

УДК 543.253+546.9

*Олександр ТИМОШУК, Світлана ТИМОШУК*

## **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ VIII ГРУПИ З ВИКОРИСТАННЯМ АЗО- ТА ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ БАРВНИКІВ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: otymoshuk@ukr.net*

*Досліджено вольтамперометричну активність металів VIII групи у присутності барвників з наступним використанням одержаних результатів в аналітичній практиці. Чутливість вольтамперометричного визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) можна підвищити, використовуючи пік відновлення комплексних сполук Ме-азобарвник. З'ясовано, що полярографування розчинів Ru(IV), Ir(IV), Rh(III), Pt(IV) призводить до появи каталітичних струмів виділення водню. Запропоновано ймовірний механізм виникнення каталітичних струмів виділення водню у присутності органічних реагентів і відновлення комплексних сполук.*

*Ключові слова: платинові метали, комплекс, вольтамперометрія, барвник.*

Вольтамперометричні дослідження розчинів металів VIII групи проводили багато дослідників з використанням практично всіх різновидів методу. Умовно їх можна поділити на два основні напрями залежно від матеріалу катода: вольтамперометрія з ртутним катодом [1, 2, 3] і вольтамперометрія з використанням твердофазових електродів: платинового, вуглецевого, скловуглецевого і т.д. [4, 5]. Вибір матеріалу електрода має важливе значення під час розроблення методик визначення елементів VIII групи. Зокрема, це стосується металів платинової групи. Для розчинів, які містять йони металів платинової групи, існування тієї чи іншої домінуючої форми часто набуває вирішального значення в аналізі, у зв'язку з одночасним існуванням декількох форм йонів цих металів, можливістю переходу однієї форми в іншу, а також із великою схильністю до процесів полімеризації частинок. Стабільнішими є форми існування кобальту та нікелю у водних розчинах.

Крім того, вольтамперометричні дослідження можна класифікувати, опираючись на природу електродного процесу та характер процесу відновлення йонів металів, їхніх комплексних сполук чи йонних асоціатів. У цьому аспекті варто виділити такі методики.

1. Методики, які ґрунтуються на використанні дифузійних струмів відновлення йонів металів (особливості – переважно оборотні або близькі до оборотних не-

оборотні процеси; визначають  $\sim 10^{-4} - 10^{-6}$  моль/л кратні вмісти металів). Такі методики найхарактерніші для визначення паладію, кобальту, нікелю;

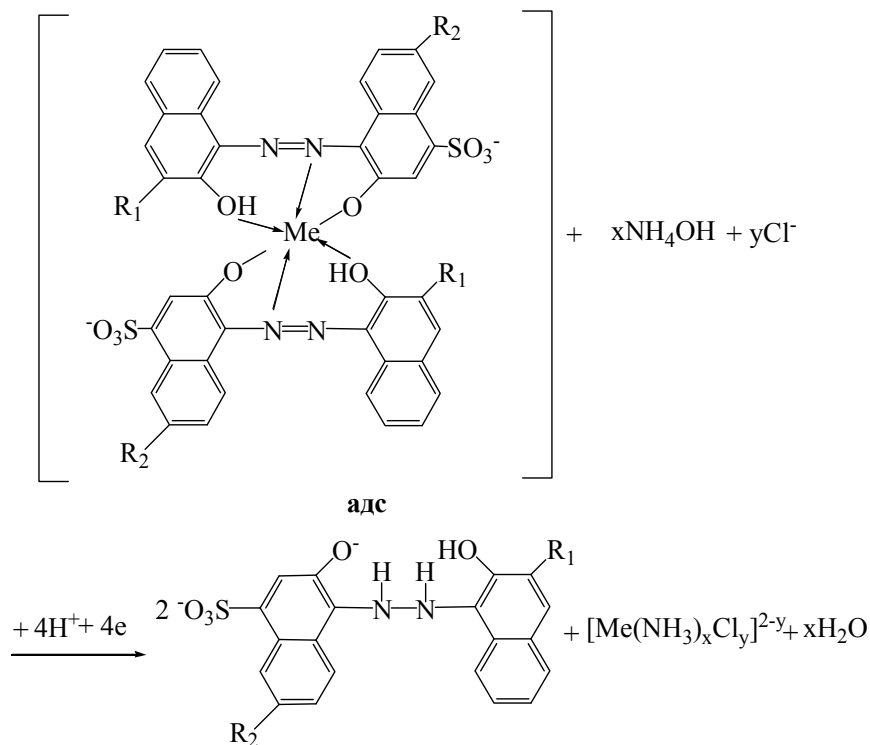
2. Методики, які ґрунтуються на використанні каталітичних ефектів у вольтамперометрії. Їх поділяють ще на дві підгрупи: а) використання йонів платинових елементів як каталізаторів екзальтації струму іншого деполяризатора (особливості – непряме визначення платинових металів; наявність окисників, поверхнево-активних речовин; вузький визначуваний концентраційний інтервал для конкретної методики визначення, розроблено методики визначення для концентрацій від  $10^{-3}$  моль/л до  $10^{-8}$  моль/л); б) каталітичні струми виділення водню (особливості – у відсутності органічних реагентів характерні лише для розчинів платинових металів; використання органічних комплексантів дає змогу знизити межу визначення платинових елементів; межі визначення  $10^{-5} - 10^{-12}$  моль/л, і в окремих випадках, нижче; переважно висока селективність стосовно елементів не платинової групи і невисока до сусідів по групі; процес має переважно необоротний характер).

