Ru(IV) [24], Ir(IV) [25], Rh(III) [26] та Pt(IV) [27], зокрема після термічної активації взаємодії [28].

2. Матеріали та методика експерименту

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій установці з лінійною або трикутною формою накладання напруги поляризації MTech OVA-410, виготовленій на кафедрі аналітичної хімії ЛНУ ім. Івана Франка [29]. Для вольтамперометричних досліджень використовували триелектродну комірку з ртутним крапельним індикаторним електродом (р.к.е.); насиченим каломелевим електродом порівняння (н.к.е.) та платиновим допоміжним електродом. Дослідження проводили в інтервалі швидкостей накладання напруги поляризації від 0,5 до 2,5 В/с. Вольтамперограми одержували за кімнатної температури (~20 °С). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 10 ± 1 хв.

Потенціометричне титрування розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) проводили за допомогою іономіра ЕВ-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 4,0–7,0; 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 BaO₂ використовували муфельну піч 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 платини(IV), які готували з точної наважки металеві платини (дротина) високої чистоти ($\omega = 99,99\%$) згідно з [30].

Для дослідження селективності вольтамперометричного визначення Pt(IV) щодо іонів супутніх металів використовували хлоридні розчини Rh(III), Ru(IV) та Ir(IV), які готували з відповідних металів (чистота 99,99%) шляхом спікання точної наважки з п'ятикратним надлишком BaO₂. Розчин Os(IV) готували розчиненням наважки OsO₄ (чистота 99,9%) в концентрованій хлоридній кислоті. Розчин Pd(II) готували розчиненням пластинки металевого паладію (чистота 99,9%) згідно з [30]. Точні концентрації Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) у приготованих вихідних розчинах визначали згідно з [31]. Для визначення точної концентрації Rh(III) у вихідному розчині використовували методику [32]. Ідентифікацію форм існування металів платинової групи в приготованих розчинах виконували звірянням спектральних характеристик спектрів абсорбції поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [33].

Для приготування робочих розчинів Ir(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Pt(IV) та Pd(II) менших концентрацій точну аликвоту розчину розводили в 3 М HCl.

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

Розчини фонових електролітів (NaCl, CH₃COONa, NH₄Cl) готували розчиненням точної наважки відповідної солі кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” у дистильованій воді.

Вихідний розчин органічного реагенту з концентрацією 5,0·10⁻³ М готували розчиненням точної наважки реагента в етанолі (96 %). Робочі розчини ГІТО готували розведенням аликвоти вихідного розчину в етанолі.

Методика вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону після термічної активації взаємодії.

У хімічну склянку ємністю 40 мл вносять аликвоту розчину, що містить 98 нг–9,8 мкг Pt(IV), додають 0,50 мл 5,0·10⁻³ М розчину 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 4 мл 2 М розчину NaCl та дистильовану воду до ~15 мл. За допомогою 1 М розчинів HCl та NaOH встановлюють рН 2,0. Після чого розчин переносять у мірну колбу ємністю 25,0 мл та заповнюють до позначки дистильованою водою. Приготований розчин поміщають у водяну баню і нагрівають (90°C) впродовж 40 ± 5 хв. Після цього розчин охолоджують до кімнатної температури, повторно контролюють рН. Одержаний розчин переносять в полярографічну комірку та барботують очищеним аргоном впродовж 10 хв. Після цього одержують вольтамперограму в діапазоні потенціалів (-0,20)–(-1,50) В та вимірюють висоту катодного піку за потенціалу -1,122 В. Концентрацію Pt(IV) в розчині визначають способом добавок чи градуувального графіка.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Нагрівання розчинів є найпростішим способом активації взаємодії іона платинового металу з лігандом і має широке застосування в аналітичній хімії платинових металів. Насамперед це спричинено значною кінетичною інертністю комплексів платинових металів, порівняно з іонами інших важких металів. У переважній більшості спектрофотометричних методик визначення платинових металів максимального виходу комплексної сполуки досягають лише після тривалого нагрівання розчинів [14]. Оскільки вплив ГІТО (рис. 1) проявляється через комплексоутворення з Pt(IV), доцільним було дослідити вплив нагрівання розчинів Pt(IV) за наявності ГІТО на вольтамперні характеристики катодних піків.

