

УДК 543.552+546.93+547.789.13

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

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

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

Показано ефективність термічної активації взаємодії іонів Ru(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном та перспективність утворених аналітичних форм для розроблення високочутливої методики вольтамперометричного визначення Ru(IV) ($C_{\min} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ М). Встановлені оптимальні умови вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону: фоновий електроліт, кислотність середовища, концентраційний надлишок органічного реагента та тривалість нагрівання розчинів. Вольтамперометричне визначення Ru(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону після термічної активації взаємодії можливе за 5–10-кратних концентраційних надлишків іонів Pd(II), Pt(IV) та Ir(IV), а також значних концентраційних надлишків інших супутніх металів. Правильність розробленої методики перевірено під час аналізу реальних сплавів TbRuGa₅ та Nd₂₀Mn₁₆Ru₁₂Si₅₂.

Ключові слова: рутеній, каталітичні струми водню, азолідон, термічна активація.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.171>

1. Вступ

Кінетична інертність комплексів металів платинової групи в реакціях заміщення лігандів, порівняно з іншими іонами перехідних металів, потребує застосування тривалого нагрівання розчинів платиноїдів за наявності органічних аналітичних реагентів. Такий підхід є типовим для спектрофотометрії металів платинової групи (МПП) [1–3]. Перевагою вольтамперометрії платиноїдів є здатність МПП (за винятком паладію) спричиняти каталітичні струми водню (КСВ), що на кілька порядків покращує хіміко-аналітичні характеристики вольтамперометричних методик [4, 5]. Проте часто за аналітичний сигнал у таких методиках відповідає лише певна рівноважна форма МПП і головним завданням у цьому разі є забезпечення домінування електроактивного комплексу платиноїда в розчині. Використання нових органічних аналітичних реагентів у вольтамперометрії металів платинової групи є перспективним шляхом забезпечення максимального виходу електроактивного комплексу, оскільки часто за величину аналітичного сигналу відповідає лише певна форма існування МПП, яка перебуває в рівновазі з іншими його формами у розчині. Додатковою перевагою такого комплексоутворення може стати так званий “каталіз лігандом” внаслідок чого простежуватиметься стрімке зростання струму каталітичного піка [3, 6].

Серед перспективних органічних аналітичних реагентів можна виокремити похідні азолідонів, використання яких дало змогу розробити ряд чутливих та селективних методик спектрофотометричного визначення таких МПГ: Ir(IV) [7, 8], Rh(III) [9], Ru(IV) [10], Pd(II) [11–16] та Pt(IV) [17]. Комплексні сполуки азолідонових похідних з МПГ також слугують перспективними аналітичними формами у високочутливих методиках вольтамперометричного визначення Pd(II) [18, 19], Pt(IV) [20], Ir(IV) [21], Rh(III) [22] та Ru(IV) [23]. Водночас азолідонові похідні є біологічно активними речовинами, що проявляють протиракову активність [24], а також протимікробні [25–29], протизапальні [30–32] та антиоксидантні [33] властивості. Відповідно, розроблені спектрофотометричні та вольтамперометричні методики надалі можна адаптувати для визначення цих перспективних лікарських форм.

2. Матеріали та методика експерименту

Вольтамперометричні дослідження проводили на комп'ютеризованій установці з трикутною формою накладання напруги поляризації MTech OVA-410, виготовленій на кафедрі аналітичної хімії ЛНУ ім. Івана Франка [34]. Для вольтамперометричних досліджень використовували триелектродну комірку: індикаторний електрод – ртутний крапельний електрод (р.к.е.); електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.); допоміжний електрод – платиновий. Дослідження проводили в інтервалі швидкостей накладання напруги поляризації від 0,6 до 2,5 В/с. Вольтамперограми одержували за кімнатної температури (~20 °С). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 10 хв.

Потенціометричне титрування розчинів Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) та Os(IV) проводили за допомогою 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 Ru(IV), які готували з точної наважки металічного рутенію ($\omega = 99,99\%$) згідно з [3].

Для дослідження селективності вольтамперометричного визначення рутенію(IV) щодо іонів супутніх металів використовували хлоридні розчини Rh(III) 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 в концентрованій хлоридній кислоті згідно з [3].

Розчин Pt(IV) та Pd(II) готували згідно з [35]. Точні концентрації іридію(IV), рутенію(IV) та осмію(IV) у приготованих вихідних розчинах визначали згідно з [36, 37]. Для визначення точної концентрації родію(III) у приготованому вихідному розчині використовували методику [38]. Ідентифікацію форм існування МПГ в приготованих розчинах виконували порівнянням електронних спектрів поглинання з даними, описаними в літературних джерелах [39]. 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 супутніх металів (Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Cu(II), 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.

