5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он як новий аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Pd(II)

Л.В. Лозинська[1], О.С. Тимошук[1], Т.І. Чабан[2]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, Україна, 79005, L_lozynska@mail.ru
[2] Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, фармацевтичний факультет,
вул. Пекарська 69, Львів, Україна, 79010

Надійшла: 5 червня 2013 р / Затверджена до друку: 13 березня 2014 р

Розроблено методику спектрофотометричного визначення паладію(II) за допомогою нового, вперше синтезованого реагенту – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону, в середовищі ацетатного буферного розчину (pH=5.0) при постійній іонній силі розчину. Інтервал визначуваних концентрацій Pd(II) становить 0.6–6.4 мкг/мл. Досліджено селективність визначення паладію(II) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном стосовно різних супутніх іонів. Розроблену методику апробовано на модельних розчинах та при аналізі промислового об'єкта.

***L.V. LOZYNSKA, O.S. TYMOSHUK, T.I. CHABAN**. 5-HYDROXYIMINO-4-IMINO-1,3-THIAZOLIDIN-2-ONE AS A NEW ANALYTICAL REAGENT FOR THE SPECTROFOTOMETRIC DETERMINATION OF Pd(II). The method of spectrophotometric determination of palladium(II) with a new, first synthesized reagent – 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one, in the medium of acetate buffer solution (pH=5.0) at constant ionic strength of the solution have been elaborated. The range of the determined concentrations of Pd(II) is 0.6-6.4 μg/ml. The selective of palladium(II) determination with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one relative to different concomitant ions has been investigated. The elaborated method has been approved during the analysis of model solutions and the industrial sample.*

Ключевые слова: паладій(II), спектрофотометрія, 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он, азолідони

Keywords: palladium(II), spectrophotometry, 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one, azolidons

Одним із сучасних напрямків розвитку аналітичної хімії є пошук та синтез нових органічних реагентів із заданими аналітичними властивостями. Завдяки цілеспрямованому синтезу можна прищеплювати функціональні групи, які забезпечать високу реакційну здатність, та покращать хіміко-аналітичні характеристики нових методик.

Усе більшого використання в аналітичній хімії мають органічні реагенти, які містять функціональні групи з донорними атомами N, S, O. До таких реагентів можна віднести азолідони. Азолідони – це полікристали органічних сполук з NH ... X (X = S, N, O) міжмолекулярним водневим зв'язком. Ці речовини відіграють важливу роль у біології і в конструкціях димерних моделей [1-3].

Оскільки паладій проявляє високу здатність до комплексоутворення і кінетичну активність при взаємодії з реагентами, які містять різні функціонально-аналітичні групи, тому його найчастіше використовують для дослідження нових аналітичних реагентів. Розроблено чималу кількість фотометричних методик для визначення паладію, які ґрунтуються на використанні різних органічних реагентів. Фотометричні характеристики деяких із них наведено в таблиці 1. Більшість із цих методик мають ряд недоліків: α-фурилдіоксим, диметилгліоксим, β-нітрозо-α-нафтол, ксиленоловий оранжевий, родазол-ХС – використання сильнокислого середовища; визначення із тіогліколевою кислотою проходить в агресивному лужному середовищі; арсеназо III – вузькі межі лінійності; нітрозо-R-сіль – погана селективність відносно кобальту і хлорид-іонів; 4-(2'-фураліденіміно)-3-метил-5-меркапто-1,2,4-тіазол – недостатня чутливість; у деяких випадках використання ще й органічного середовища і значна тривалість аналізу [4-9].

Похідні роданіну, які відносяться до класу азолідонів, теж використовують для фотометричного визначення благородних металів, зокрема, паладію [10-15]. Проте і вони мають ряд недоліків, а саме: визначення проводяться у дуже агресивних середовищах, що не дозволяє проводити визначення об'єктів, які містять матрицю на основі силіцію. Також ці реагенти характеризуються поганою селективністю відносно Co(II), Pb(II) (Pd:Іон=1:10), Pt(IV), Rh(III) (Pd:Іон= 1:0.025) [16].

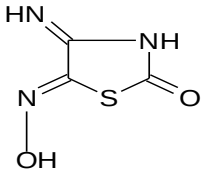
Вперше синтезований новий реагент - 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (**ГІТО**), який належить до класу азолідонів. Він є схожим за структурою до відомого реагенту роданіну, що передбачає здатність до утворення донорно-акцепторних зв'язків з іонами Pd(II) та зміну спряження у молекулі і має перспективу використання в спектрофотометричному аналізі.