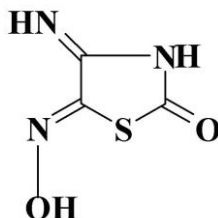


Рис. 1. Структурна формула 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО)

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

Встановлено, що наявність ГІТО у розчинах Pt(IV) на фоні ацетатного та аміачного буферних розчинів спричиняє зростання піку каталітичних струмів водню (КСВ), але цей ефект є незначним і аналітична методика на його основі не володітиме високими метрологічними характеристиками (рис. 2). Крім того, зважаючи на те, що піки КСВ простежуються на вольтамперограмах розчинів самої платини(IV) після їхнього нагрівання, ефект зростання піку КСВ за наявності ГІТО може бути адитивним (рис. 2). Тобто зростання піку КСВ на фоні ацетатного та аміачного буферних розчинів може бути спричинене накладанням піку відновлення іміногрупи ГІТО та власне піку КСВ, оскільки потенціали цих піків є близькими.

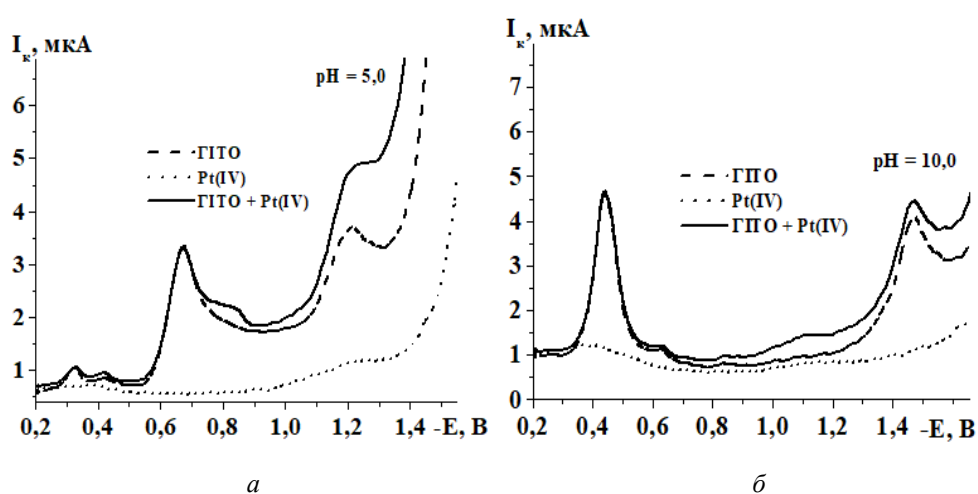


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів ГІТО, Pt(IV) за відсутності та наявності ГІТО на фоні ацетатного (а) та аміачного (б) буферних розчинів після термічної активації взаємодії ($C_{Pt(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{нагрів.} = 30$ хв)

Fig. 2. Voltammograms of HITO and of Pt(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO using acetate buffer (a) and ammonia buffer (b) after thermal activation of the interaction ($C_{Pt(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{heat.} = 30$ min)

Після нагрівання на водяній бані розчинів Pt(IV) за наявності ГІТО на вольтамперограмах не простежується поява нових катодних піків комплексних сполук, за винятком розчинів на фоні ацетатного буфера. На взаємодію Pt(IV) та ГІТО вказує також зниження висоти катодних піків оксимної та іміногруп ГІТО за наявності в розчині платини(IV) (рис. 3).

Найбільш перспективним фоновим електролітом для розробки методики вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО є натрій хлорид у кислому середовищі. Як бачимо з рис. 4, на цьому фоні зростання піку КСВ за наявності ГІТО є максимальним. Додатковою перевагою цього фону є відсутнє накладання на пік КСВ піку відновлення іміногрупи, оскільки вона практично повністю гідролізує в кислому середовищі після нагрівання розчину (рис. 4).