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

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

Методика вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону після термічної активації взаємодії. В хімічну склянку ємністю 40 мл вносять аликвоту розчину, що містить 0,01 мкг–2,5 мкг Ru(IV), додають 0,5 мл 5,0×10⁻³ М розчину 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 2 мл 4 М розчину натрій хлориду та дистильовану воду до ~15 мл. З допомогою 2 М HCl та NaOH (не потрапляючи в лужну область рН) встановлюють рН 1,0. Після чого розчин переносять у мірну колбу ємністю 25,0 мл, доводять до позначки дистильованою водою та нагрівають на водяній бані (98 °С) впродовж 20 ± 5 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 піка КСВ за потенціалу –1,218 В. Визначення концентрації Ru(IV) проводять способом добавок чи градуувального графіка.

Методика переведення сплавів у розчин. Точну наважку сплаву розчиняють у 10 мл суміші концентрованих кислот HCl + HNO₃ (1:1). Одержаний розчин випарюють до вологих солей і повторно розчиняють у 50 мл HCl (3 М). У разі неповного розчинення сплаву (як це було зі сплавом Nd₂₀Mn₁₆Ru₁₂Si₅₂) проводять спікання нової наважки з окисною сумішшю NaOH + NaNO₃ (1:3). Одержаний плав розчиняють у 3 М HCl. Розчин переносять у мірну колбу ємністю 250,0 мл і доводять до позначки дистильованою водою. За потреби готують розчин із меншим вмістом рутенію(IV) шляхом розведення точної аликвоти вихідного розчину 1 М хлоридною кислотою. Визначення вмісту рутенію в інтерметалідах проводили шляхом відбору точної аликвоти вихідного/робочого розчину об'ємом 1,00–2,00 мл, у яких визначали концентрацію рутенію(IV) способом добавок.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У праці досліджено можливість покращення чутливості та селективності вольтамперометричного визначення рутенію(IV) шляхом термічної активації його взаємодії з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном (ГІТО, рис. 1) з метою забезпечення максимального виходу каталітично активних комплексів – ефективних каталізаторів відновлення іонів гідрогену.

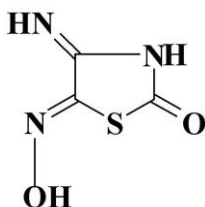


Рис. 1. Структурна формула 5-гідроксимино-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО)
Fig. 1. Structural formula of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one (HITO)

Попередньо показано перспективність використання комплексів Ru(IV) з ГІТО як аналітичних форм для спектрофотометричних [10] та вольтамперометричних [23] методів аналізу. Зокрема, у праці [23] показано, що за наявності ГІТО у розчинах Ru(IV) на вольтамперограмах простежується зростання піка каталітичних струмів водню (КСВ). Хоча розміщення потенціалу піка КСВ дає змогу використати значний концентраційний надлишок ГІТО без створення суттєвих перешкод під час вимірювання його вольтамперних характеристик, проте значна хімічна інертність аква-гідроксо-хлоридних комплексів рутенію(IV) може перешкоджати переведенню усіх форм Ru(IV) в один каталітично активний комплекс з ГІТО і, відповідно, спричинити зниження аналітичного сигналу (чи стати причиною його роздвоєння). Відповідно, для забезпечення максимального виходу комплексної сполуки запропоновано класичний підхід, який широко використовують у аналітичній хімії платинових металів: термічну активацію взаємодії.

З'ясовано, що після нагрівання розчину Ru(IV) за наявності ГІТО простежується майже двократне зростання піка КСВ (рис. 2).

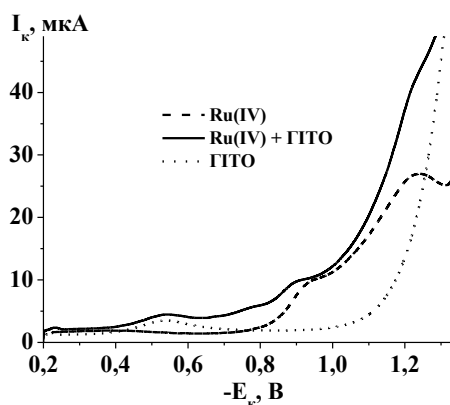


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів ГІТО, Ru(IV) за наявності та відсутності ГІТО на фоні NaCl після термічної активації взаємодії ($C_{\text{Ru(IV)}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\text{pH} = 1,0$, $\tau_{\text{нагр.}} = 30$ хв)
Fig. 2. Voltammograms of HITO solutions and of Ru(IV) solutions at the presence and at the absence of HITO at the background of NaCl after thermal activation of interaction ($C_{\text{Ru(IV)}} = 4.0 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ V/s, $\text{pH} = 1.0$, $\tau_{\text{heat.}} = 30$ min)

