

Voltammetric Determination of Pt(IV) using 5-Hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidine-2-one

P.V. Rydchuk^{*†}, O.S. Tymoshuk[†], L.V. Oleksiv[†], T.I. Chaban[†], V.S. Matiychuk[†]

[†] Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str. 8, Lviv, Ukraine, 79005; *e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com

[†] Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska Str., 69, Lviv, Ukraine, 79010

Received: June 29 2019; Accepted: September 16, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.130-139

5-Hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidine-2-one has been suggested as a new organic reagent for the voltammetric determination of platinum. The optimal conditions of Pt(IV) voltammetric determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidine-2-one on the peak of catalytic hydrogen currents have been determined: the background electrolyte is 0.3 M NaCl, pH of the solution is 2.0, 50-fold concentration excess of organic reagent. The sensitive method of Pt(IV) voltammetric determination was developed ($LOD = 4.1 \cdot 10^{-9}$ M). The range of determinable contents covers two concentration orders. The selectivity of the developed methods have been studied towards concomitant metals ions. The accuracy of the developed method has been tested on model solutions using "added-found" method. The method has been approved during the analysis of a real sample, viz. the catalyst for oxidation of exhaust gases of the car "Chevrolet".

Keywords: platinum, voltammetry, azolidone, 1,3-thiazole, oxime

Вольтамперометричне визначення Pt(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону

П.В. Ридчук^{*†}, О.С. Тимошук[†], Л.В. Олексів[†], Т.І. Чабан[†], В.С. Матійчук[†]

[†] Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна, 79005;

*e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com

[†] Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 69, Львів, Україна, 79010

Надійшла: 29 червня 2019 р; Прийнята: 16 вересня 2019 р

DOI: 10.17721/moca.2019.130-139

Як новий органічний реагент для вольтамперометричного визначення платини(IV) запропонований 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он. Встановлені оптимальні умови вольтамперометричного визначення Pt(IV) з допомогою 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону за піком каталітичних струмів водню: фоновий електроліт 0.3 М NaCl, рН розчину 2.0, 50-кратний концентраційний надлишок органічного реагента. Розроблено чутливу методику вольтамперометричного визначення Pt(IV) ($C_{min} = 4.1 \cdot 10^{-9}$ М). Інтервал визначуваних вмістів охоплює два концентраційних порядки. Досліджена селективність методики щодо іонів супутніх металів. Правильність розробленої методики перевірено на складних модельних розчинах способом "введено – знайдено". Методику апробовано при аналізі реального об'єкта – каталізатора доокиснення вихлопних газів автомобіля «Chevrolet».

Ключові слова: платина, вольтамперометрія, азолідон, 1,3-тіазол, оксим

Серед усіх платиноїдів саме платина є одним з найбільш застосовуваних металів, оскільки поєднує у собі унікальні каталітичні властивості та значну хімічну інертність. З кожним роком зростають потреби в платині у таких галузях промисловості як автомобілебудування, – на виготовлення каталізаторів доокиснення вихлопних газів автомобілів припадає основна частка промислового використання платини (в сукупності з паладієм та родієм – 30-65%). Також платину та її сплави широко застосовують в промисловому каталізі та ювелірній промисловості, при переробці нафти та органічному синтезі, в електротехніці та

скляній промисловості. Тому розробка простих та доступних методик вольтамперометричного визначення платини, орієнтованих на сучасні об'єкти аналізу, є актуальним завданням аналітичної хімії платиноїдів. Наприклад, розробка нових чутливих методик аналітичного контролю платини у відпрацьованих автокаталізаторах [1-8] дасть змогу оцінити доцільність її рекуперації з конкретного зразка з використанням мінімальної кількості реактивів. Сучасні різновиди вольтамперометрії, такі як інверсійна вольтамперометрія [8,9] та адсорбційна-імпульсна вольтамперометрія [10,11] дають змогу визначати слідові кількості платини в

різнотипних об'єктах.

Завдяки здатності металів платинової групи спричиняти виникнення піків каталітичних струмів водню (КВ) вольтамперометричні методики володіють безперечною перевагою в чутливості та селективності визначення, порівняно з іншими фізико-хімічними методами аналізу [12-14]. Використання органічних аналітичних реагентів дає змогу додатково покращити хіміко-аналітичні характеристики вольтамперометричних методик [14,15].

Похідні азолідонів викликають особливий інтерес як перспективні органічні аналітичні реагенти, оскільки містять функціональні групи з донорними атомами S, N, O [16]. Розвиток хімії азолідонів також пов'язаний з новими підходами до їх синтезу [16-21], дослідженням антимікробної [17,18], протиракової активності [19-21] та встановленню зв'язку структура/антираковий потенціал [20,21]. Дослідження взаємодії нових азолідонів та 1,3-тіазолів з деякими іонами металів дозволило розробити чутливі та селективні методики спектрофотометричного визначення Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) [22] та іонів платиноідів: Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Ir(IV), та Pt(IV) [23]. 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО) є перспективним органічним аналітичним реагентом і для вольтамперометричного визначення металів платинової групи. Методики вольтамперометричного визначення Ru(IV) [24] та Rh(III) [25] дають можливість селективно визначати ці метали на рівні нанограмових кількостей. Таким чином, накопичений експериментальний матеріал давав підстави вважати, що використання ГІТО як аналітичного реагента для вольтамперометричного визначення Pt(IV) дасть змогу розробити методику з високими хіміко-аналітичними характеристиками.

Матеріали і методика дослідження

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій установці з лінійною або трикутною формою накладання напруги поляризації MTech OVA-410 [26]. У роботі використовували триелектродну комірку: індикаторний електрод – ртутний крапельний електрод (р.к.е.), електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.), допоміжний електрод – платиновий. Вольтамперограми досліджуваних розчинів отримували при швидкостях накладання напруги поляризації 0.5-2.5 В/с, за кімнатної температури (~20°C). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 10±1 хв.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі рН-150.М з використанням комбінованого скляного електрода. Потрібне значення рН з точністю ±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); HCl та NH₃×H₂O (рН 7.0-10.0; фоновий електроліт – NH₄Cl), залежно від завдання експерименту.