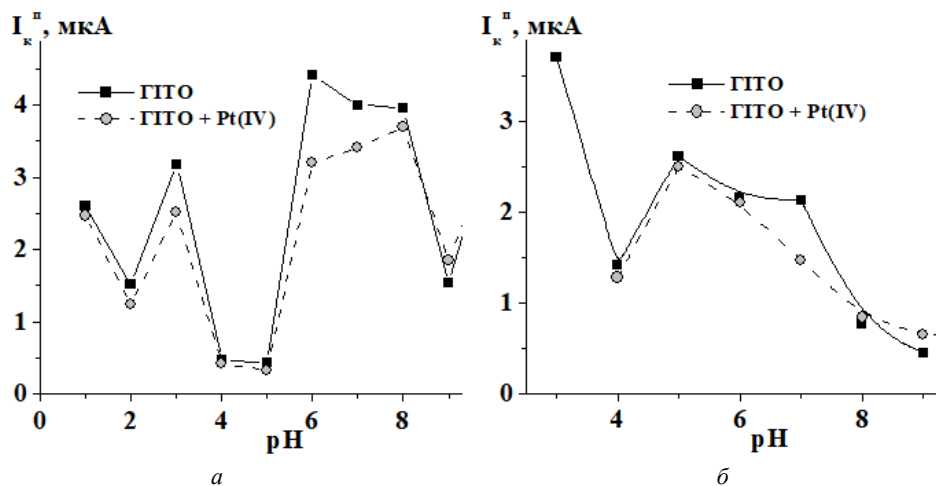


Рис. 3. Залежність висоти катодних піків оксимної (а) та іміногрупи (б) у системі ГІТО–Pt(IV) від кислотності середовища після термічної активації взаємодії ($C_{Pt(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0,3$ M, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{нагрів.} = 30$ хв)
 Fig. 3. The dependence of height of cathode peaks of oxime group (a) and imino group (b) in the HITO–Pt(IV) system on medium acidity after thermal activation of the interaction ($C_{Pt(IV)} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{HITO} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{heat.} = 30$ min)

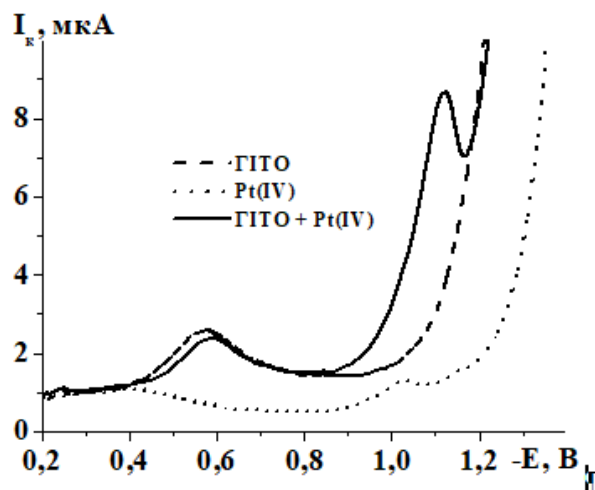


Рис. 4. Вольтамперограми розчинів ГІТО, Pt(IV) за наявності та відсутності ГІТО після термічної активації взаємодії на фоні NaCl ($C_{Pt(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 2,0, $\mu = 0,3$ M, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{нагрів.} = 30$ хв)
 Fig. 4. Voltammograms of HITO and of Pt(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO after heating using NaCl as a supporting electrolyte ($C_{Pt(IV)} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{HITO} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, pH = 2.0, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{heat.} = 30$ min)

Встановлено, що після термічної активації взаємодії максимальне зростання піку КСВ в системі Pt(IV)–ГІТО простежується на фоні натрій хлориду за рН 3,0 (рис. 5).