Наявність ГІТО в розчинах рутенію(IV) в середовищі ацетатного та аміачного буферних розчинів також спричиняє зростання піка КСВ (рис. 3). Додатковим підтвердженням того, що в основі ефекту зростання піка КСВ є саме комплексоутворення Ru(IV) з ГІТО, є зниження катодних піків ГІТО, а також зміщення потенціалу піка КСВ в область від'ємних потенціалів. Як бачимо з рисунка 3, *а*, на фоні ацетатного буферного розчину зростання піка КСВ проявляється більшою мірою, що пов'язано з більшою концентрацією іонів гідрогену в цьому середовищі. Крім того, в сильно кислому та лужному середовищах гідроліз іміногрупи ГІТО під час нагрівання розчинів відбувається більшою мірою. Ще одним чинником, що спричиняє менше зростання піка КСВ на фоні аміачного буферного розчину є гідроліз іонів Ru(IV), про що свідчить практично відсутність піків КСВ у розчинах рутенію(IV) за відсутності ГІТО (рис. 3, *б*). З іншого боку, наявність піків КСВ у розчинах рутенію(IV) з ГІТО додатково підтверджує гіпотезу, що в основі зростання аналітичного сигналу є утворення електроактивних комплексів Ru(IV) з органічним реагентом.

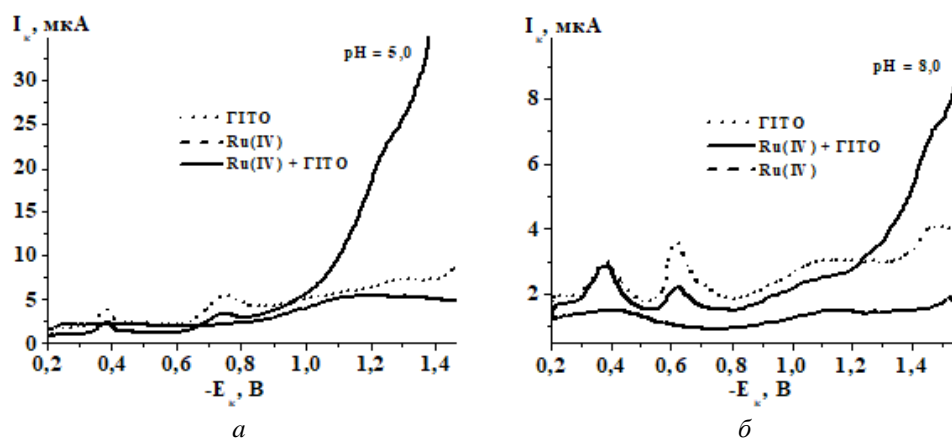


Рис. 3. Вольтамперограми розчинів ГІТО, Ru(IV) за відсутності ГІТО після нагрівання на фоні ацетатного (*а*) та аміачного (*б*) буферних розчинів ($C_{\text{Ru(IV)}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ М, $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{\text{нагр.}} = 30$ хв)

Fig. 3. Voltammograms of HITO and of Ru(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 ($C_{\text{Ru(IV)}} = 4.0 \cdot 10^{-7}$ M, $C_{\text{HITO}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{\text{heat.}} = 30$ min)

Із залежності, наведеної на рис. 4, *б*, легко бачити, що максимальне зростання піка КСВ у розчинах Ru(IV) за наявності ГІТО простежується за pH 1,0 та 4,0. Відповідно, pH 1,0 унаслідок високої концентрації іонів гідрогену є оптимальним для вольтамперометричного визначення Ru(IV) без попереднього нагрівання розчину [23] (рис. 4, *а*), проте нагрівання сприяє більшому виходу комплексної сполуки. Натомість значне зростання піка КСВ за pH 4,0 пов'язане зі зростанням концентрації каталітично активних комплексів Ru(IV), оскільки це середовище є близьким до оптимального визначення Ru(IV) методом спектрофотометрії після нагрівання розчинів [10]. Отож, оптимальним значенням кислотності середовища для розроблення вольтамперометричної методики є pH 1,0 на фоні натрій хлориду та pH 4,0 на фоні ацетатного буферного розчину.

Під час дослідження впливу тривалості нагрівання розчинів Ru(IV) за наявності ГІТО на висоту піка КСВ встановлено, що на фоні натрій хлориду за pH 1,0 пік КСВ набуває максимального значення вже після 10 хв нагрівання розчину (рис. 5, *a*) і практично не змінюється після нагрівання розчину впродовж години. Такий характер залежності зручний для розробки аналітичної методики, оскільки немає потреби чітко контролювати тривалість нагрівання розчину. Для досягнення максимального виходу аналітичної форми рутенію(IV) з ГІТО подальші дослідження проводили після 20 хв нагрівання на водяній бані.