Вимірювання світлопоглинання проводили на спектрофотометрі ULAB 108 UV, в кюветах з l = 1.0 см.

Нагрівання розчинів проводили на піщаній бані з використанням газового нагріву. Для спікання металічних Rh, Ir, Ru з окиснювальною сумішшю, а також для пробопідготовки автомобільного каталізатора користувалися муфельною піччю марки СНОЛ-1.6.2.008/-М1.

Приготування хлоридних розчинів Pt(IV). В роботі використовували хлоридні розчини Pt(IV) (H₂PtCl₆), приготовані згідно методики [27]. Точну наважку металічної платини розчиняли в суміші концентрованих HCl та HNO₃ кваліфікації "х.ч." у співвідношенні 3:1 в термостійкій склянці, накритій годинниковим склом, при нагріванні на піщаній бані. Після кількісного розчинення одержаний розчин Pt(IV) переводили в хлоридну форму поступовим випарюванням до утворення вологих кристалів з наступним додаванням концентрованої HCl та нагріванням до припинення виділення оксидів нітрогену (з утвореного PtCl₄·NOCl). Одержані вологі кристали розчиняли в 25 мл концентрованої HCl та кількісно переносили в мірну колбу місткістю 100 мл. Концентрація HCl у приготованому таким чином розчині Pt(IV) дорівнювала 3 М.

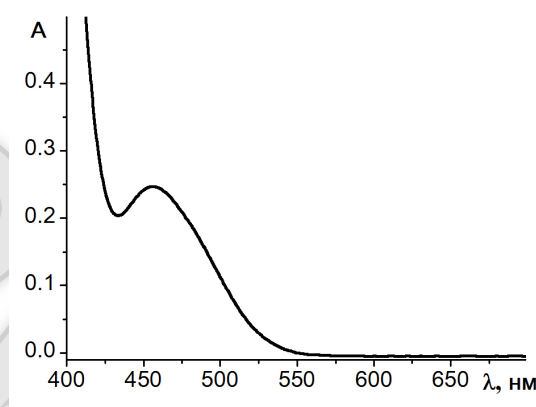


Рис. 1. Електронний спектр поглинання хлоридного розчину Pt(IV) ($C_{\text{Pt(IV)}} = 5.1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 3.0$ М, $l = 1.0$ см).

Іони металів платинової групи, зокрема Pt(IV), залежно від умов приготування та зберігання розчинів можуть перебувати в різних формах існування, при цьому за аналітичний сигнал може відповідати лише якась одна з одержаних форм. Отож, важливим є кількісне переведення всіх форм існування платини в одну та підтвердження одержання саме цієї форми фізичними чи фізико-хімічними методами. Ідентичність електронного спектра поглинання отриманого розчину (рис. 1) зі спектрами, описаними в літературних джерелах [28], дає підстави стверджувати, що домінуючою формою існування Pt(IV) в приготованому розчині

є іон $[PtCl_6]^{2-}$. Для приготування робочих розчинів Pt(IV) з меншою концентрацією точну аліквоту вихідного розчину розводили в 3 М HCl.

Приготування розчинів 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. Цей органічний реагент синтезований співробітниками кафедри загальної, біонеорганічної, фізикоїдної хімії ЛНМУ ім. Данила Галицького та кафедри органічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка [29,30]. Вихідний розчин ГІТО (рис.2), з концентрацією $5.0 \cdot 10^{-3}$ М, готували шляхом розчинення точної наважки реагента в етанолі (96 %).

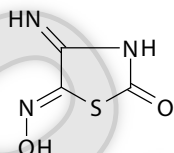


Рис.2. Структурна формула 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО).

Приготування розчинів фонових електролітів та розчинів супутніх металів.

Виготовлення і стандартизація розчинів металів платинової групи. При дослідженні селективності вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО за наявності іонів супутніх металів в роботі використовували хлоридні розчини Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) та Pd(II). Розчини родію(III), іридію(IV) та рутенію(IV) готували з відповідних металів (чистота 99.99%) шляхом спікання точної наважки з п'ятикратним надлишком BaO_2 . Розчин осмію(IV) готували розчиненням OsO_4 в концентрованій HCl та витримували впродовж місяця в темному місці [31].

Розчини деяких платиноїдів потребували додаткової стандартизації, оскільки в процесі приготування розчинів Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV) з порошок металів могли відбутись їх втрати, пов'язані з проникненням у стінки тиглів чи розбризкуванням під час розчинення плавів, а втрати Os(IV) могли бути зумовлені леткістю OsO_4 . Точну концентрацію Rh(III) в приготованому розчині визначали згідно [32]. Точну концентрацію Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) в приготованих розчинах визначали за результатами потенціометричного йодометричного титрування згідно [33]. Хлоридний розчин Pd(II) готували шляхом розчинення точної наважки відповідного металу (чистота 99.9%) у суміші концентрованих хлоридної та нітратної кислот у співвідношенні 3:1 в термостійкій склянці, накрійтій годинниковим склом, при нагріванні на піщаній бані. Після повного розчинення одержаний розчин Pd(II) переводили в хлоридну форму шляхом поступового випарювання до утворення вологих кристалів та наступного додавання концентрованої HCl. Після цього вміст склянки знову нагрівали, доки не припинялось виділення оксидів нітрогену [27]. Одержані вологі кристали розчиняли в 25 мл концентрованої HCl та

кількісно переносили в мірні колби місткістю 100 мл. Концентрація HCl у приготованому таким чином розчині Pd(II) дорівнювала 3 М.

Після цього проведено ідентифікацію форм існування металів платинової групи в приготованих розчинах порівнянням електронних спектрів поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [34-35]. Для приготування робочих розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Pt(IV) та Pd(II) з меншою концентрацією точну аліквоту розчину розводили в 3М хлоридній кислоті.