 © Л.В. Лозинська, О.С. Тимошук, Т.І. Чабан

Таблиця 1. Характеристика спектрофотометричних методів визначення паладію.

Реагент	Умови визначення	Літера-тура
α-Фурилдіоксим	0.1-1.4 М HCl, екстракція хлороформом, λ=380 нм, $\varepsilon=2.2\cdot10^4$, межі лінійності 1-3 мкг/мл	[4]
Диметилгліоксим	2 М HCl або H_2SO_4, екстракція хлороформом, λ=270 нм, $\varepsilon=9\cdot10^3$, межі лінійності 25-125 мкг/мл; λ=370 нм, $\varepsilon=1.9\cdot10^3$, межі лінійності 100-800 мкг/мл	[4]
β-Нітрозо-α-нафтол	pH=1,0-2,0, екстрагент толуол або хлороформ, λ=308 нм, λ=385 нм, $\varepsilon=(2.1\text{-}2.2)\cdot10^4$, межі лінійності 1-5 мкг/мл і 0.1-10 мкг/мл	[4]
Нітрозо-R-сіль	pH=5.6, λ=510 нм, $\varepsilon=1.2\cdot10^4$, межі лінійності 1.28-4.27 мкг/мл, λ=520-560 нм, $\varepsilon=9.7\cdot10^4$, межі лінійності 0.1-2.6 мкг/мл	[4, 5]
Арсеназо III	pH=3.4-5.9, λ=630 нм, $\varepsilon=4.2\cdot10^4$, межі лінійності 1.2-3.0 мкг/мл	[4, 6]
Ксиленоловий оранжевий	1.1-1.7 М $HClO_4$, λ=518 нм, $\varepsilon=2.6\cdot10^4$, межі лінійності 0.8-3.2 мкг/мл	[4]
роданін-[5-азо-3]-5-хлор-2-оксибензол-сульфокислоти (родазол-ХС)	9 М H_3PO_4 і 0.5 М HCl, $\varepsilon=1.2\cdot10^5$, λ=530 нм, межі лінійності 0.2-1.0 мкг/мл	[7]
Тіогліколева кислота	pH=10, λ=384 нм, $\varepsilon=2.1\cdot10^4$, межі лінійності 2.4-6.4 М	[8]
4-(2'-фураліденіміно)-3-метил-5-меркапто-1,2,4-тіазол	pH=5.4, екстрагент *н*-бутанол, λ=410 нм, $\varepsilon=1.4\cdot10^3$, межі лінійності 1.7-5.0 мкг/мл	[9]

5-гідроксііміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он – це кристалічний порошок пісочного кольору погано розчинний у воді, проте добре розчинний в етанолі, метанолі, етиленгліколі, гліцерині, диметилсульфоксиді та диметилформаміді. Структурна формула ГІТО:



Реагент синтезували наступним чином: 5.8 г (0.05 моль) 4-імінотіазолідин-2-ону вносять у 10 % HCl, охолоджують до 0°С і до суспензії краплями при помішуванні і охолодженні протягом 3 год додають розчин 10.5 г натрій нітриту у 20 мл води. Суміш залишають за кімнатної температури на 12 год. Осад відфільтровують, промивають водою, ацетоном і сушать при 60°С. Вихід 5.1 г (70%). Температура плавлення – 198-200°С [17, 18].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Спектрофотометричні вимірювання проводили на спектрофотометрі S 108UV марки ULAB у кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1.0 см. Кислотність розчинів контролювали на pH-метрі марки pH-150 M (РУП "Гомельський завод вимірювальних приладів", Білорусь) з комбінованим скляним електродом. Термічну обробку здійснювали на киплячій водяній бані.

Необхідне значення кислотності середовища створювали додаванням розчинів натрій ацетату та ацетатної кислоти, або натрій гідроксиду. У роботі використовували реактиви кваліфікації х.ч. і о.с.ч.

Вихідний розчин Pd(II) готували розчиненням металічного паладію (99.999%) у суміші концентрованих кислот HNO_3 і HCl(1:3). Робочі розчини паладію(II) готували розведенням вихідного 1.0 М HCl.