Використання сучасніших варіантів вольтамперометричного методу дослідження, а саме: зміннострумову, осцило-, імпульсну, диференційно-імпульсну вольтамперометрію [6] дає змогу, з одного боку, підвищити чутливість методики визначення елементів, з іншого – завдяки особливостям притаманним для кожного окремого методу ретельніше вивчити проходження електрохімічних процесів, які відбуваються у розчині та приелектродному шарі.

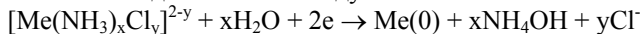
Вольтамперометричні методики визначення металів VIII групи нерівномірно розподілені між всіма її представниками. Варто зазначити, що кількість вольтамперометричних методик визначення Іг та Ос значно менша, ніж для інших металів групи. Підвищення чутливості та селективності досягається під час введення в розчини металів органічних реагентів. Незважаючи на близькі хімічні властивості металів VIII групи, їхня вольтамперометрична поведінка у присутності органічних реагентів одного класу значно відрізняється.

З'ясовано, що визначення Co, Ni, Pd доцільно проводити за участі органічних реагентів, серед яких лідируючу позицію займають барвники, з якими вони утворюють комплексні сполуки. Проблему селективності розв'язують у разі використання піків комплексних сполук металів з реагентами, які містять донорні атоми сульфору, нітрогену, кисню. Внаслідок різної здатності до комплексоутворення можна усунути заважаючий вплив сторонніх йонів.

Доведено, що йони Co(II), Ni(II) утворюють полярографічно активні комплексні сполуки з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками [7, 8], а саме: еріохром червоним В [9], еріохром чорним Т [10], кальконом, кальцексом [11]. На вольтамперограмах це супроводжується появою нових піків відновлення, які чутливі до вмісту йонів металу у розчині. Потенціали виникаючих піків зсунуті катодно порівняно з піками відновлення азобарвників і суттєво залежать від стійкості комплексу (рис. 1). Процес відновлення комплексних сполук Me-азобарвник відбувається з адсорбованого стану на фоні аміачного буферного розчину. Пік відновлення, який чутливий до вмісту металу у розчині, зумовлений відновленням ліганду з комплексної сполуки. Гіпотетичний механізм відновлення можна зобразити так:



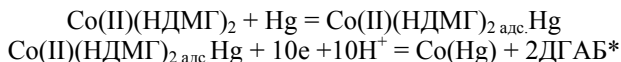
Пік відновлення металу може виникати внаслідок часткового руйнування комплексної сполуки в момент відновлення ліганду



Оптимальні умови полярографічного визначення кобальту та нікелю за участі *o,o'*-дигідроксозаміщених азобарвників, а також потенціали відновлення їхніх комплексних сполук дають змогу розробити методику селективного та чутливого їхнього визначення у присутності металів платинової групи. Визначення кобальту та нікелю рекомендується проводити у лужному середовищі на фоні аміачного буфера. В цих умовах висота піка відновлення комплексних сполук досягає максимального значення і залишається постійною.