Розчини іонів металів, які можуть бути в сукупності з платиною в реальних об'єктах аналізу, (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." або "ч.д.а." в 1 М HCl.

Розчини фонових електролітів (NaCl, CH_3COONa , NH_4Cl) готували розчиненням точної наважки відповідної солі кваліфікації "х.ч." або "ч.д.а." у дистильованій воді.

Методика вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. В хімічну склянку ємністю 40 мл вносять аліквоту розчину, що містить 0.1 мкг – 4.9 мкг Pt(IV), додають 0.5 мл $5.0 \cdot 10^{-3}$ М розчину 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 4 мл 2 М розчину NaCl та дистильовану воду до ~ 15 мл. З допомогою 1 М розчинів HCl та NaOH встановлюють рН 2.0 (не потрапляючи в лужну область). Після чого розчин переносять в мірну колбу ємністю 25.0 мл, доводять до позначки дистильованою водою та повторно контролюють рН. Одержаний розчин переносять в полярографічну комірку та барботують очищеним аргонном 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 градувального графіка.

Методика переведення в розчин платини з автомобільного каталізатора дією суміші кислот. Точну наважку каталізатора масою 0.300 ± 0.050 г перенесли в термостійку хімічну склянку об'ємом 100 мл, внесли 10 мл суміші концентрованих HNO_3 та HCl (1:3), накрили годинниковим склом та витримали 30 хв. при кімнатній температурі. Хімічну склянку, накриту годинниковим склом, помістили на піщану баню та проводили нагрівання під тягою впродовж 1 год. Після чого декантували одержану витяжку в іншу склянку, а до наважки каталізатора знову внесли 10 мл суміші кислот і продовжили кип'ятіння на піщаній бані. З метою уникнення втрат платини, обробку концентрованими кислотами з наступним кип'ятінням проводили тричі (на останній стадії проводили фільтрування і промивання матриці каталізатора на фільтрі). Всі порції об'єднали в одній склянці, накрили годинниковим склом і випарили до

вологих солей. Після цього проводили переведення платинових металів (платини та паладію) в хлоридні комплекси шляхом доливання до отриманих вологих солей 10 мл 6 М HCl з подальшим випарюванням. Постадійне випарювання проводили до припинення виділення оксидів нітрогену. Вологі кристали розчинили в 25 мл 6 М HCl, кількісно перенесли в мірну колбу, місткістю 50.0 мл, та довели до мітки дистильованою водою. Таким чином, ми отримали вихідний розчин об'єкта в середовищі 3 М HCl.

Методика переведення в розчин платини з автомобільного каталізатора спіканням з барій пероксидом. Точну наважку каталізатора масою 0.300 ± 0.050 г перенесли в корундовий тигель та змішали з п'ятикратним (за масою) надлишком барій пероксиду. Тигель з аналізованим зразком перенесли в муфельну піч та поступово піднімали температуру до 600°C , спікання за цієї температури проводили впродовж двох годин. Отриманий в корундовому тиглі плав охолодили до кімнатної температури, помістили у термостійку склянку, яку накрили годинниковим склом для уникнення втрат при наступному розчиненні плаву. У тигель долили 30 мл 3 М HCl. Склянку поставили на піщану баню, нагріли розчин до кипіння та підтримували кипіння протягом 45 хв. Після цього розчин охолодили до кімнатної температури та профільтрували (фільтр "синя стрічка") в мірну колбу ємністю 50.0 мл, нерозчинний залишок на фільтрі тричі промивали 3 М HCl, порціями по 5 мл. Приготований розчин довели до позначки розчином 3 М HCl.

Результати дослідження та їх обговорення

Полярографічні дослідження хлоридних розчинів Pt(IV) проводили у межах їх концентрацій $1.0 \cdot 10^{-7}$ – $2.0 \cdot 10^{-5}$ М. В процесі досліджень встановлено, що максимальною каталітичною активністю володіє саме іон $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, оскільки при тривалому зберіганні (понад один тиждень) робочого розчину з $C_{\text{Pt(IV)}} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ М в середовищі 1 М HCl відбуваються гідролітичні перетворення, які спричиняють зменшення каталітичної

активності Pt(IV). На наявність таких перетворень вказує не лише значне зменшення піку КСВ, але й відсутність піку відновлення іонів Pt(IV) (для розчинів з $C_{\text{Pt(IV)}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М). Натомість при зберіганні робочого розчину Pt(IV) в середовищі 3 М HCl відповідний катодний пік (електродна реакція $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(0)}$ [34-35]) простежується на вольтамперограмах аналізованих розчинів до pH 3.0, що представлено на рис. 3. Тому для уникнення небажаних гідролітичних перетворень всі робочі розчини зберігали в середовищі 3 М HCl.

Іншим параметром, який також суттєво впливає на величину аналітичного сигналу, є іонна сила розчину. Встановлено, що висота піку КСВ значною мірою залежить від іонної сили розчину (рис. 4). Причому за низьких значень іонної сили розчину (до 0.2 М) її вплив є більш значним.

Для розробки методики вольтамперометричного визначення Pt(IV) за піком КСВ оптимальним значенням концентрації фонового електроліту є $\mu > 0.3$ М, оскільки з цього значення вплив іонної сили розчину є незначним (рис. 4), що забезпечить кращу робастність розробленої методики, і, відповідно, надійність отриманих результатів. Хоча в інтервалі значень іонної сили розчину 0.04 – 0.1 М пік КСВ є найвищим, проте незначні зміни іонної сили розчину (наприклад, при встановленні pH розчину) призведуть до значних змін висоти піку КСВ. Крім того, досить часто вміст солей в розчині аналізованого об'єкта не є точно відомим.

При електрохімічному відновленні ГІТО, на вольтамперограмі його розчинів простежуються катодні піки оксимної та іміногруп. Потенціали обох піків зміщуються в катодну область зі зменшенням кислотності середовища, що вказує на участь іонів гідрогену в електрохімічному відновленні оксимної та іміногруп реагента [36]. В інтервалі pH 1.0–3.0 на вольтамперограмах розчинів Pt(IV) за наявності ГІТО простежується зміщення піку відновлення Pt(IV) (рис. 5, а), а також зростання піку КСВ. Це вказує на наявність комплексоутворення з іонами Pt(IV).