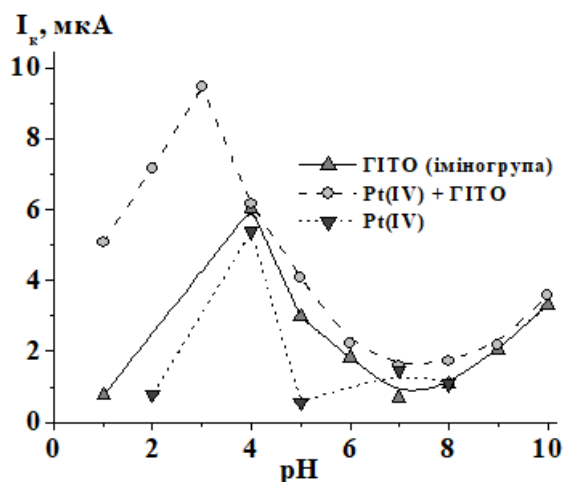


Рис. 5. Залежність висоти піків КСВ в розчинах Pt(IV) за відсутності та наявності ГІТО та піку відновлення іміногрупи від кислотності середовища після термічної активації взаємодії (C_{Pt(IV)} = 2,0·10⁻⁶ M, C_{ГІТО} = 5,0·10⁻⁵ M, μ = 0,3 M, V = 1,0 В/с, τ_{нагрів.} = 30 хв)
Fig. 5. The dependence of height of HCC peak in Pt(IV) solutions at the absence and at the presence of HITO and of the height of imino group reduction on medium acidity after thermal activation of the interaction (C_{Pt(IV)} = 2.0·10⁻⁶ M, C_{HITO} = 5.0·10⁻⁵ M, μ = 0.3 M, V = 1.0 V/s, τ_{heat.} = 30 min)

Проте це зростання, найбільш імовірно, спричинене адитивним ефектом, зумовленим накладанням катодного піку іміногрупи, який простежується на вольтамперограмах розчинів ГІТО в діапазонах потенціалів піку КСВ. Отож визначення малих кількостей Pt(IV) за цих умов буде утрудненим. Таким чином найбільш оптимальним значенням кислотності середовища є рН 2,0, оскільки за цих умов ефект зростання піку КСВ за наявності ГІТО залишається значним, крім того, відсутній заважаючий вплив ГІТО на висоту піку КСВ внаслідок термічного гідролізу іміногрупи. За подальшого збільшення кислотності середовища (рН = 1,0) пік КСВ характеризується більш розмитим максимумом, що значно ускладнюватиме вимірювання величини аналітичного сигналу.

Під час дослідження оптимального часу нагрівання розчинів встановлено, що максимальне зростання аналітичного сигналу спостерігається лише після 40 хв нагрівання на водяній бані за температури 90 °С (рис. 6).

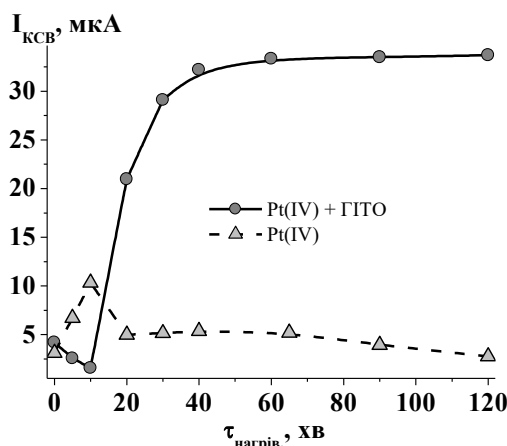


Рис. 6. Залежність висоти піку КСВ у розчинах Pt(IV) за відсутності та наявності ГІТО від тривалості нагрівання ($C_{\text{Pt(IV)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0,3 \text{ M}$, $\text{pH} = 2,0$, $V = 1,0 \text{ В/с}$)
 Fig. 6. The dependence of height of HCC peak in Pt(IV) solutions at the absence and at the presence of HITO on the duration of heating ($C_{\text{Pt(IV)}} = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 2.0$, $\mu = 0.3 \text{ M}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$)

Оптимізація умов вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії дала змогу у два рази розширити інтервал лінійності аналітичного сигналу, порівняно з методикою без термічної активації [27]. Термічна активація сприяє більш повній взаємодії Pt(IV) з ГІТО, внаслідок чого величина піку КСВ прямопропорційно залежить від концентрації Pt(IV) в концентраційному інтервалі, який охоплює два порядки (рис. 7).