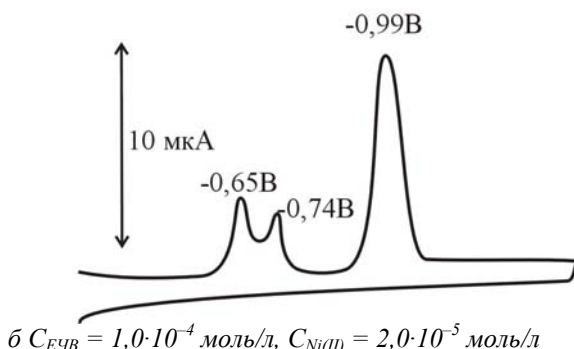
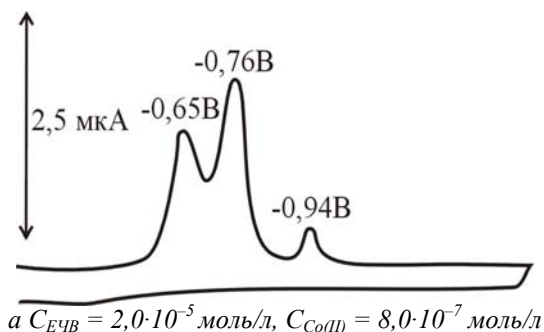
Визначення паладію проводять в слабкокислому середовищі на фоні ацетатного буфера, оскільки в аміачному середовищі утворюється стійкий аміакат паладію. Варто зауважити, що *o,o'*-дигідроксозаміщені азобарвники з йонами Pd(II) утворюють надто слабкі комплекси, піки відновлення яких не вдається зафіксувати на всій ділянці кислотності середовища. Для визначення паладію використовують *o*-гідроксозаміщений азобарвник (тропеолін 0) [12]. Чутливість визначення йонів Pd(II) у вигляді комплексу паладій – тропеолін 0 (Тр0) майже на два порядки вища, ніж у вигляді Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub><sup>2-y</sup>. Крім того, визначення паладію за участі тропеоліну 0 характеризується достатньою селективністю стосовно йонів Co(II) та Ni(II). Вони не утворюють координаційних сполук з *o*-гідроксозаміщеним азобарвником.

Для згаданих йонів характерні також каталітичні ефекти у присутності деяких органічних реагентів, зокрема диметилгліоксиму (ДМГ) та його похідних [3, 13], 1,10-фенантроліну [14], цистеїну. Диметилгліоксим є зручним реагентом, оскільки його катодна хвиля простежується в далекій від'ємній області потенціалів ( $E = -1,7$  В), і не заважає розшифруванню полярограм його комплексним сполук та фіксації каталітичних струмів виділення водню. Автори [3] вважають, що електрохімічне відновлення комплексів  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ -ДМГ супроводжується цілковитим послдовним відновленням центрального металу та лігандного оточення ДМГ. У всьому процесі відновлення приймає участь 10 електронів.



НДМГ - депротонована молекула диметилгліоксиму

\* - 2,3-ди(гідроксиламін)бутан.



**Рис. 1.** Вольтамперограми відновлення йонів  $\text{Co(II)}$  (а) та  $\text{Ni(II)}$  (б) у присутності еріохром червоного В (ЕЧВ) на фоні аміачного буферного розчину залежно від співвідношення компонентів у розчині; рН 9,5,  $v=0,48$  В/с.

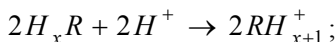
Процес відновлення відбувається в лужному середовищі рН 9,0–9,5. З-поміж інших реагентів він вигідно вирізняється завдяки роздільному визначенню йонів  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  (1:25), що не завжди вдається досягнути з використанням інших органічних реагентів. Роздільне визначення йонів  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  у присутності азо-

барвників можливе лише у випадку співмірних кількостей металів. Як бачимо, методики визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності азобарвників ґрунтуються зазвичай, на використанні дифузійних струмів відновлення комплексних сполук.