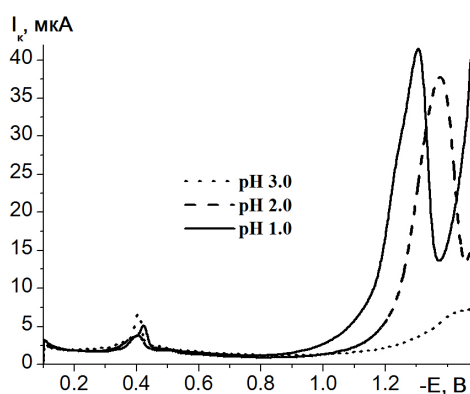


Рис. 3. Вольтамперограми хлоридних розчинів Pt(IV) на фоні NaCl ($C_{\text{Pt(IV)}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с).

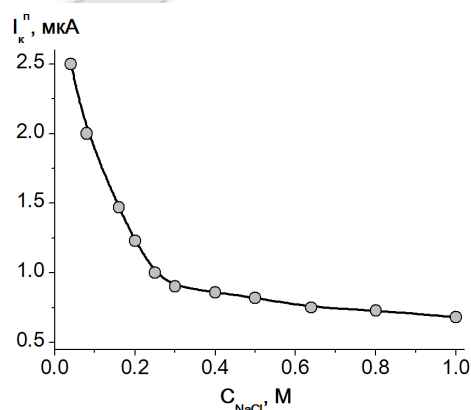


Рис. 4. Залежність висоти піку КСВ в розчинах Pt(IV) від іонної сили розчину ($C_{\text{Pt(IV)}} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ М, pH 2.0, $V = 0.5$ В/с).

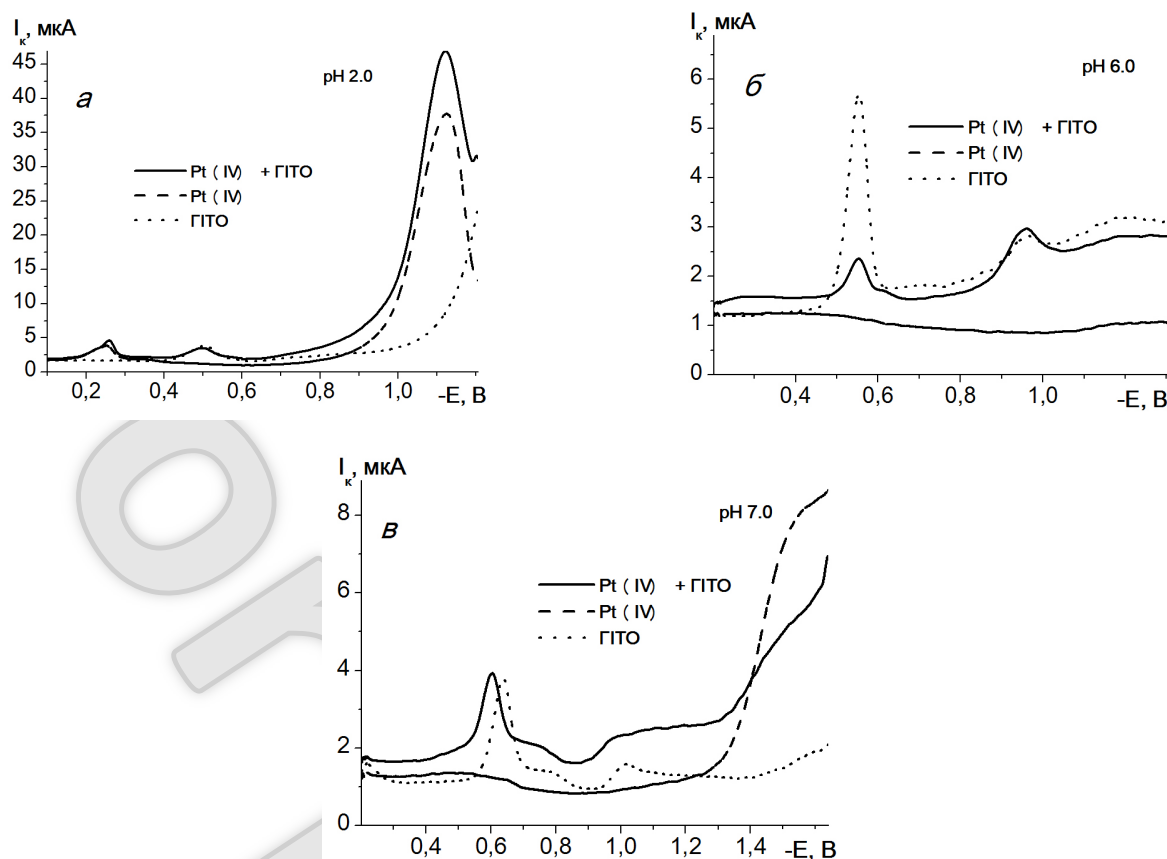


Рис. 5. Вольтамперограми розчинів Pt(IV) , ГІТО та ГІТО за наявності Pt(IV) в середовищі різних фонових електролітів: а – натрій хлорид, б – ацетатний буфер, в – аміачний буфер ($C_{\text{Pt(IV)}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ГІТО}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0.3 \text{ M}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$).

В області значень рН, створений ацетатним буферним розчином, на вольтамперограмах простежується лише зменшення катодного піку ГІТО, що також пов'язане з комплексоутворенням (рис. 5, б). Проте в слабкокислому середовищі, ймовірно, утворюються комплексні сполуки, які характеризуються меншою каталітичною активністю, оскільки на вольтамперограмах Pt(IV) за наявності ГІТО не простежується поява піку комплексу, а також зростання піку КСВ. На фоні аміачного буферного розчину (рис. 5, в) в розчинах Pt(IV) за наявності ГІТО не простежуються ефекти, які можна використати з аналітичною метою. Ймовірно, утворені комплексні сполуки також характеризуються меншою каталітичною активністю, порівняно з аміачними комплексами Pt(IV) , оскільки наявність ГІТО на фоні аміачного буфера спричиняє зменшення піку КСВ.