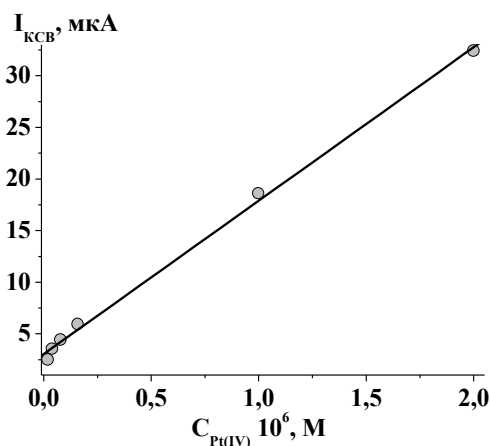


Рис. 7. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Pt(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,122 \text{ В}$, $\text{pH} = 2,0$, $\mu = 0,3 \text{ M}$, $V = 1,0 \text{ В/с}$, $\tau_{\text{нагрів.}} = 40 \text{ хв}$)
 Fig. 7. Calibration graph for Pt(IV) voltammetric determination by the peak of HCC using HITO after thermal activation of the interaction ($C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -1.122 \text{ В}$, $\text{pH} = 2.0$, $\mu = 0.3 \text{ M}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$, $\tau_{\text{heat.}} = 40 \text{ min}$)

За чутливістю визначення (табл. 1) розроблена вольтамперометрична методика може конкурувати навіть з такими високочутливими різновидами, як інверсійна вольтамперометрія. Водночас розроблена методика є достатньо простою у виконанні і не потребує використання дорогого обладнання та токсичних органічних розчинників.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики методики вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_c^{\text{II}} = -1,122$ В, рН = 2,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{\text{нагрів.}} = 40$ хв)

Table 1

Validation parameters of the method of Pt(IV) voltammetric determination using HITO after thermal activation of the interaction ($C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $E_c^{\text{P}} = -1.122$ V, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{\text{heat.}} = 40$ min)

Рівняння графіка	$\Delta I = 3,03 + 1,49 \cdot 10^8 C_{\text{Pt(IV)}}$
Межа виявлення, М	$6,6 \cdot 10^{-9}$
Інтервал визначуваних концентрацій, М	$(0,02 - 2,0) \cdot 10^{-6}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9989

Вольтамперометричне визначення Pt(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії можливе за значних концентраційних надлишків іонів супутніх металів (табл. 2). Винятком є лише іони Co(II), які також утворюють з ГІТО каталітично активний комплекс та Cu(II), які, ймовірно, утворюють змішаний комплекс Pt(IV)–Cu(II)–ГІТО, що також характеризується високою каталітичною активністю. Натомість вплив Mn(II) полягає в незначному ускладненні вимірювання струму фону через часткове накладання піків.

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ($C_{\text{Pt(IV)}} = 5,0 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_c^{\text{II}} = -1,122$ В, рН = 2,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{\text{нагрів.}} = 40$ хв)

Table 2

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for the voltammetric determination of Pt(IV) using HITO after thermal activation of the interaction ($C_{\text{Pt(IV)}} = 5.0 \cdot 10^{-7}$ M, $C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $E_c^{\text{P}} = -1.122$ V, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{\text{heat.}} = 40$ min)

Іон металу	$C(\text{Me}^{n+})/C(\text{Pt}^{4+})$	Іон металу	$C(\text{Me}^{n+})/C(\text{Pt}^{4+})$	Іон металу	$C(\text{Me}^{n+})/C(\text{Pt}^{4+})$
Ca(II)	100*	Cd(II)	100*	Fe(III)	50
Ba(II)	100*	Pb(II)	100*	Rh(III)	1
Cu(II)	30	Cr(III)	50	Ru(IV)	0,1
Ag(I)	100*	Mn(II)	30	Pd(II)	40*
Al(III)	50	Ni(II)	50	Ir(IV)	10*
Zn(II)	100*	Co(II)	10	Os(IV)	10*

* – Більші надлишки не досліджували.

Окремої уваги заслуговує висока селективність розробленої методики щодо таких іонів платинових металів, як Ir(IV), Os(IV), Pd(II) та Rh(III), а, зважаючи на максимально допустимі концентраційні надлишки іонів Pd(II) та Rh(III), розроблену методику після незначної оптимізації можна рекомендувати для одночасного визначення вмісту Pt(IV) та Pd(II) в таких поширених об'єктах аналізу, як автомобільні каталізатори доокиснення вихлопних газів. Варто зауважити, що використання додаткової термічної активації взаємодії значно покращило селективність визначення Pt(IV), порівняно з методикою без нагрівання розчинів [27].