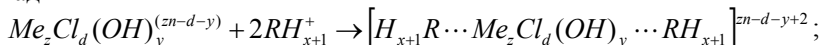
Йони Co(II) та Ni(II) здатні утворювати комплексні сполуки барвниками трифенілметанового ряду. Зокрема, з'ясовано існування комплексних сполук йонів Co(II) та Ni(II) із ксиленоловим оранжевим складу 1:1 та 2:1 відповідно [15]. Такі комплекси полярографічно активні. Потенціали їхнього відновлення становлять  $-0,78\text{В}$  і  $-0,80\text{В}$ . Проте надто поліпшити метрологічні характеристики визначення цих металів у присутності ксиленолового оранжевого не вдається.

Досліджено можливість використання азобарвників торону та кислотного хромового темно-синього (КХ) для вольтамперометричного визначення Ir(IV) та Ru(IV) [16]. З'ясовано, що унаслідок складного характеру відновлення торону (наявність 4 піків та їхнє накладання) не дає підстав використовувати цей реагент для аналітичних цілей. Є змога вольтамперометрично визначати іридій та рутеній за зменшенням піка відновлення барвника у результаті проходження процесів комплексоутворення. Проте розроблені методики придатні лише для стандартизації розчинів платинових металів низьких концентрацій унаслідок їхньої незначної вибіркової. Позитивним є використання барвників трифенілметанового ряду для підвищення чутливості визначення металів платинової групи за каталітичною хвилею виділення водню [17–19]. У цьому випадку каталітична активність металів платинової групи визначається формою існування металу-катализатора в розчині та будовою молекули використаного органічного реагенту. Усталення зв'язку між цими чинниками допомагає розробляти методики з хорошими аналітичними характеристиками. Ефект екзальтації катодного струму (2 – 3,5 раз) простежували для розчинів Ru(IV), Rh(III), Ir(IV), Pt(IV) у присутності пірокатехінового фіолетового (ПКФ) [20–22], ксиленолового оранжевого (КО) [17, 22], хромазурулу S (Xs) [22, 23], еріохромціаніну R (ER) [22, 24] в кислому середовищі на фоні перхлорату натрію. Також доведено, що у випадку відновлення йонів платинових металів у присутності барвників трифенілметанового ряду висота катодного піка значно більша, ніж висота піка відновлення самого органічного реагенту в таких умовах. У разі відновлення йонів рутенію в присутності еріохромціаніну R (ER) значення величини аналітичного сигналу є більш ніж у 6 разів вище за значення величини струму відновлення 20-ти кратного надлишку барвника (рис. 2). Отож, можна зробити висновок, що збільшення величини катодного струму розчинів платинових металів у присутності барвників трифенілметанового ряду не є сумарним вольтамперометричним ефектом, а відбувається внаслідок їхньої каталітичної дії. На підставі проведених досліджень запропоновано гіпотетичну схему виникнення каталітичних струмів у водних розчинах платинових металів за наявності органічних реагентів [17, 25].

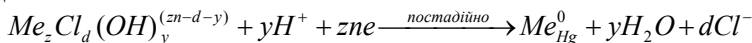
Перша стадія



Друга стадія



Третя стадія



Четверта стадія

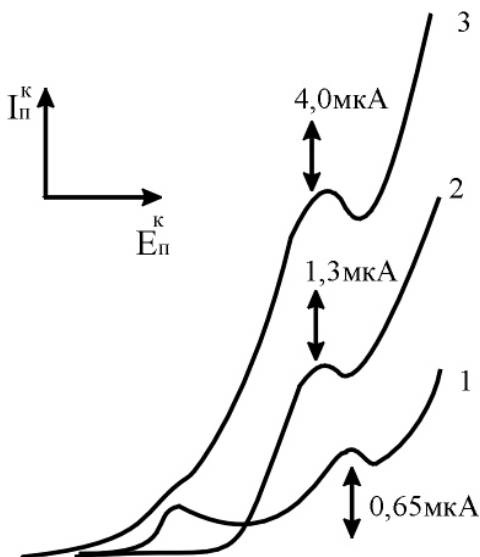
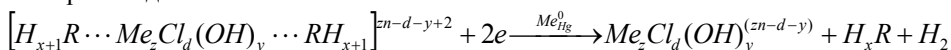


Рис. 2. Вольтамперограми відновлення розчинів, рН 2,0:  
 1 –  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л ER; 2 –  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л Ru(IV);  
 3 –  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л Ru(IV) +  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л ER.