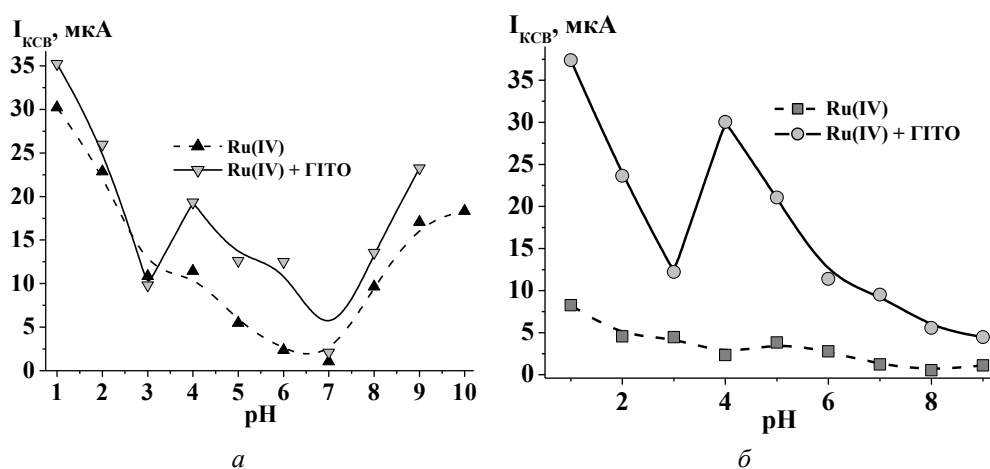


Рис. 4. Залежність висоти піка КСВ у розчинах Ru(IV) за відсутності та наявності ГІТО від кислотності середовища: *a* – без термічної активації взаємодії [23]; *b* – після термічної активації взаємодії ($C_{\text{Ru(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М (*a*), $C_{\text{Ru(IV)}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ М (*b*), $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ 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 Ru(IV) solutions at the absence and at the presence of ГІТО on medium acidity: *a* – without thermal activation of the interaction [23]; *b* – after thermal activation of the interaction ($C_{\text{Ru(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М (*a*), $C_{\text{Ru(IV)}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ М (*b*), $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ V/s, $\tau_{\text{heat.}} = 30$ min)

Натомість залежність висоти піка КСВ від часу нагрівання розчину для розчинів Ru(IV) за наявності ГІТО на фоні ацетатного буферного розчину з pH 4,0 характеризується максимумом в інтервалі 30–40 хв (рис. 5, *b*). Відповідно з подальшим нагріванням розчинів простежувалось зменшення піка КСВ, що, ймовірно, пов'язане з поступовим гідролізом комплексів Ru(IV) з ГІТО, продуктами якого є електронеактивні форми Ru(IV). Таким чином, як оптимальний час термічної активації для вольтамперометричного визначення Ru(IV) на фоні ацетатного буфера запропоновано 35 ± 5 хв.