Правильність розробленої методики підтверджено під час аналізу складних модельних розчинів способом “введено–знайдено” (табл. 3).

Таблиця 3

Результати вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО в складних модельних розчинах після термічної активації взаємодії (C_{ГІТО} = 1,0·10⁻⁴ М, E_{к^н} = -1,122 В, рН = 2,0, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с, τ_{нагрів.} = 40 хв, n = 3; P = 0,95)

Table 3

The results of Pt(IV) voltammetric determination in complex model solutions using HİTO after thermal activation of the interaction

(C_{НІТО} = 1.0·10⁻⁴ М, E_{с^p} = -1.122 В, рН = 2.0, μ = 0.3 М, V = 1.0 V/s, τ_{heat.} = 40 min, n = 3, P = 0,95)

Модельний розчин	Введено Pt(IV)	Знайдено Pt(IV)	$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$, мкг	S _r , %
14 мкг Pd(II) 50 мкг Ca(II) 170 мкг Ba(II) 17 мкг Al(III)	2,4 мкг	2,34 2,57 2,44	2,45 ± 0,29	4,7

Отже, результати апробації розробленої методики (табл. 3) підтверджують правильність вольтамперометричного визначення Pt(IV) після термічної активації взаємодії, оскільки похибка визначення Pt(IV) не перевищує допустимої похибки методу. Зважаючи на це, можна рекомендувати розроблену методику для аналітичного контролю вмісту платини у реальних складних об'єктах.

4. Висновки

Показано, що термічна активація взаємодії у системі Pt(IV)–ГІТО дала змогу розробити високочутливу методику вольтамперометричного визначення Pt(IV). Попередня термічна активація взаємодії забезпечила кращий вихід електроактивного комплексу, що, своєю чергою, спричинило до розширення меж лінійності аналітичного сигналу вдвічі, порівняно з попередньою методикою [27]. Внаслідок зростання аналітичного сигналу також стало можливим визначати мікрокількості платини за більших концентраційних надлишків іонів супутніх металів. Отож термічна активація взаємодії Pt(IV) з ГІТО дає змогу з більшою точністю вольтамперометрично визначати мікрокількості платини в об'єктах зі складною матрицею.

5. Подяки

Колектив авторів щиро вдячний професору кафедри органічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка д.х.н. Матійчуку В. С. за синтезований та наданий для проведення досліджень органічний реагент.

Автори вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. *Zereini F., Wiseman C. L. S.* Platinum Metals in the Environment // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2015. 498 p.
2. *Suoranta T., Zugazua O., Niemelä M.* et al. Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 154. P. 56–62.
3. *Monteiro C. E., Cobelo-Garcia A., Caetano M.* et al. Improved voltammetric method for simultaneous determination of Pt and Rh using second derivative signal transformation – application to environmental samples. // Talanta. 2017. Vol. 175. P. 1–8.
4. *Eskinaa V. V., Dalnovab O. A., Filatovac D. G.* et al. Separation and preconcentration of platinum-group metals from spent autocatalysts solutions using a hetero-polymeric S, N-containing sorbent and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // Talanta. 2016. Vol. 159, No. 1. P. 103–110.
5. *Singh K. K., Ruhela R., Das A.* et al. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads // J. Environ. Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 95–103.
6. *Resano M., del Rosario Flórez M., Queralt I., Marguí E.* Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2015. Vol. 105. P. 38–46.
7. *Dong H., Zhao J., Chen J.* et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. // Int. J. Miner. Process.. 2015. Vol. 145. P. 108–113.
8. *Kowalska J., Kińska K., Paldyna J.* et al. Determination of traces of Pt and Rh in soil and quartz samples contaminated by automobile exhaust after an ion-exchange matrix separation // Talanta. 2014. Vol. 127. P. 250–254.
9. *Dalvi Aditi A., Satpati A. K., Palrecha M. M.* Simultaneous determination of Pt and Rh by catalytic adsorptive stripping voltammetry, using hexamethylene tetramine (HMTA) as complexing agent // Talanta. 2008. Vol. 75. P. 1382–1387.
10. *Amorello D., Orecchio S.* Quantification of platinum in edible mushrooms using voltammetric techniques // Pollutants. 2021. Vol. 1. P. 270–277.
11. *Amorello D., Barreca S., Gulli E.* et al. Platinum and rhodium in wine samples by using voltammetric techniques // Microchem. J. 2017. Vol. 130. P. 229–235.
12. *Melucci D., Locatelli M., Casolari S.* et al. New polluting metals. Quantification in herbal medicines by voltammetric and spectroscopic analytical methods // J. Pharm. Biomed. Anal. 2022. Vol. 211. Art. 114599
13. *Orecchio S., Amorello D.* Platinum and Rhodium in Potato Samples by Using Voltammetric Techniques // Foods. 2019. Vol. 8, No. 59. DOI: [10.3390/foods8020059](https://doi.org/10.3390/foods8020059)