Проведені вольтамперометричні дослідження підтвердили наявність взаємодії Pt(IV) з ГІТО в усьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища, що було попередньо встановлено методом спектрофотометрії [23]. Оптимальними умовами спектрофотометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО є ацетатний буфер після кип'ятіння розчинів на водяній бані впродовж

60 хв, що також добре корелює з представленими результатами експерименту, оскільки катодний пік оксимної групи ГІТО максимально знижується за наявності Pt(IV) саме в середовищі цього фонові електроліту (рис. 6, а).

Найбільш перспективними умовами для розробки вольтамперометричної методики визначення Pt(IV) є кисле середовище на фоні натрій хлориду, оскільки наявність ГІТО за цих умов спричиняє додаткове зростання піку КСВ і цим самим покращує метрологічні характеристики визначення. Як видно з рис. 6, а, методику вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО можна розробляти на основі ефекту зменшення піку відновлення органічного реагенту за рН 6.0. Проте така методика володітиме рядом недоліків: трудомісткий процес встановлення необхідного значення рН розчину (необхідно встановити точне значення, не заходячи в область $\text{pH} > 7.0$), а також необхідність вимірювання зменшення висоти піку відносно розчину самого ГІТО (ΔI_k^n замість просто I_k^n). Крім того, саме значення аналітичного сигналу, порівняно з піком КСВ є значно меншим, тому з використанням цього ефекту не вдасться розробити методику із задовільною чутливістю визначення.

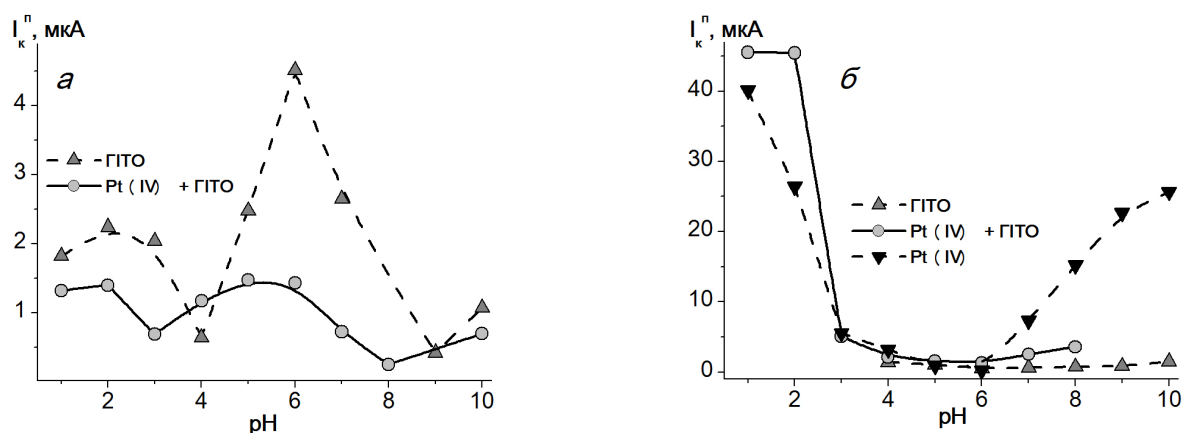


Рис. 6. Залежність висот катодних піків у системі ГІТО – Pt(IV) від кислотності середовища: а – катодний пік оксимної групи, б – пік КСВ ($C_{Pt(IV)} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ГІТО} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с).

Натомість при вольтамперометричному визначенні Pt(IV) з використанням ГІТО за піком КСВ оптимальним є інтервал рН 1.0–2.0. При цьому, саме значення кислотності середовища, порівняно з рН 6.0, встановлюється значно легше, а також нема небезпеки потрапляння в лужну область рН (де може відбутись необоротний гідроліз Pt(IV) з утворенням електронеактивних гідросокомплексів). Ще однією перевагою цього інтервалу рН є відсутність сигналу від іміногрупи, не зв'язаного у комплекс ГІТО, оскільки, починаючи з рН 3, відбувається її гідроліз. Зважаючи на зазначені переваги, методику вольтамперометричного визначення платини з використанням ГІТО доцільно проводити саме на фоні натрій хлориду при рН=2.0, оскільки ефект зростання піку КСВ при цьому рН є максимальним.

Оскільки за наявності ГІТО в розчинах платини(IV) простежується зростання піку КСВ, то доцільно встановити, за якого концентраційного надлишку цей ефект спостерігатиметься максимально, тобто який концентраційний над-

лишок ГІТО необхідний для переведення всіх форм існування Pt(IV) в аналітичну форму. Зі залежності, зображеної на рис. 7, легко бачити, що максимальне зростання піку КСВ у розчинах Pt(IV) простежується за концентрації ГІТО, що в 20 разів перевищує концентрацію платини(IV). З подальшим збільшенням концентраційного надлишку ГІТО спостерігається незначне зменшення піку, проте це зниження не перевищує допустимої похибки методу (5%).

Оскільки точка, що відповідає 20-кратному надлишку ГІТО, фактично знаходиться на перегині залежності, то подальше дослідження інтервалу визначуваних концентрацій проводили при мінімум 50-кратному концентраційному надлишку ГІТО. Такий концентраційний надлишок, дасть змогу розширити межі визначення та інтервал визначуваних концентрацій.

При дослідженні інтервалу визначуваних концентрацій встановлено, що висота піку КСВ прямолінійно залежить від концентрації Pt(IV) в межах двох концентраційних порядків (рис. 8).