Перша стадія – стадія протонізації органічного реагенту, яка передує електрохімічному процесу. Ще однією реакцією, яка передує процесу відновлення, може бути реакція акваатації, гідролізу чи полімеризації аквагідроксохлоридних комплексів платинових металів типу  $Me_zCl_d(OH)_y(H_2O)_r^{(zn-d-y)}$ . Загальний вигляд аквагідроксохлоридних комплексів зберігатиметься і якщо  $z = 1$ , то тоді  $d+y+r = 6$ .

Друга стадія – утворення проміжної комплексної сполуки між йонами платинового металу та органічним аденом: пірокатехіном, барвником трифенілметанового ряду (ПКФ, КО, ER, Xs), цитратною, оксалатною чи тартратною кислотою.

Третя стадія – відновлення йонів платинових елементів до металічного стану (можливо, постадійне відновлення) з утворенням центрів на поверхні ртутної краплі. Внаслідок цього перенапряга виділення водню падає, що спричиняє появу каталітичного піка водню у відсутності органічних реагентів.

Четверта стадія – зумовлює “екзальтацію” полярографічного струму, внаслідок додаткового виділення водню з комплексної сполуки (утвореної згідно з другою стадією) із утворенням непротонізованого органічного реагенту.

Після четвертої стадії електрохімічний процес починається спочатку.

Визначення платинових металів за каталітичними хвилями виділення водню передусім характеризується високою селективністю стосовно інших неблагородних металів та задовільною серед платиноїдів. Підвищення чутливості досягається

за рахунок введення трифенілметанових барвників див.табл. Поліпшення вибірко-вості визначення платинових металів за їхньої одночасної присутності можна досягнути кореляцією кислотності середовища. Виникнення каталітичних струмів виділення водню залежить від форми існування металу у розчині і величина катодного струму зменшується зі збільшенням рН унаслідок проходження процесів гідролізу та утворення електронеактивних аналітичних форм існування платинових металів.

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення металів VIII групи у присутності органічних реагентів в оптимальних умовах визначення