Вихідний розчин 5-гідроксііміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону концентрації $8.0\cdot10^{-3}$ М готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного реактиву у чистому етанолі.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При дослідженні спектрофотометричної поведінки ГІТО було встановлено, що кислотність середовища впливає на максимум поглинання реагенту (рис. 1). В діапазоні pH=1.0-6.0 спостерігається один максимум поглинання при довжині хвилі 264 нм і плече при 310 нм, а в межах pH=7.0-12.0 утворюються два максимуми поглинання при λ=290 нм і λ=330 нм. При pH=6.0-12.0 розчини ГІТО є нестійкими у часі.

Експериментально встановлено, що іони Pd(II) утворюють комплексу сполуку з 5-гідроксііміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном. На рис. 2 представленні електронні спектри поглинання розчинів барвника і комплексної сполуки Pd(II)–ГІТО. Максимальне поглинання барвника спостерігається при 264 нм ($\varepsilon_{264}=1.6\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Комплексна сполука максимально поглинає у тій самій ділянці довжин хвиль, що і реагент, проте характеризується ще плечем в межах довжин хвиль 275-480 нм.

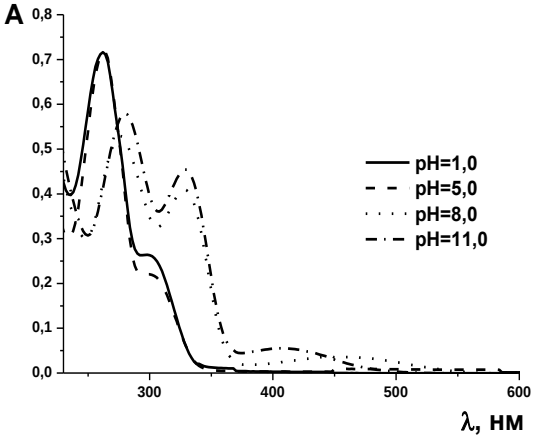


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів ГІТО при різних pH ($C_{ГІТО}$=4.0·10^{-5} М, $C_{УБС}$=0.12 М, C_{NaCl}=0.1 М, *l*=1.0 см).

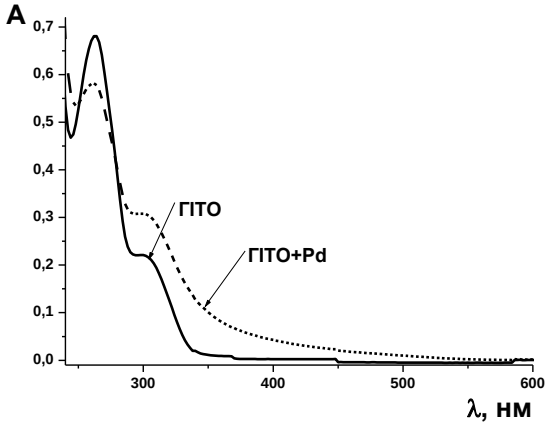


Рис. 2. Спектри поглинання ГІТО і комплексу Pd(II) з реагентом ($C_{Pd(II)}$=2.0·10^{-5} М, $C_{ГІТО}$=4.0·10^{-5} М, C_{NaCl}=0.1 М, pH=5.0, *l*=1.0 см).

Подальші дослідження взаємодії іонів Pd(II) з ГІТО проводилось при λ=350 нм ($ε_{350}$=5.9·10^3 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), де є практично відсутнє поглинання самого реагенту і максимальний приріст оптичної густини (рис. 2). Комплекс Pd(II) з ГІТО утворюється в досить широких межах pH. Максимальний вихід сполуки Pd(II)–ГІТО досягається в інтервалі pH=8.0-9.3 на фоні натрій хлориду. Але оскільки сам реагент нестійкий у цій ділянці pH, тому всі подальші дослідження проводили при pH=5.0.

Для створення постійної іонної сили в системі та підбору реакційного середовища досліджували вплив концентрації та природи деяких аніонів на взаємодію Pd(II) з ГІТО в присутності солей натрію (рис. 3). Загалом природа аніона мало впливає на фотометричні характеристики. Зменшення оптичної густини у випадку перхлорат-іонів, очевидно пов'язано із можливим частковим руйнування комплексної сполуки. Для створення постійної іонної сили розчинів, а також підтримання pH середовища використовували ацетатний буферний розчин і натрій хлорид, оскільки присутність 0.3 М CH_3COONa і 0.1 М NaCl забезпечує відтворюваність оптичної густини для комплексу Pd(II) з ГІТО.