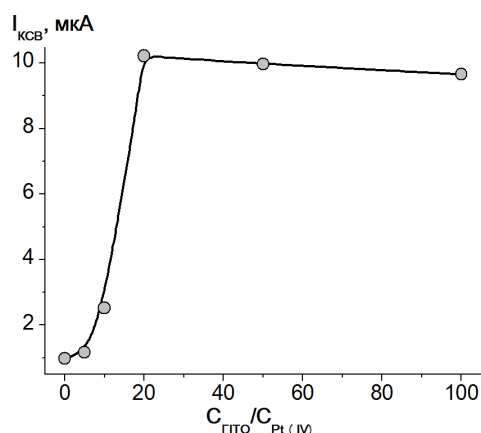


Рис. 7. Залежність висоти піку КСВ в розчинах Pt(IV) від концентраційного надлишку ГІТО ($C_{Pt(IV)} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ М, $\mu = 0.3$ М, рН = 2.0, $V = 1.0$ В/с).

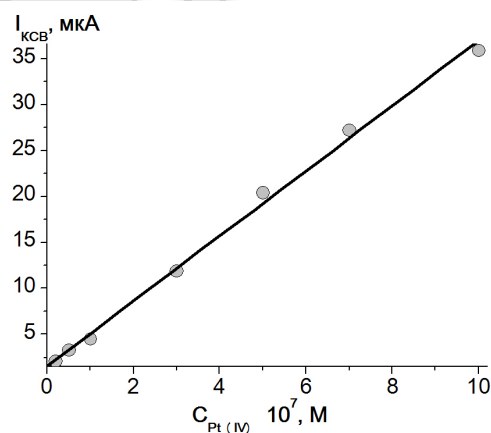


Рис. 8. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Pt(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО ($C_{ГІТО} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_k = -1.122$ В, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с).

При подальшому зменшенні концентраційного надлишку ГІТО ефект зростання піку КСВ проявляється меншою мірою, і залежність відхиляється від прямолінійності. Такий вигляд графіка можна пояснити тим, що при більших концентраціях Pt(IV) за проміжок часу від встановлення необхідного рН розчину до одержання вольтамперограми не встигає відбутись кількісна взаємодія Pt(IV) з ГІТО.

Запропонована методика характеризується високою чутливістю (табл. 1) та широким інтервалом визначуваних концентрацій і може конкурувати навіть з таким високочутливим різновидом як інверсійна вольтамперометрія. Крім того, 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) за піком КСВ з використанням ГІТО ($C_{\text{ГІТО}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1.122$ В, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с).

Параметр	Показник
Рівняння грудуювального графіка	$I = 1.53 + 3.54 \cdot 10^7 C_{\text{Pt(IV)}}$
Межа виявлення, М	$4.1 \cdot 10^{-9}$
Інтервал лінійності, М	$(0.02 - 1.0) \cdot 10^{-6}$
Коефіцієнт кореляції R^2	0.9983

Розроблення селективних і економічно доступних методик визначення металів платинової групи залишається одним з актуальним завдань аналітичної хімії. Можливість визначати слідові кількості Pt(IV) за наявності значних кількостей іонів супутніх металів дає змогу успішно проводити аналіз її вмісту практично в будь-яких потенційних об'єктах. Досліджувані іони супутніх металів можуть бути в сукупності з платиною як в природних об'єктах аналізу (мінерали, руди), так і в промислових (радіодеталі, сплави, каталізatori тощо), чи можуть бути внесені в матрицю аналізованого зразка на етапі пробопідготовки (наприклад, при сплавлянні з окиснювальними сумішами). З іншого боку, встановлення максимально допустимих концентрацій супутніх металів, які чинять основний заважаючий вплив дасть змогу вибрати оптимальний шлях пробопідготовки об'єкта аналізу з метою усунення чи врахування цього впливу.

Максимально допустимий концентраційний надлишок кожного з досліджуваних іонів супутніх металів встановлювали шляхом поступового збільшення (або ж зменшення) концентраційного співвідношення між Pt(IV) та супутнім металом доки відхилення у значенні висоти піку КСВ за наявності

стороннього елемента не перевищувало $\pm 5\%$ від значення величини висоти піку КСВ за відсутності іона супутнього металу. Результати дослідження селективності вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО наведені в табл. 2.

Як видно з таблиці 2, вольтамперометричне визначення Pt(IV) з використанням ГІТО можливе за значних концентраційних надлишків іонів супутніх металів. Винятком є лише іони Co(II) та Mn(II), які також утворюють з ГІТО каталітично активні комплекси, а також Cu(II), які, ймовірно, утворюють змішаний комплекс Pt(IV)-Cu(II)-ГІТО, що також характеризується вищою каталітичною активністю. Особливої уваги заслуговує висока селективність розробленої вольтамперометричної методики щодо деяких платиноїдів: Ir(IV), Os(IV), Pd(II) та Rh(III). Беручи до уваги хорошу селективність щодо іонів Pd(II) та Rh(III), розроблену методику після незначної оптимізації можна рекомендувати для одночасного визначення вмісту Pt(IV) та Pd(II) [37] в таких поширених в нашій країні об'єктах аналізу як автомобільні каталізatori доокиснення вихлопних газів.

Таблиця 2. Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО ($C_{\text{ГІТО}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Pt(IV)}} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1.122$ В, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с).

Іон металу	$C(\text{Іона})/C(\text{Pt(IV)})$	Іон металу	$C(\text{Іона})/C(\text{Pt(IV)})$
Ca(II)	100*	Ni(II)	100
Ba(II)	100*	Co(II)	30
Cu(II)	50	Fe(III)	50
Zn(II)	100	Rh(III)	1
Cd(II)	100*	Ru(IV)	0.1
Al(III)	100*	Pd(II)	40
Ti(IV)	100*	Ir(IV)	10
Pb(II)	50	Os(IV)	10
Mn(II)	10		

Примітки. * – вищі надлишки не досліджували.

Правильність розробленої методики підтверджено при аналізі складних модельних розчинів способом "введено-знайдено" (табл. 3). Як видно з результатів апробації розробленої методики, похибка вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО не перевищує допустимої похибки методу. Зважаючи на це, можна стверджувати про правильність розробленої методики і можливість її використання при аналізі реальних об'єктів.