Характеристика Система	Межі лінійної залежності $I_{\text{п}}^{\text{к}}$ , мкА від $C_{\text{м}}$ , моль/л	Рівняння градуйованого графіка	Коефіцієнт кореляції, R	Нижня межа визначення $C_{\text{н}}$ , моль/л	Літе-ра-тура
Ru(IV)+ПКФ	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-8}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,09+9,84 \cdot 10^5 C$	0,9973	$4,01 \cdot 10^{-8}$	20, 21
Ru(IV)+ER	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-8}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,14+1,19 \cdot 10^6 C$	0,9982	$3,22 \cdot 10^{-8}$	21
Ru(IV)+Xs	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-8}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,11+1,26 \cdot 10^6 C$	0,9989	$3,13 \cdot 10^{-8}$	21
Ru(IV)+КО	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-8}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,12+1,38 \cdot 10^6 C$	0,9979	$2,86 \cdot 10^{-8}$	21
Rh(III)+ПКФ	$5,0 \cdot 10^{-6} - 7,0 \cdot 10^{-9}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,10+5,91 \cdot 10^6 C$	0,9978	$1,18 \cdot 10^{-8}$	17
Rh(III)+ER	$5,0 \cdot 10^{-6} - 7,0 \cdot 10^{-9}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,12+7,30 \cdot 10^6 C$	0,9974	$9,41 \cdot 10^{-9}$	24
Rh(III)+Xs	$5,0 \cdot 10^{-6} - 7,0 \cdot 10^{-9}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,11+7,33 \cdot 10^6 C$	0,9973	$9,51 \cdot 10^{-9}$	17
Rh(III)+КО	$5,0 \cdot 10^{-6} - 7,0 \cdot 10^{-9}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,19+8,05 \cdot 10^6 C$	0,9981	$8,68 \cdot 10^{-9}$	17
Ir(IV)+ПКФ	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,14+2,43 \cdot 10^5 C$	0,9962	$9,32 \cdot 10^{-7}$	22
Ir(IV)+ER	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,19+2,19 \cdot 10^5 C$	0,9971	$7,81 \cdot 10^{-7}$	22
Ir(IV)+Xs	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,13+2,93 \cdot 10^5 C$	0,9974	$7,70 \cdot 10^{-7}$	22
Ir(IV)+КО	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,11+3,03 \cdot 10^5 C$	0,9969	$7,52 \cdot 10^{-7}$	22
Pt(IV)+Xs	$5,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-7}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,10+2,31 \cdot 10^5 C$	0,9971	$1,01 \cdot 10^{-6}$	23
Ru(IV) + KX	$1,0 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta I=0,0015-8,2 \cdot 10^6 C$	0,9983	$9,41 \cdot 10^{-6}$	16
Ir(IV) + KX	$4,0 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-6}$	$\Delta I=0,0015-8,2 \cdot 10^6 C$	0,9974	$8,00 \cdot 10^{-6}$	16
Pd(II)+Гр0	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-7}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,71+3,2 \cdot 10^5 C$	0,9998	$2,54 \cdot 10^{-7}$	12
Ni(II)+ЕЧВ	$1,0 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-8}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,22+4,87 \cdot 10^5 C$	0,9985	$7,24 \cdot 10^{-8}$	9
Ni(II)+ЕЧТ	$1,0 \cdot 10^{-5} - 8,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,14+1,18 \cdot 10^5 C$	0,9978	$8,15 \cdot 10^{-7}$	7, 8
Ni(II)+кальцес	$2,0 \cdot 10^{-5} - 8,0 \cdot 10^{-7}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,38+2,49 \cdot 10^5 C$	0,9984	$6,71 \cdot 10^{-7}$	11
Ni(II)+калькон	$8,0 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,16+1,59 \cdot 10^5 C$	0,9952	$5,33 \cdot 10^{-6}$	11
Co(II)+ЕЧВ	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-7}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,22+3,26 \cdot 10^5 C$	0,9975	$5,15 \cdot 10^{-7}$	10
Co(II)+ЕЧТ	$4,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,19+2,26 \cdot 10^5 C$	0,9967	$1,43 \cdot 10^{-6}$	10
Co(II)+кальцес	$8,0 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-7}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,20+1,97 \cdot 10^5 C$	0,9963	$7,18 \cdot 10^{-7}$	10
Co(II)+калькон	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{п}}^{\text{к}}=0,21+1,16 \cdot 10^5 C$	0,9974	$3,65 \cdot 10^{-6}$	10

З'ясовано, що при кислотності середовища рН 4,0 оптимальним є вольтамперометричне визначення рутенію і не простежується відновлення Pt(IV) та Ir(IV). У присутності йонів Rh(III) полярографічне визначення Ru(IV) можливе внаслідок достатньої різниці у значеннях їхніх потенціалів відновлення. При рН 1,0 – 3,0 у присутності деяких йонів платинових металів (Rh(III), Ir(IV) та Pt(IV)) вольтамперометричне визначення Ru є проблематичним, внаслідок їхнього каталітичного впливу на пік відновлення Ru(IV), що призводить до завищених результатів полярографічного визначення рутенію. Варто зазначити, що співкаталітичний ефект характерний для розчинів Ru(IV) у присутності йонів Ir(IV) при кислотності середо-