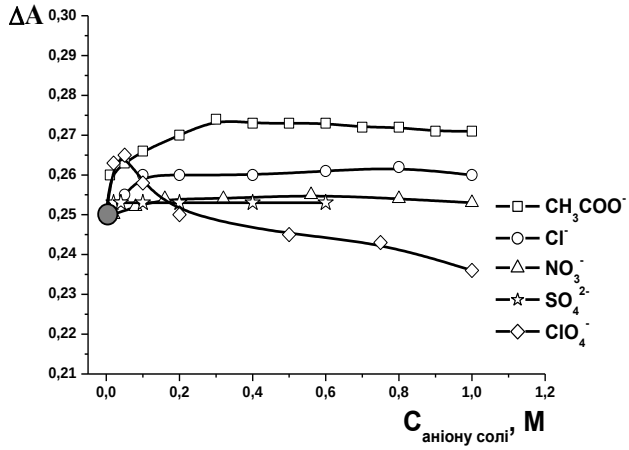


Рис.3. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу Pd(II) з ГІТО від концентрації аніонів солей натрію ($C_{Pd(II)}$=4.0·10^{-5} М, $C_{ГІТО}$=8.0·10^{-5} М, pH=5.0, *l*=1.0 см).

Процес комплексоутворення без нагрівання проходить повільніше, ніж при нагріванні. Максимальне значення оптичних густин без нагрівання досягається через 2-2.5 год, а при нагріванні після 5−10 хв кип'ятіння на водяній бані. Причина швидкого утворення комплексу Pd(II) з ГІТО при нагріванні, імовірно, пов'язана зі зменшенням кінетичної інертності вихідного комплексу $[PdCl_4]^{2-}$. Тому подальші дослідження проводили при 10 хвилинному нагріванні розчинів на киплячій водяній бані.

Також встановили склад комплексу методом ізомолярних серій і методом молярних відношень, який становить Pd(II) : ГІТО=1 : 1. Із кривої насичення визначили оптимальний надлишок реагенту (1-1.5-кратний) для досягнення максимального значення аналітичного сигналу.

Таким чином, на основі виявленого ефекту розроблена методика спектрофотометричного визначення паладію(II) за допомогою ГІТО. Метрологічні характеристики наведені в табл. 2.

Результати вивчення селективності визначення паладію(II) з ГІТО наведені у табл. 3. Заважаючий вплив сторонніх іонів перевіряли до граничного концентраційного (молярного) співвідношення Pd(II) : Іон, коли відхилення у значенні величини оптичної густини при довжині хвилі 350 нм у присутності стороннього елементу починало перевищувало 10 % від значення світлопоглинання розчину Pd(II) за відсутності домішки.

Встановлено, що утворенню комплексної сполуки Pd(II) з ГІТО не заважають великі надлишки (20-кратні і більше) іонів Ca(II), Mg(II), Ba(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Al(III), але заважають незначні кількості Rh(III), Ru(IV), Pt(IV), Ir(IV), Fe(III), Cu(II). Аніони, які досліджували не заважають у великій кількості, це свідчить про те, що їх можна використати для нівелювання заважаючого впливу іонів сторонніх металів.

Таблиця 2. Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення паладію(II) з ГІТО ($C_{ГІТО}$=8.0·10^{-5} М; C_{CH_3COONa} =0.32 М; C_{NaCl}=0.1 М; pH=5.0; *l*=1.0 см; λ=350 нм)

Лінійність градуювальної залежності, C_{Me}, мкг/мл	Рівняння градуювального графіка, C_{Me}, мкг/мл	Межа виявлення, мкг/мл	Межа визначення, мкг/мл	Коефіцієнт кореляції, R
0.6 -6.4	ΔA=0.01+0.06·C	0.2	0.7	0.998

Таблиця 3. Селективність спектрофотометричного визначення Pd(II) з ГІТО($C_{Pd(II)}$=2.0·10^{-5} М; $C_{ГІТО}$=8.0·10^{-5} М; C_{CH_3COONa} =0.32 М; C_{NaCl}=0.1 М; pH=5.0; *l*=1.0 см; λ=350 нм).

Іон	$C_{Pd(II)}$:$C_{Іону}$	Іон	$C_{Pd(II)}$:$C_{Іону}$
Ru(IV)	1 : 0.2	Ba(II)	1 : 100
Rh(III)	1 : 0.25	Al(III)	1 : 30
Pt(IV))	1 : 1	Cu(II)	1 : 0.6
Ir(IV)	1 : 1	Pb(II)	1 : 100
Ni(II)	1 : 150	Cd(II)	1 : 100
Co(II)	1 : 50	Zn(II)	1 : 200*
Fe(III)	1 : 0.5	F^-	1 : 200*
Mn(II)	1 : 200*	ЕДТА	1 : 200*
Ca(II)	1 : 200*	PO_4^{3-}	1 : 200*
Mg(II)	1 : 200*	$C_2O_4^{2-}$	1 : 200*

*Примітка. ** – вищі концентрації зазначених іонів не досліджувалися.