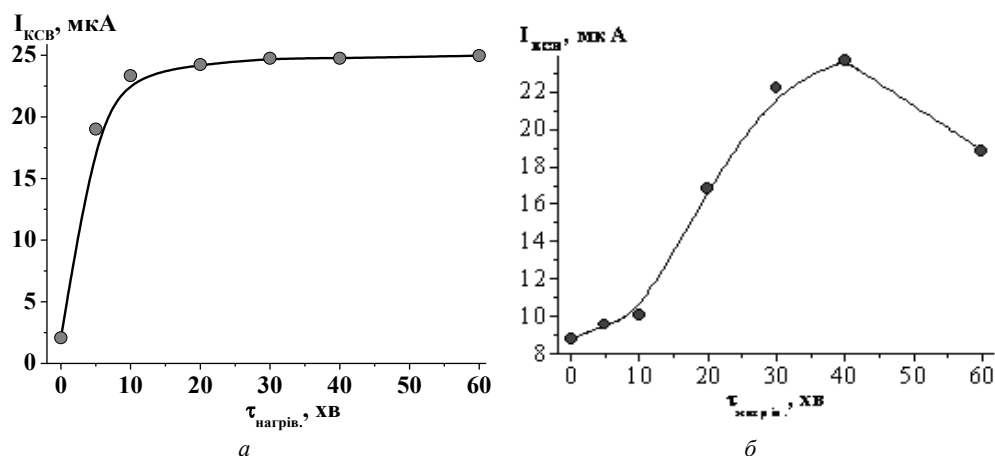


Рис. 5. Вплив тривалості нагрівання на висоту піка КСВ у розчинах Ru(IV) за наявності ГТТО: *a* – pH = 1,0; *б* – pH = 4,0 ($C_{Ru(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ М (*a*), $C_{Ru(IV)} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ М (*б*), $C_{ГТТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, pH = 1,0 (*a*), pH = 4,0 (*б*)).
Fig. 5. The influence of heating duration on the height of HCC peak in Ru(IV) solutions at the presence of HTO ($C_{Ru(IV)} = 2.0 \cdot 10^{-7}$ M (*a*), $C_{Ru(IV)} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ M (*b*), $C_{HTO} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ M, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, pH = 1.0 (*a*), pH = 4.0 (*b*)).

Наступним етапом досліджень було встановлення оптимального надлишку ГТТО для максимального виходу каталітично активного комплексу. Встановлено, що за pH 1,0 на фоні натрій хлориду струм піка КСВ практично не змінюється, починаючи із 100-кратного надлишку ГТТО. Такий значний надлишок органічного реагента пов'язаний із кінетичною інертністю хлоридних комплексів $[RuCl_6]^{2-}$ та додатковим перешкоджаючим впливом хлорид іонів на максимальний вихід комплексу Ru(IV) з ГТТО (рис. 6, *a*). Додатковим чинником, що визначає значний концентраційний надлишок, є також аніон фонового електроліту, оскільки хлоридні комплекси Ru(IV) також характеризуються високою стійкістю, а за наявності однойменного іона стійкість, як відомо, зростатиме. Відповідно, на фоні ацетатного буферного розчину мінімальний концентраційний надлишок ГТТО в два рази менший порівняно з методикою за pH 1,0 (рис. 6, *б*).

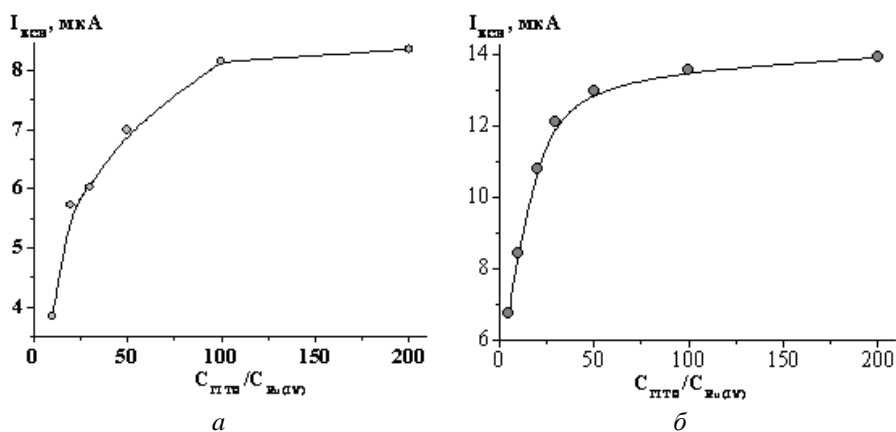


Рис. 6. Залежність струму піка КСВ у розчинах Ir(IV) від концентраційного надлишку ГІТО після нагрівання розчину: *a* – pH = 1,0; *б* – pH = 4,0 ($C_{Ru(IV)} = 2,0 \cdot 10^{-8}$ М (*a*), $C_{Ru(IV)} = 9,8 \cdot 10^{-7}$ М (*б*), $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, pH = 1,0 (*a*), $\tau_{нагр.} = 20$ хв (*a*), pH = 4,0 (*б*), $\tau_{нагр.} = 35$ хв (*б*))

Fig. 6. The dependence of HCC in Ir(IV) solutions on HTO concentration excess after heating: *a* – pH = 1,0; *b* – pH = 4,0 ($C_{Ru(IV)} = 2.0 \cdot 10^{-8}$ M (*a*), $C_{Ru(IV)} = 9.8 \cdot 10^{-7}$ M (*b*), $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, pH = 1.0 (*a*), $\tau_{heat.} = 20$ min (*a*), pH = 4,0 (*b*), $\tau_{heat.} = 35$ min (*b*))

Дослідження залежності аналітичного сигналу від концентрації Ru(IV) показали, що висота піка КСВ на фоні NaCl за pH 1,0 прямопропорційно залежить від концентрації Ru(IV) в розчині, що, правда, залежність характеризується двома інтервалами лінійності аналітичного сигналу (рис. 7, *a*). Під час дослідження залежності висоти піка КСВ від концентрації Ru(IV) на фоні ацетатного буферного розчину за pH 4,0 встановлено, що аналітичний сигнал прямолінійно залежить від концентрації рутенію(IV) в розчині в межах одного концентраційного порядку (рис. 7, *б*). Розроблена методика є високочутливою, а також володіє широким інтервалом визначуваних концентрацій (табл. 1).