Таблиця 3. Результати вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО в модельних розчинах ($C_{\text{ГІТО}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_k^n = -1.122$ В, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с, $n = 3$; $P = 0.95$).

Модельний розчин	Введено, мкг	Знайдено, мкг	$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$, мкг	S_r , %
25 мкг Cd(II), 25 мкг Pb(II), 4.5 мкг Ir(IV)	0.50	0.48	0.51 ± 0.06	5.0
		0.51		
		0.53		
		2.41		
14 мкг Pd(II), 50 мкг Ca(II) 170 мкг Ba(II), 17 мкг Al(III)	2.4	2.28	2.37 ± 0.19	3.3
		2.42		

Апробація розробленої вольтамперометричної методики на реальних об'єктах. Перш ніж здійснювати вилучення платини з каталізатора його розтерли в порцеляновій ступці до порошкоподібного стану. Після цього відібрали точні наважки каталізатора і проводили вилучення платинових металів у розчин. Для пробопідготовки автомобільного каталізатора використовували дві методики: дією суміші концентрованих хлоридної та нітратної кислот (аналогічно, як проводили розчинення металічних платини та паладію), а також сплавленням з барій пероксидом (аналогічно, як переводили у розчин металічний родій). Методику сплавлення з BaO_2 використовували як референтну, оскільки вилучення платини дією суміші $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ може бути неповним внаслідок часткової сорбції на / у матриці каталізатора.

Перевагою вилучення платинових металів із матриці каталізатора розчиненням в суміші кислот є відсутність значних вмістів Al(III) в розчині об'єкта, який може потрапити в розчин об'єкта при сплавленні з окиснювальною сумішшю внаслідок часткового розчинення керамічної основи. Для

вольтамперометричного визначення платини в автомобільному каталізаторі з обох розчинів відбирали аліквоти об'ємом 0.20 мл. Зважаючи на складну матрицю аналізованого об'єкта, визначення проводили способом добавки, результати визначення наведені в табл. 4.

Для перевірки правильності одержаних результатів як референтну використали відому методику полярографічного визначення Pt(IV) в хлоридно кислих розчинах за піком КСВ [35]. Збіжність результатів полярографічного визначення платини в автомобільному каталізаторі підтверджують правильність розробленої методики вольтамперометричного визначення Pt(IV) з використанням ГІТО (табл. 4). Також з наведених у табл. 4 результатів можна зробити висновок, що суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислот не забезпечує повного вилучення платини з керамічної основи каталізатора, адже за результатами використаних методик вміст платини у розчині одержаному сплавленням з барій пероксидом є вищим, порівняно з розчином, який одержаний дією суміші кислот.

Таблиця 4. Результати вольтамперометричного визначення вмісту Pt(IV) в автомобільному каталізаторі ($C_{\text{ГІТО}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_k^n = -1.122$ В, рН = 2.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ В/с, $n = 3$; $P = 0.95$).

Методика	Спосіб переведення платини в розчин					
	Дія концентрованих ($3\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $m_{\text{наваж.}} = 0.3005$ г)			Сплавлення з BaO_2 ($m_{\text{наваж.}} = 0.3067$ г)		
	ω , %	$\bar{\omega} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %	ω , %	$\bar{\omega} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
розроблена методика	0.55	0.55 ± 0.04	2.8	0.66	0.68 ± 0.05	3.1
	0.53			0.69		
	0.56			0.70		
референтна методика [35]	0.54	0.54 ± 0.06	4.7	0.65	0.68 ± 0.08	4.5
	0.51			0.69		
	0.56			0.71		

Висновки

Підтверджено комплексоутворення Pt(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном в інтервалі рН 1.0-10.0. Досліджено вплив іонної сили розчину, кислотності середовища та концентраційного надлишку органічного реагента на вольтамперні характеристики піку каталітичних струмів водню в розчинах Pt(IV) за відсутності та за наявності 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. Розроблено чутливу, експресну, просту у виконанні та доступну в апаратурному забезпеченні методику вольтамперометричного

визначення Pt(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону на фоні 0.3 М NaCl при рН 2.0. Встановлено, що вольтамперометричному визначенню не заважають значні концентраційні надлишки іонів супутніх металів, зокрема металів платинової групи. Правильність розробленої методики перевірено на складних модельних розчинах способом «введено-знайдено». Розроблену методику успішно апробовано при аналізі автомобільного каталізатора доокиснення вихлопних газів.

Література

1. Rydchuk, P.; Gritchenko, O.; Semenyshyn, D.; et al. Voltammetric Determination of Rhodium by Means of Furan-Oxime Derivatives in Industrial Samples with Considerable Content of Palladium. *Chem. Chem. Technol.* **2011**, 5 (3), 249-253.
2. Manshilin V.I., Vinokurova E.K., Kapelushniy S.A. Determination of Pt, Pd, Re mass fraction in dead catalyst samples using ICP atomic emission spectrometry method. *Methods and Objects of Chemical Analysis.* **2009**, 4 (1), 97-100.
3. 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 Part B: Atomic Spectroscopy.* **2015**, 105, 38-46.
4. 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**, 175, 1-8.
5. 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**, 159 (1), 103-110.
6. 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. of Environmental Chem. Engineering.* **2015**, 3, 95-103.
7. Dong H., Zhao J., Chen J. et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. *International J. of Mineral Processing.* **2015**, 145, 108-113.
8. 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**, 154, 56-62.
9. Ustinova E.M., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of Cu from the intermetallic phase of Cu₃Pt. *Procedia Chem.* **2014**, 10, 271-274.
10. Amorello D.; Barreca S.; Gulli E.; et al. Platinum and rhodium in wine samples by using voltammetric techniques. *Microchem. J.* **2017**, 130, 229-235.
11. 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**, 127, 250-254.
12. Orecchio S.; Amorello D.; Carollo C. Voltammetric determination of platinum in perfusate and blood: Preliminary data on pharmacokinetic study of arterial infusion with oxaliplatin. *Microchem. J.* **2012**, 100, 72-76.
13. 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**, 75, 1382-1387.
14. Tymoshuk, O.S. Voltamperometriya spoluk ruteniyu v prysutnosti metaliv platynovoyi hrupy: Dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. – Dnipropetrovsk, **2002**, P. 171 (in Ukr).
15. Rydchuk, P.V. Voltamperometriya Rh(III) v prysutnosti orhanichnykh reahentiv: Dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. – Uzhhorod, **2013**, P. 196 (in Ukr).
16. 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, 45 (8), 822-830.
17. 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**, 71 (50), 9501-9508.
18. 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**, 40 (6), 303-306.
19. Lesyk, R.; Zimenkovsky, B.; Kaminsky, D.; et al. Anticancer potential of 4-azolidones and related heterocycles. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska. Med.* **2006**, 19 (1), 107-110.
20. Havrylyuk, D.; Mosula, L.; Zimenkovsky, B.; et al. Synthesis and anticancer activity evaluation of 4-thiazolidinones containing benzothiazole moiety.