Таблиця 4. Спектрофотометричне визначення Pd(II) з ГІТО в модельних розчинах ($C_{ГІТО}$=8.0·10^{-5} М; C_{CH_3COONa} =0.32 М; C_{NaCl}=0.1 М; pH=5.0; *l*=1 см; λ=350 нм).

Система	C_{Pd}:$C_{Іон}$	Введено Pd(II), мкг	Знайдено Pd(II), $\bar{x} \pm \frac{S \cdot t_\alpha}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r, %
Pd-Ni-Zn-Pb	1:100:100:75	53	54.9±2.0	0.8
Pd-Ni-Co-Cd	1:100:30:50	53	52.5±1.5	1.1
Pd-Pt-Co-Zn	1:0.5:30:75	53	55.0±2.2	2.3

Використовуючи фосфат-іони можна замаскувати 20-кратний надлишок іонів Fe(III), а використовуючи ЕДТА – 30-кратний надлишок іонів Fe(III) і 40 – кратний надлишок іонів Cu(II). Можливо використовуючи ці маскуючи агенти вдасться покращити селективність розробленої методики відносно платиноїдів**.**

Розроблену методику визначення паладію(II) з ГІТО апробовано на модельних розчинах (табл. 4). Оскільки знайдений в модельних розчинах вміст паладію в межах допустимої похибки відповідав введеному, то визначення паладію в присутності ГІТО можна вважати правильним. Це дає підставу стверджувати про можливість використання цієї методики в аналітичній практиці.

Додатково методику визначення паладію за допомогою ГІТО було апробовано при аналізі резистора СП5-35Б способом градуювального графіка. Правильність результатів визначення паладію перевіряли за допомогою атомно-абсорбційного методу (λ=246.5 нм, полум'я пропан-бутан-повітря) (табл. 5).

Оскільки аналізований об'єкт містив іони Cu(II), а також можливо мізерні кількості Ag(I), Au(III), Rh(III), Fe(III), які згідно з результатами досліджень селективності розробленої методики (табл. 3) заважають у дуже малих кількостях, тому при визначенні паладію в резисторі використовували ЕДТА, який дозволяє маскувати ці катіони.

Методика визначення паладію в резисторі. Деталі резистора, які містили дорогоцінні метали помістили в термостійкий хімічний стакан об'ємом 150 мл, після цього в стакан внесли 20 мл суміші концентрованих хлоридної та нітратної кислот (3:1). Розчинення деталей в суміші кислот проводили при нагріванні на піщаній бані, накривши хімічний стакан годинниковим склом. Одержаний розчин випарили до вологих солей та перевели паладій(II) в хлоридну форму, продовжуючи нагрівання на піщаній бані в присутності 10 мл концентрованої хлоридної кислоти до припинення виділення оксидів нітрогену. Після цього вміст стакана кількісно перенесли в мірну колбу об'ємом 50 мл та довели до мітки дистильованою водою. Робочий розчин готували розведенням вихідного розчину у 10 разів 1 М хлоридною кислотою.

Для аналізу відбирали аліквоти робочого розчину досліджуваного об'єкта об'ємом 1.0 мл, у яких визначали паладій за методикою, описаною нижче. В хімічний стакан вносили аліквоту досліджуваного розчину Pd(II) в межах $6.0\cdot10^{-6}$-$6.0\cdot10^{-5}$ М у кінцевому об'ємі, 0.25 мл спиртового розчину реагенту ($C_{ГІТО}=8.0\cdot10^{-3}$ М), 1.0 мл ЕДТА ($C_{ЕДТА}=5.0\cdot10^{-4}$ М), 1.25 мл натрій хлориду ($C_{NaCl}=2.0$ М) та 2.0 мл натрій ацетату ($C_{CH_3COONa}=4.0$ М) і дистильовану воду до загального об'єму 15-20 мл та підводили pH розчину до 5.0 за допомогою концентрованої ацетатної кислоти або натрій ацетату.

