

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-5-10>ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ИРИДИЯ
КИНЕТИЧЕСКИМ КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© Елена Григорьевна Хомутова*, Екатерина Александровна Левкевич

МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78;
e-mail: khomutova@mail.ru*Статья поступила 7 января 2020 г. Поступила после доработки 19 февраля 2020 г.
Принята к публикации 25 марта 2020 г.*

Впервые изучено каталитическое действие иридия на реакцию окисления водорастворимого порфирина — 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина (ТСФП) — периодатом натрия. Разработана методика определения микросодержаний иридия по его каталитическому действию на данную реакцию в проточно-инжекционной системе. Нижняя граница определяемых концентраций иридия составляет $0,2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл ($P = 0,95$), что ниже, чем для описанных в литературе методик. Найден оптимальные условия анализа: pH 3, концентрации реагентов в потоках заданной гидравлической схемы смешения — $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ТСФП и 0,15 моль/л NaIO_4 , комнатная температура проведения индикаторной реакции. При оптимальных условиях получили линейную градуировочную характеристику в интервале концентраций иридия $(0,2 - 2,0) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Исследовали влияние сопутствующих иридию в промышленных и природных материалах элементов: его определению не мешают мольные избытки платиновых и цветных металлов: 20-кратный — Rh (III); 15-кратный — Pt (IV) и Fe (II); 20-кратный — Ni (II). Правильность результатов подтверждена методом «введено – найдено» при анализе модельных растворов, содержащих иридий. S_r результатов определения иридия в условиях повторяемости ($n = 3$; $P = 0,95$) не превышает 0,04. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что основными преимуществами предлагаемой методики определения иридия являются проведение реакции при комнатной температуре с более простым аппаратным оформлением и меньшее значение нижней границы определяемых содержаний иридия.

Ключевые слова: кинетические методы анализа; проточно-инжекционный анализ; платиновые металлы; иридий; водорастворимый порфирин.

DETERMINATION OF THE IRIIDIUM MICRO-CONCENTRATIONS
USING A KINETIC CATALYTIC METHOD

© Elena G. Khomutova*, Ekaterina A. Levkevich

MIREA — Russian Technological University, 78, Vernadskogo prosp., Moscow, 119454, Russia; e-mail: khomutova@mail.ru

Received January 7, 2020. Revised February 19, 2020. Accepted March 25, 2020.

The catalytic effect of iridium on the oxidation of water-soluble porphyrin — 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphin (TSPP) with sodium periodate is studied for the first time. A method for determination of the iridium micro-content by the catalytic effect of iridium on the oxidation of water-soluble porphyrin 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphin with sodium periodate in a flow-injection system is developed. The lower limit of the determined iridium concentrations is 0.2×10^{-5} $\mu\text{g/ml}$ ($P = 0.95$), which is lower than that for the methods described in the literature. Optimal conditions for determination have been specified: pH 3; concentration of the reagents in the flows of a given hydraulic mixing scheme 0.5×10^{-5} M TSPP and 0.15 M NaIO_4 ; room temperature for the indicator reaction. A linear calibration characteristic was obtained under chosen optimal conditions in the range of iridium concentrations $(0.2 - 2.0) \times 10^{-5}$ $\mu\text{g/ml}$. The effect of the elements accompanying iridium in industrial and natural materials was studied. Molar excesses of platinum and non-ferrous metals do not interfere with iridium determination: 20-fold Rh (III); 15-fold Pt (IV) and Fe (II); and 20-fold molar excess of Ni (II). Correctness of the results is confirmed by spike recovery tests on model iridium-containing solutions. S_r of the results of iridium determination under selected conditions at $n = 3$, $P = 0.95$ on model solutions is no more than 0.04. A comparison of the obtained results with literature data showed that the main advantages of the

proposed method for iridium determination are room temperature of the reaction, more simple hardware design and lower limit of the iridium determination.

Keywords: kinetic methods of analysis; flow-injection analysis; platinum metals; iridium; water-soluble porphyrine.

Введение

Наибольшей значимостью среди многообразных сфер применения иридия обладает каталитическое действие металла и комплексов на его основе. Соединения иридия ускоряют как неорганические, так и органические реакции: гидрирование, галогенирование, ароматизация и т.д. [1]. Потребность в иридии ощутимо увеличилась с развитием нанотехнологий: например, наноиридиевые катализаторы и мембраны используют при изготовлении хемосенсоров для обнаружения ряда веществ [2], в очистке хвостовых газов, они способствуют развитию источников экологичной энергии [3].

Интерес представляет применение кинетических каталитических методов для определения микроконцентраций металлов платиновой группы в природных и технологических объектах. Наиболее важными характеристиками таких методов являются низкий предел обнаружения, простота аппаратуры, что делает их доступными даже для низкобюджетных лабораторий.

Известно три режима осуществления кинетических реакций: стационарный, непрерывный проточный (НПА) и проточно-инжекционный (ПИА). Автоматизация с использованием различных типов поточных методов имеет большой потенциал для развития новых методов анализа на основе кинетических каталитических методов или улучшения уже известных [4, 5]. Основным достоинством ПИА, привлекающим внимание химиков-аналитиков, является высокая производительность [6].