Таблиця 1

Метрологічні характеристики методики вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії на фоні натрій хлориду

($C_{HTO} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_c^H = -1.218$ В, pH = 1,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{нагр.} = 20$ хв)

Table 1

Validation parameters of Ru(IV) voltammetric determination using HTO after thermal activation of the interaction at the background of NaCl

($C_{HTO} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_c^H = -1.218$ В, pH = 1,0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{heat.} = 20$ min)

Рівняння графіка	$I = 2,46 + 3,65 \times 10^8 C_{Ru(IV)}$	$I = 17,1 + 4,29 \times 10^7 C_{Ru(IV)}$
Межа виявлення, моль/л	$2,5 \times 10^{-9}$	
Інтервал визначуваних концентрацій, моль/л	$(0,4 - 4,0) \times 10^{-8}$	$(0,4 - 10,0) \times 10^{-7}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9977	0,9977

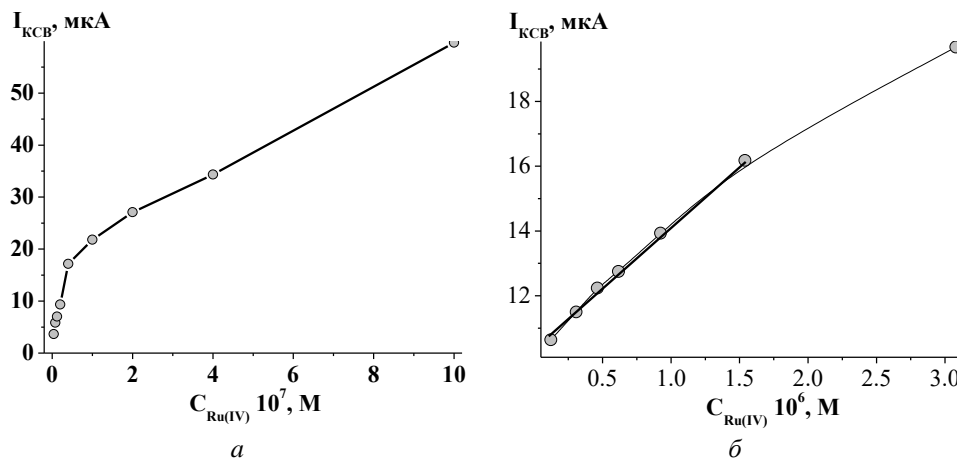


Рис. 7. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Ru(IV) за піком КСВ з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії: *a* – pH = 1,0; *б* – pH = 4,0

($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,218$ В (*a*), $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,238$ В (*б*), $\mu = 0,3$ М,

$V = 1,0$ В/с, pH = 1,0 (*a*), $\tau_{\text{нагр.}} = 20$ хв (*a*), pH = 4,0 (*б*), $\tau_{\text{нагр.}} = 35$ хв (*б*))

Fig. 7. Calibration graph for Ru(IV) voltammetric determination by the peak of hydrogen catalytic currents using HITO after thermal activation of the interaction: *a* – pH = 1.0; *b* – pH = 4.0

($C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_{\text{с}}^{\text{р}} = -1.218$ В (*a*), $E_{\text{с}}^{\text{р}} = -1.238$ В (*b*), $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ V/s,

pH = 1.0 (*a*), $\tau_{\text{heat.}} = 20$ min (*a*), pH = 4.0 (*b*), $\tau_{\text{heat.}} = 35$ min(*b*))

Вольтамперометрична методика визначення Ru(IV) на фоні ацетатного буферного розчину за pH 4,0 характеризується хорошою чутливістю визначення (табл. 2), проте значно поступається методиці на фоні натрій хлориду за pH 1,0.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики методики вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії на фоні ацетатного буфера

($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,238$ В, pH = 4,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{\text{нагр.}} = 35$ хв)

Table 2

Validation parameters of Ru(IV) voltammetric determination using HITO after thermal activation of the interaction at the background of acetate buffer

($C_{\text{HITO}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $E_{\text{с}}^{\text{р}} = -1.238$ В, pH = 4.0, $\mu = 0.3$ М, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{\text{heat.}} = 35$ min)

Рівняння графіка	$I = 10,32 + 3,86 \times 10^6 C_{\text{Ru(IV)}}$
Межа виявлення, М	$6,2 \times 10^{-8}$
Інтервал визначуваних концентрацій, М	$(0,1 - 1,5) \times 10^{-6}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9986

Отже, методика вольтамперометричного визначення Ru(IV) за піком КСВ за pH = 1,0 на фоні натрій хлориду володіє кращими метрологічними характеристиками, тому дослідження селективності та правильності проводили саме для цієї методики.