Після цього розчин переносили в мірну колбу об'ємом 25.0 мл і доводили дистильованою водою до мітки. Повторно контролювали pH розчину, щоб відхилення в значенні становило не більше 0.05. Розчини нагрівали на киплячій водяній бані протягом 10 хв.

Вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину відносно розчину порівняння проводили при λ=350 нм, l=1.0 см.

Таблиця 5. Результати спектрофотометричного визначення паладію(II) в резисторі СП5-35Б (n=3, P=0.95)

Метод визначення	Вміст паладію, мг	$\frac{S\cdot t_\alpha}{\sqrt{n}}$, мг	S_r, %
ААС	23.3	1.4	2.5
СФ (з ГІТО)	24.7	0.9	1.4

Як видно з даних таблиці, одержані дані добре корелюють з результатами атомно-абсорбційного визначення Значення S_r не перевищує типових значень похибок у спектрофотометрії.

ВИСНОВКИ

Розроблено методику спектрофотометричного визначення паладію(II) з ГІТО в середовищі ацетатного буферу, яка характеризується простотою, достатньою чутливістю, експресністю. Розроблена методика дозволяє селективно визначати паладій(II) за великих надлишків нікелю, кобальту, кадмію, цинку, плюмбуму та інших супутніх металів. Методика апробована на модельних розчинах та при аналізі реального об'єкта.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lebedev R.S. Low-Frequency Vibration Spektra, Strukture, and Biological Activity of Azolidons with the NH…X (X = S, N, O) Intermolecular Hydrogen Bond. *Russ. Phys. J.* 2002, 45(8), 822-830.

2. Panchuk R.R., Chumak V.V., Fil' M.R., Havrylyuk D.Ya., Zimenkovsky B.S., Lesyk R.B., Stoika R.S. Study of molecular mechanisms of proapoptotic action of novel heterocyclic 4-thiazo-lidonederivatives. *Biopolym. Cell. 2012,* 28(2), 121-128.

3. Kaminskyy D., Zimenkovsky B., Lesyk R. Synthesis and in vitro anticancer activity of 2,4-azolidinedione-acetic acids derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* 2009, 44(9), 3627-3636.

4. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. Москва: Наука, 1972. С. 613.

5. Иванов В.М., Самарина Т.О., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса палладия(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия.* 2010, 51(2), 110-114.

6. Perez-Bustamante J.A., Burriel-Marti F. Analytical application of arsenazo III to the spectrophotometric determination of palladium: Preliminary investigation of the complex formation in the arsenazoIII-Pd(II)-H_2O system. *Anal. Chim. Acta.* 1967, 37, 62-74.

7. Басаргин Н.Н., Розовський Ю.Г. Новые органические реагенты в анализе благородних металлов. Москва: Металлургия, 1982. С. 72.

8. Mathew B., Innocent D. Spectrophotometric determination of palladium(II) using thioglycollic acid. *Asian J. Chem*. 2010, 22(10), 7551-7556.

9. Gaikwad S.H., Lokhande T.N., Anuse M.A. Extraction spectrophotometric determination of micro amounts of palladium(II) in catalysts. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 2005, 44(8), 1625-1630.

10. Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф. Фотометрические методы определения благородных металлов. *Журн. аналит. химии*. 1980, 35(9), 1818-1830.

11. Savvin S.B., Gur'eva R.F. 5-azo derivatives of rhodanine and its analogues in the analytical chemistry of the noble metals. *Talanta.* 1987, 34(1), 87-101.

12. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Дифференциально-фотометрическое определение благородных металлов с использованием высокоизбирательных органических реагентов. *Журн. аналит. химии.* 1995, 50(11), 1150-1157.

13. Tang E., Yang G., Yin J. Studies on the synthesis of 5-(p-aminobenzylidene)-rhodanine and its properties. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2003, 59(3), 651-656.

14. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Азороданины, азотиопропироданины и их аналитическое применение. *Успехи химии*. 1998, 67(3), 236-251.

15. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов. *Журн. аналит. химии*. 2002, 57(11), 1158-1175.

16. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. Москва: Едиториал УРСС, 2003. С. 592.

17. Chaban T.I., Zimenovskii B.S., Komaritsa I.D., Chaban I.G. Reaction of 4-iminothiazolidin-2-one with acetylacetone. *Russ. J. Org. Chem.* 2012, 48(2), 268-270.

18. Комарица И.Д. Исследование азолидонов и их производных. I. Получение и свойства 4-иминотиазолидона-2. *Хим. Гетероцикл. Соедин*. 1968, 3, 436-437.