вища рН 2,5 – 3,5, незважаючи на відсутність піка відновлення іридієвих розчинів у цих умовах. Йони Rh(III) вигідно відрізняються від інших йонів платинових елементів більшою полярографічною активністю, тобто величина аналітичного сигналу для родієвих розчинів значно вища, ніж для розчинів інших платинових металів аналогічної концентрації. Вольтамперометричне визначення родію у присутності іридію, рутенію та платини доцільно проводити при кислотності середовища рН 1,0 – 2,0. При зменшенні кислотності середовища (рН 3,0 – 4,0) у присутності йонів Ru(IV) та Pt(IV) проходить “накладання” хвиль відновлення відповідних елементів на хвилю відновлення Rh(III), що заважає його аналітичному визначенню. Вузкий інтервал рН існування каталітичного піка виділення водню для розчинів Ir(IV) звужує можливості його вибіркового визначення. Проте встановлено, що при кислотності середовища рН 1,0 можливе визначення іридію у присутності співмірних кількостей рутенію та платини, на порядок менших кількостей родію та при значному надлишку осмію та паладію. Загалом вольтамперометричному визначенню Ru(IV), Rh(III), Ir(IV) та Pt(IV) не заважають 100–200 кратні надлишки Os(IV) і Pd(II), оскільки вони не призводять до виникнення каталітичних струмів водню у водних розчинах за відсутності та у присутності барвників трифенілметанового ряду.

Під час створення нових аналітичних форм металів платинової групи на основі трифенілметанових барвників треба враховувати різнохарактерність хімічних властивостей благородних металів, особливості їхньої поведінки в реакціях із цими реагентами та особливості електрохімічного відновлення. Вольтамперометрична поведінка металів VIII групи значно різниться між собою. Аналітичні характеристики визначення металів поліпшуються у випадку використання органічних реагентів. Для визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) ліпше використовувати азобарвники, а для визначення платинових металів – трифенілметанові барвники. Природа струму відновлення металів VIII групи також різна: Co(II), Ni(II), Pd(II) визначають за піками відновлення комплексних сполук, для яких характерна дифузійна природа, а визначення Ru(IV), Rh(III), Ir(IV) у складних системах доцільніше проводити за каталітичними хвилями виділення водню.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Аргова Т.Б., Астахова Р.К., Красиков Б.С., Фомина Т.А. Чалисова Н.Н.* Электрохимическое восстановление фосфатных комплексов рутения // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 1. – С.117–118.
2. *Афанасьева М.В., Езерская Н.А.* Исследование системы хлорокарбонильных комплексов Ru(III)/Ru(II) методом циклической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т.48, №12. – С. 1941–1945.
3. *Bobrowski A., Zarebski J.* Catalytic system in adsorptive stripping voltammetry // Electroanalysis. – 2000. – Vol.12, №15. – P. 1177–1186.
4. *Машикина С.В., Гареев Р.Ф., Улахович Н.А., Будников Г.К.* Применение легкоплавких ароматических аминов для извлечения и вольтамперометрического определения платины и паладия // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 9. – С. 1484 – 1492.
5. *Доминова И.Г., Колпакова Н.А.* Сравнение нижних границ содержаний рутения определяемых с помощью графитового электрода по каталитической волне водорода и мето-