Ранее предложено определять микроконцентрации иридия в непрерывно-проточных системах по реакциям окисления ртути (I) церием (IV) [4] с нижней границей определяемых концентраций $5,00 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл и пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл. Недостатком этого способа является то, что реакцию катализируют только сульфатные растворы иридия, для получения которых требуется длительная обработка проб, а также недостаточно низкий предел обнаружения.

Определение иридия каталитическим методом по реакции взаимодействия сульфарсазена с перйодат-ионами с пределом обнаружения $2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл в сложных объектах в проточно-инжекционной системе описано в работах [7, 8].

Методика с 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфинтетрасульфокислотой [9] имеет низкий

предел обнаружения — 0,02 мкг/мл, но положенная в основу определения реакция протекает при нагревании и основана на использовании сложной экспериментальной схемы, состоящей из проточно-инжекционного анализатора, УФ-видимого спектрофотометра и микроволновой муфельной печи.

В работе [10] представлена методика определения иридия (IV) кинетическим спектрофлуориметрическим методом по реакции взаимодействия перйодата калия с *n*-нитробензоилгидразоном салицилового ангидрида в среде вода-этанол при температуре 55 °С. Это требует сложной системы поддержания повышенной температуры.

Возможно определение микроколичеств иридия (III) методом каталитически-адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [11]. Метод основан на поверхностном накоплении комплекса иридий (III)-бромид цетилтриметиламмония на стеклографитовом электроде с последующим каталитическим восстановлением адсорбированного комплекса в присутствии бромата. Предел определения составляет порядка 2 – 3 мкг/мл. Недостатками данной методики являются отсутствие автоматизации и длительное проведение определения.

Авторы работы [12] изучили каталитическое действие иридия (IV) на похожую реакцию окисления медного комплекса порфирина (Cu-ТСФП) перйодатом натрия в проточно-инжекционной системе, совмещенной с высокотемпературным (до 150 °С) гидротермальным реактором. Была разработана методика определения следовых количеств иридия (IV) с пределом обнаружения $5,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л ($\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл) и изучено мешающее влияние других платиновых металлов (определению иридия с помощью разработанной методики не мешает осмий). Недостатком методики является необходимость точного поддержания температуры растворов и реакционной смеси на заданном уровне (100 ± 1 °С или 150 ± 1 °С), так как скорость реакции зависит от температуры, а значит, нужна специальная аппаратура.

Реакции с иридием при комнатной температуре исследовали в работах [14 – 16]. Авторы работы [14] изучали некаталитическое определение иридия (IV) по реакциям его взаимодействия с 3-гидроксо-2-метил-1-фенил-4-пиридоном и 3-гидроксо-2-метил-1-(4-толил)-4-пиридоном флуориметрическим методом. Данная методика поз-

воляет определять иридий в диапазоне концентраций 0,1 – 7,6 мкг/мл, при этом определению не мешают 300-кратный избыток родия (III) и 10-кратный избыток платины (IV).

В работах [15, 16] иридий (III) определяют спектрофотометрическим методом без нагревания. В методике [15] иридий определяют при pH 6,5 в диапазоне концентраций 1,0 – 7,0 мкг/л, а в работе [16] представлена реакция иридия с о-метилфенилтиомочевинной в кислой среде ($S_r = 0,54$).

Предложено каталитическое определение иридия (IV) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты перйодатом калия: $C_{\min} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл [17].

В настоящей работе исследовали каталитическое действие иридия на реакцию окисления 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина (ТСФП) перйодатом натрия в системе проточно-инжекционного анализа (ПИА), которое не было изучено ранее. Цель работы — разработка методики определения микроконцентраций иридия по его каталитическому действию на индикаторную реакцию окисления водорастворимого порфирина перйодатом натрия при комнатной температуре с низким пределом обнаружения.

Предлагаемая в настоящей статье методика определения иридия обладает рядом преимуществ по сравнению с методиками, представленными выше: проведение реакции при комнатной температуре, более простое аппаратное оформление и достижение меньшего значения нижней границы определяемых содержаний иридия [13].

Экспериментальная часть

Использовали перйодат натрия NaIO_4 (хч), 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфин, гексахлороиридат (III) калия $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, борную (хч), ортофосфорную (осч), соляную (хч) и уксусную (хч) кислоты, гидроксид натрия (хч) и дистиллированную воду.

Исходные 10^{-3} М растворы иридия готовили растворением точной навески гексахлороиридата (III) калия в 2 М HCl . Полученный раствор использовали для приготовления рабочих растворов $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ путем разбавления буферным раствором до рабочей кислотности pH 3.