Встановлено, що розроблена методика характеризується високою селективністю щодо практично всіх досліджених іонів супутніх металів. Винятком є лише деякі метали платинової групи, проте особливої уваги заслуговує хороша селективність щодо іонів Pd(II), Pt(IV) та Ir(IV) (табл. 3). Заважаючий вплив іонів Cd(II) проявляється у стрімкому зростанні піка КСВ, ймовірно, причиною виявленого ефекту є утворення інтерметаліду Ru_xCd_y чи $Ru_xCd_yHg_z$, який є ефективним катализатором виділення водню.

Таблиця 3

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ($C_{Ru(IV)} = 3,0 \times 10^{-7}$ M, $C_{ГІТО} = 1,0 \times 10^{-4}$ M, $E_c^p = -1,218$ В, pH = 1,0, $\mu = 0,3$ M, $V = 1,0$ В/с, $\tau_{нагр.} = 20$ хв)

Table 3

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for the voltammetric determination of Ru(IV) using HITO after thermal activation of the interaction ($C_{Ru(IV)} = 3.0 \times 10^{-7}$ M, $C_{HITO} = 1.0 \times 10^{-4}$ M, $E_c^p = -1.218$ V, pH = 1.0, $\mu = 0.3$ M, $V = 1.0$ V/s, $\tau_{heat.} = 20$ min)

іон металу	C_{Me}/C_{Ru}	іон металу	C_{Me}/C_{Ru}
Ca(II)	100*	Co(II)	50
Ba(II)	100*	Ni(II)	100*
Al(III)	100*	Pd(II)	10
Mg(II)	100*	Ir(IV)	10
Cu(II)	100	Rh(III)	заважає
Zn(II)	50	Os(IV)	2
Cd(II)	10	Pt(IV)	5
Pb(II)	100	Tb(III)	100*
Mn(II)	100*	Ho(III)	100*
Fe(III)	20	Ga(III)	100

* – більші надлишки не досліджували.

Розроблену методику вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням ГІТО використали для аналізу рутенійвмісних інтерметалічних сплавів: TbRuGa₅ та Nd₂₀Mn₁₆Ru₁₂Si₅₂. Результати вольтамперометричного визначення Ru(IV) з використанням розробленої методики добре корелюють з референтною спектрофотометричною методикою [1] та вмістом, розрахованим за атомними відсотками (табл. 4). Значення S_r не перевищує похибку фізико-хімічних методів аналізу.

Таблиця 4

Результати вольтамперометричного визначення Ru(IV) у сплавах з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,218 \text{ В}$, $\text{pH} = 1,0$, $\mu = 0,3 \text{ M}$, $V = 1,0 \text{ В/с}$, $\tau_{\text{нагр.}} = 20 \text{ хв}$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Table 4

The results of Ru(IV) voltammetric determination in alloys using НІТО after thermal activation of the interaction ($C_{\text{НІТО}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -1.218 \text{ V}$, $\text{pH} = 1.0$, $\mu = 0.3 \text{ M}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$, $\tau_{\text{heat.}} = 20 \text{ min}$, $n = 3$, $P = 0.95$)

Зразок сплаву	Знайдено Ru(IV), мг	$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$, мкг	S_r , %	Референтна методика [1]	
				$\bar{X} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$, мкг	S_r , %
TbRuGa ₅ , $m_{\text{нав.}} = 88,5 \text{ мг}$ $m(\text{Ru})_{\text{розр.}} = 14,7 \text{ мг}$	14,8 13,6 13,9	$14,1 \pm 1,6$	4,4	$14,5 \pm 0,7$	2,0
Nd ₂₀ Mn ₁₆ Ru ₁₂ Si ₅₂ , $m_{\text{нав.}} = 60,0 \text{ мг}$ $m(\text{Ru})_{\text{розр.}} = 11,3 \text{ мг}$	11,0 12,1 11,7	$11,6 \pm 1,4$	4,8	$11,2 \pm 0,8$	2,7

Таким чином підтверджено правильність розробленої методики під час аналізу реальних складних об'єктів. Останнє дає підстави стверджувати про можливість успішного використання розробленої вольтамперометричної методики для аналізу подібних об'єктів.