- дом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 8. – С.1634–1638.
6. *Шайдарова Л.Г., Федорова И.Л., Улахович Л.А., Будников Г.К.* Инверсионная вольтамперометрия биологически активных органических соединений в виде комплексов “гость – хазяин” на электродах, модифицированных краун-эфиром // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т.53, №1. – С.61–68.
  7. Тимошук С.В. Вольтамперометричне визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників: Дис... канд. хім. наук.– Дніпропетровськ, 2005.
  8. *Levytska G., Dubenska L., Tymoshuk S., Bilyk O.* Voltammetry of complex compound of *f*- and *d*-metals with azodyes and their application for analysis // Annals of Polish Chemical Society. – 2004. – Vol.3. – P.323–325.
  9. *Левцицька Г.Д., Тимошук С.В., Ягнюк О.Й., Білик О.О., Копоть О.В.* Вольтамперометричне відновлення іонів Ni(II) у присутності еріохромчервоного В // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип.42., Ч.2. – С.55–57.
  10. *Levytska G., Tymoshuk S., Bilyk O.* Voltammetry of Co(II), Ni(II), Pd(II) and Zr(IV) ions with azodyes// Annals of Polish Chemical Society. – 2004. – Vol.3. – P.326–330.
  11. *Левцицька Г., Тимошук С., Возняк Л.* Полярографія кальєсу та його комплексних сполук з іонами нікелю// Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №2. – С.14–17.
  12. *Левцицька Г.Д., Тимошук С.В., Грицай В.М.* Осциллографическая полярография комплексов палладия (II) с тропеолином 0 // Журн. аналит. химии. – 2003. –Т. 58, №11. – С.1188–1191.
  13. *Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Лебедева Е.Ю., Родина Е.В.* Вольтамперометрическое определение кобальта и никеля в яде змей с использованием диметилглиоксима// Журн. аналит. химии. – 1991. –Т. 46, №11. – С.2279–2282.
  14. *Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Григорьева Е.В.* Полярографическое определение кобальта в никелевых концентратах с использованием 1,10-фенантролина // Журн. аналит. Химии. – 1989. –Т. 44, №9. – С.1485–1489.
  15. *Ogura K., Murakami S., Senoe K.* Electroanalytical and spectroscopic studies on metal complexes with sulphonephthalein derivatives-II // J. inorg. nucl. Chem. – Vol.45. – P.1243–1247.
  16. *Тимошук О., Врублевська Т., Харчук П., Нагорний В.* Вольтамперометрія Ir(IV) у присутності торону та кислотного хромового темно-синього// Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. – Вип. 47. – С. 105–111.
  17. *Тимошук О.С.* Вольтамперометрія сполук Рутенію в присутності металів платинової групи: Дис... канд. хім. наук.– Дніпропетровськ, 2003.
  18. *Врублевська Т., Тимошук О., Нагорний В.* Вольтамперометричне дослідження хлоридних розчинів родію(III) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2001. – Вип. 42., Ч. 1. – С. 78–81.
  19. *Врублевська Т., Тимошук О., Нагорний В.* Осциллополярографічне дослідження хлоридних розчинів іридію(IV)// Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2003. – Вип. 43. – С. 109–112.
  20. *Врублевська Т., Тимошук О.* Дослідження вольтамперометричної поведінки іонів Ru(IV) в присутності пірокатехіну та пірокатехінового фіолетового // Вопросы химии и химической технологии – 2001. – №2. – С.9–11.
  21. *Врублевська Т., Тимошук О.* Вольтамперометричне визначення Рутенію з використанням барвників трифенілметанового ряду// Вопросы химии и химической технологии – 2002. – №6. – С.12–16.
  22. *Тимошук О., Врублевська Т., Нагорний В.* Вольтамперометрія іридію(IV) в присутності барвників трифенілметанового ряду // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2005. – № 46. – С. 124–129.
  23. *Тимошук О., Врублевська Т., Дітчик О.* Вольтамперометрія платини(IV) в присутності хромазуолу S // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – № 47. – С. 81–86.

24. Тимошук О., Врублевська Т., Ридчук П. Вольтамперометричне визначення Rh(III) за допомогою еріохромціаніну R // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – № 47. – С. 87–93.
25. Врублевська Т.Я., Тимошук О.С. Про механізм виникнення полярографічних каталітичних струмів водню у розчинах рутенію(IV) // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – № 3. – С. 73–78.

## SUMMARY

Oleksandr TYMOSHUK, Svitlana TYMOSHUK

### VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF VIII GROUP METALS WITH USED AZO- AND THREEPHENYLMETHANE DYES

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyrylo and Mefodiy Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine  
otymoshuk@ukr.net*

The paper is deals with the investigation of the voltammetric behaviour of metals of VIII group in the presence of the dyes with further using of the obtained results in analytical practice. The sensitivity of voltammetric determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) can be increased using reduction peak of complex compounds Me-azodye. It has been established that polarographic action on the Ru(IV), Ir(IV), Rh(III) and Pt(IV) solutions leads to the appearance of catalytic current of hydrogen evolution. The mechanism of the appearance of catalytic currents of hydrogen evolution in solutions of platinum metals' ions in the presence of organic addenda and reduction of complex compounds has been proposed.

Key words: platinum's metals, complex, voltammetry, dyes.

Надійшла 30.10.2008  
Після доопрацювання 19.11.2008  
Прийнята до друку 21.11.2008