Eur. J. Med. Chem. **2010**, 45 (11), 5012–5021.

21. Kaminsky, D.V.; Lesyk, R.B. Structure-anticancer activity relationships among 4-azolidinone-3-carboxylic acids derivatives. *Biopolym. Cell.* **2010**, 26 (2), 136–145.

22. Tupys A.M. Spektrofotometriya spoluk 1-(5-benzyl-2-il)azonaftalen-2-olu z ionamy perekhidnykh metaliv ta yikh zactosuvannya v analizi: Dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. – Ushgorod, **2017**, P. 212 (in Ukr).

23. Oleksiv, L.V. Novi pokhidni azolidoniv u molekulyarnij absorbcijnij spektroskopii: Dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. – Kyiv, **2017**, P. 211 (in Ukr).

24. Rydchuk, P.V.; Tymoshuk, O.S.; Patsay, I.O. Sposib voltamperometrychnoho vyznachennya ruteniyu(IV). *Pat. 129442, MPK G01N 27/48, G01N 27/34. Zayavnyk i vlasnyk – Lvivskyy natsionalnyy universytet imeni Ivana Franka.* Zayavka № u201805820 vid 24.05.2018. Opubl. **25.10.2018**, Byul. №.20/2018 (in Ukr).

25. Rydchuk, P.V.; Shevchuk, D.Yu.; Tymoshuk, O.S.; et al. Sposib voltamperometrychnoho vyznachennya rodiiu(III). *Pat. 129443, MPK G01N 27/48, G01N 27/34 Zayavnyk i vlasnyk – Lvivskyy natsionalnyy universytet imeni Ivana Franka.* Zayavka № u201805822 vid 24.05.2018. Opubl. **25.10.2018**, Byul. №.20/2018 (in Ukr).

26. Patsay, I.; Rydchuk, P.; Tymoshuk, O. Potentsiostat dlya polyarohrafiyi zi shvydkoyu rozhortkoyu potentsialu. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry.* **2017**, 58 (1), 219–224.

27. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6-ti t. T. 5: Per. s nem./ Pod red. G. Brauera. Moscow, Mir, **1985**. P. 360, il. (in Russ).

28. Nazarenko V.A.; Antonovich V.P.; Nevskaya Ye.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlenykh rastvorakh. Moscow, Atomizdat, **1974**. P. 192 (in Russ).

29. Komaritsa I.D. Studies on azolidones and their derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1968**, 4, 324–325.

30. 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**, 66, 62-69.

31. Rydchuk, M.V. Kyslotni monoazobarvnyky yak reahenty dlya spektrofotometrychnoho vyznachennya osmiyu(IV) v prysutnosti platynoyidiv: Dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.02. – Uzhhorod, **2010**, P. 196 (in Ukr).

32. Rydchuk, P.V.; Tymoshuk, O.S.; Kharchuk, R.V. Sposib vyznachennya rodiiu v rozchynakh malykh kontsentratsiy. *Pat. 101952, MPK G01N 31/16, G01N 27/00, C01G 55/00. Zayavnyk i vlasnyk – Lvivskyy natsionalnyy universytet imeni Ivana Franka.* Zayavka u201503219 vid 06.04.2015. Opubl. **12.10.2015**, Byul. №.19 (in Ukr).

33. Rydchuk, P.V.; Tymoshuk, O.S.; Kharchuk, R.V.; et al. Sposib vyznachennya nyzkykh kontsentratsiy irydiyu(IV). *Pat. 126660, MPK G01N 27/00, G01N 31/16. Zayavnyk i vlasnyk – Lvivskyy natsionalnyy universytet imeni Ivana Franka.* Zayavka № u201801586 vid 19.02.2018. Opubl. **25.06.2018**, Byul. №.12/2018 (in Ukr).

34. Zolotov, Yu.A.; Varshal, G.M.; Ivanov, V.M. Analiticheskaya khimiya metallov platinovoy grupy: Sbornik obzornykh statey. Moscow, Yeditorial URSS, **2003**. P. 592 (in Russ).

35. Ginzburg, S.I.; Yezerskaya, N.A.; Prokof'yev, I.V.; et al. Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov. Moscow, Nauka, **1972**. P. 613 (in Russ).

36. Hritchenko, O.; Tymoshuk, O.; Rydchuk, P.; et al. Voltamperometriya 4-imino-1,3-tiazolidyn-2,5-dion-5-oksymu. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry.* **2013**, 54 (1), 187-192.

37. Koval, L.I.; Labyk, O.I.; Rydchuk, P.V.; et al. Odnochasne voltamperometrychno vyznachennya Pt(IV) ta Pd(II) z vykorystannyam 5-hidroksyimino-4-imino-1,3-tiazolidyn-2-onu. *Book of Abstracts Kyiv Conference on analytical chemistry «Modern Trends 2018»*, Kyiv 17-20 zhovtnya **2018**, 49 (in Ukr).