14. *Oleksiv L. V.* Spectrophotometry of new azolidones and their use in analysis // Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.), Taras Shevchenko National University of Kyiv. 2015. 173 p. (in Ukrainian).
15. *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.
16. *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.
17. *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.
18. *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. Art. ID 8141853. 8 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
19. *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. Metals Alloys.* 2014. Vol. 7. P. 119–122.
20. *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>
21. *Hritchenko O., Tymoshuk O., Rydchuk P.* et al. Voltammetry of 4-imino-1,3-thiazolidin-2-one-5-dione // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54, Pt. 1. P. 187–192.
22. *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>
23. *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, Pt. 1. P. 165–177 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.165>
24. Pat. 129442 (Ukraine). Method of voltammetric determination of ruthenium(IV) / *Rydchuk P. V., Tymoshuk O. S., Patsay I. O.* 25.05.2018, publ. 25.10.2018 (in Ukrainian).
25. *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/10.30970/vch.6201.145>
26. 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).
27. *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 of Chem. Analysis.* 2019. Vol. 14, No. 3. P. 136–145 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2019.136-145>

28. Rydchuk P., Tymoshuk O., Patsai I., Oleksiv L. Voltammetric determination of Ruthenium(IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after thermal activation of the interaction // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2024. Iss. 65. P. 171–185.
29. Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O. Potentiostat for polarography with high sweep rate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Iss. 58, Pt. 1. P. 219–224 (in Ukrainian).
30. Guidelines for inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol. 5: Trans. from German / Edited by G. Brauer. Moscow: Mir, 1972. 360 p. (in russian).
31. 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).
32. 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).
33. Rydchuk P.V. Voltammetry of Rh(III) in the presence of organics reagents // Cand. Sci. Thesis (Analit. Chem.), Uzhhorod National University. 2013. 197 p. (in Ukrainian).

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM(IV)
USING 5-HYDROXYIMINO-4-IMINO-1,3-THIAZOLIDIN-2-ONE
AFTER THERMAL ACTIVATION OF THE INTERACTION**

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

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

The effect of thermal activation on the interaction of platinum(IV) ions with an azolidone derivative, 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one, was investigated by the method of linear potential sweep voltammetry. The possibility of using the peak of catalytic hydrogen currents in comparison with the peak of the oxime group for the development of the method for voltammetric determination of platinum(IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after thermal activation of the interaction was shown. The optimal conditions for the voltammetric determination of platinum(IV) by the peak of catalytic hydrogen currents were established: the duration of heating of the analyzed solution was 40 min (using water bath, 90 °C), the background electrolyte was 0.3 M NaCl at pH = 2.0 (HCl). The sensitive method for the voltammetric determination of Pt(IV) (LOD = 1.3 ppb) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after thermal activation of the interaction has been developed. The linearity range of the analytical signal of the proposed method is within two concentration orders. The developed voltammetric method allows to determine platinum(IV) in the presence of significant concentration excesses of most of concomitants metals ions. The accuracy of the elaborated method has been tested on complex model solutions by the “added–found” method.

Keywords: platinum, catalytic hydrogen currents, azolidone, oxime.

Стаття надійшла до редколегії 12.11.2025

Після доопрацювання 12.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026