4. Висновки

Показано, що термічна активація взаємодії Ru(IV) з ГІТО дала змогу розробити високочутливу методику вольтамперометричного визначення Ru(IV), що зумовлене зростанням виходу електроактивного комплексу. Встановлено, що додаткова термічна активація комплексоутворення Ru(IV) з ГІТО не потребує значних затрат часу, а кращий вихід комплексу, на відміну від спектрофотометричної методики, можна забезпечити значним концентраційним надлишком органічного аналітичного реагента.

5. Подяки

Висловлюємо вдячність за фінансову підтримку Фондації Саймонса (Simons Foundation, Award Number: 1037973).

1. *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).
2. *Hartley F.* Chemistry of the platinum group metals: recent developments. Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo, 1991. 322 p.
3. *Van Loon J. C., Barefoot R. R.* Determination of Precious Metals: Selected Instrumental Methods. Chichester and New York (John Wiley and Sons), 1991. 276 p.

4. *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).
5. *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).
6. *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.
7. *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>
8. *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. Pt 1. P. 275–282.
9. *Lozynska L., Tymoshuk O.* 5-Hidroksyimino-4-imino-1,3-tiazolidyn-2-on – new reagent for the spectrophotometric determination of ions rhodium(III) // *Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol.* 2014. Vol. 1. P. 80–85.
10. *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>
11. *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>
12. *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>
13. *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>
14. *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>
15. *Lozynska L. V., Tymoshuk O. S., Chaban T. I.* 5-Hidroksyimino-4-imino-1,3-tiazolidyn-2-one as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of Pd(II) // *Methods Objects Chem. Anal.* 2014. Vol. 9, No. 1. P. 50–54. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2014.50-54>
16. *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.
17. *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>

18. *Rydchuk P., Labyk O., Oleksiv L., Tymoshuk O.* Voltammetric determination of Pd(II) using the decrease of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one cathode peak // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61. Pt. 1. P. 165–177 (in Ukrainian).
DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.165>
19. *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>
20. *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 (in Ukrainian).
DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2019.136-145>
21. *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>
22. 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).
23. 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).
24. *Horishny V., Chaban T., Matiychuk V.* Synthesis and anticancer properties of 5-(1H-benzoimidazol-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>
25. *Pokhodylo N., Manko N., Finiuk N., Klyuchivska O.* et al. 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.2021.131146>
26. *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>
27. *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.
28. *Chaban T., Matiychuk Yu., Chulovska Z., Tymoshuk O., Chaban I., Matiychuk V.* Synthesis and biological evaluation of new 4-oxo-thiazolidin-2-ylidene derivatives as antimicrobial agents // *Arch. Pharm.* 2021. P. e2100037.
DOI: <https://doi.org/10.1002/ardp.202100037>
29. *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>
30. *Chulovska Z., Chaban T., Drapak I., Matiychuk V., Chaban I., Nektgaev 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>

31. *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>
32. *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>
33. *Chulovska Z. I., Drapak I. V., Chaban T. I., Matiychuk V. S.* et al. Synthesis and primary screening of the antioxidant activity of some 4-thioxo- and 4-imino-thiazolidin-2-ones // *Farm. Zhurnal.* 2021. Vol. 1. P. 17–25
DOI: <https://doi.org/10.32352/0367-3057.1.21.02>
34. *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).
35. Guidelines for inorganic synthesis: in 6 vol. Vol. 5: Trans. from German / Edited by G. Brauer. Moscow: Mir, 1972. 360 p. (in russian).
36. 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).
37. *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.
38. 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).
39. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Moscow: Atomizdat, 1974. 192 p. (in russian).

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

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

*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 ruthenium(IV). The complex compound of ruthenium(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 ruthenium(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 ruthenium(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 the reagent. 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 ruthenium(IV) voltammetric determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one were established, viz. 0.3 M NaCl solution (pH 1.0) is a background electrolyte, a concentration of the organic reagent is 1.0×10^{-4} M, a duration of heating of solutions on boiling water bath is 20 min, a potential of hydrogen catalytic currents peak is $E_c^p = -1.218$ V. The sensitive method for the voltammetric determination of ruthenium(IV) was developed (LOD = 2.5×10^{-9} M). The concentration intervals for ruthenium(IV) quantification consist of two linearity ranges of the analytical signal and cover more than two concentration orders: $(0.4-4.0) \times 10^{-8}$ M and $(0.4-10.0) \times 10^{-7}$ M. Significant concentration excesses of concomitant metals ions, in particular, palladium(II), platinum(IV) and iridium(IV), do not interfere with ruthenium(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. multi-component intermetallic alloys TbRuGa₅ and Nd₂₀Mn₁₆Ru₁₂Si₅₂.

Keywords: ruthenium, hydrogen catalytic currents, azolidone, thermal activation.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024