0,15 М раствор перйодата натрия готовили путем полного растворения точной навески NaIO_4 в дистиллированной воде. Исходный 10^{-4} М раствор 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина готовили растворением в дистиллированной воде точной навески ТСФП, рабочие растворы — разбавлением исходного буферным раствором. Универсальную буферную

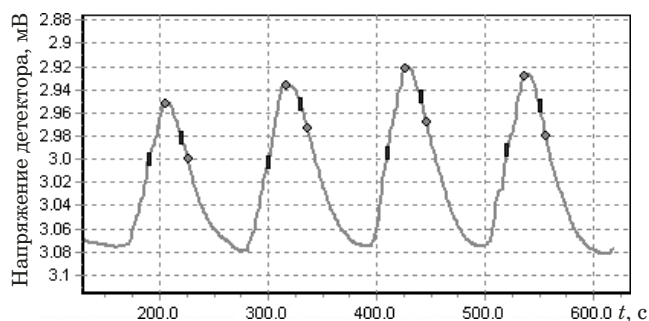


Рис. 1. Кинетическая кривая для определения иридия по реакции окисления $0,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТСФП 0,15 М раствором NaIO_4 ($c(\text{K}_3[\text{IrCl}_6]) = 10^{-4}$ моль/л, pH = 3)

Fig. 1. Kinetic curve for catalytic determination of iridium in the reaction of 0.5×10^{-5} M TSPP with 0.15 M NaIO_4 (10^{-4} M $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, pH 3 buffer solution)

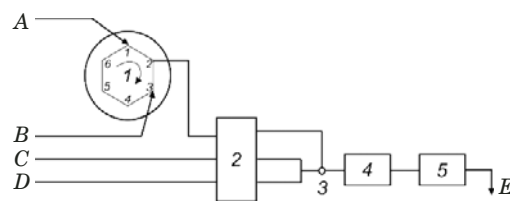


Рис. 2. Гидравлическая схема смешения потоков индикаторной реакции для определения иридия в проточно-инжекционном анализаторе (1 — кран-переключатель; 2 — перистальтический насос; 3 — смеситель потоков; 4 — камера, в которой происходит окончательное смешение растворов; 5 — фотометрическая ячейка; потоки: A — pH 3; B — 10^{-4} М $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$; C — $0,5 \cdot 10^{-5}$ М ТСФП, D — 0,15 М NaIO_4 ; E — слив)

Fig. 2. The hydraulic schematic for mixing flows of the indicator reaction for iridium determination in a flow-injection analyzer (1 — switch tap; 2 — peristaltic pump; 3 — flow mixer; 4 — mixing chamber; 5 — photometric cell; flows: A — pH 3; B — 10^{-4} M $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$, C — 0.5×10^{-5} M TSPP, D — 0.15 M NaIO_4 ; E — dump)

смесь готовили из фосфорной, уксусной и борной кислот с доведением до метки дистиллированной водой и добавлением гидроксида натрия для получения необходимого значения pH.

При исследовании мешающего влияния сопутствующих компонентов использовали соединения: PtCl_4 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$.

Реакцию проводили в проточно-инжекционном анализаторе «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором со светодиодом с длиной волны $\lambda = 505$ нм.

Спектр поглощения раствора ТСФП регистрировали с использованием спектрофотометра Helios Alpha с пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,5$ %. Точные навески взвешивали на аналитических весах AND GR-200 с точностью $\pm 0,1$ мг. Значение pH буферной смеси

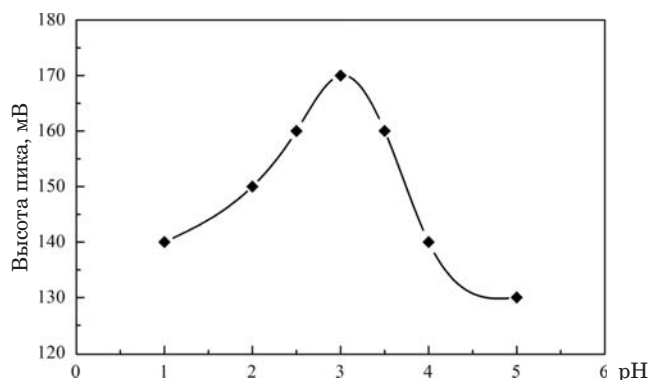


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала иридия от pH при окислении $0,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТСФП $0,15$ М раствором NaIO_4 ($c(\text{K}_3[\text{IrCl}_6]) = 10^{-4}$ моль/л)

Fig. 3. The dependence of iridium analytical signal on pH value upon oxidation of $0,5 \cdot 10^{-5}$ M TSPP by $0,15$ M NaIO_4 ($c(\text{K}_3[\text{IrCl}_6]) = 10^{-4}$ M)

контролировали pH-метром Hanna серии pH-213 с точностью $\pm 0,002$.

Обсуждение результатов

Исследуемую индикаторную реакцию проводили без сегментации, в движущемся потоке реагентов. В сформированную реакционную смесь попеременно инжектировали фоновый раствор (буферный) и раствор пробы. Каталитическая реакция начинается после того, как потоки объединяются и растворы пробы и реагентов смешиваются. Катализатор изменяет значение оптической плотности потока: на ее зависимости от времени появляются пики, высота пика является аналитическим сигналом (рис. 1), пропорциональным содержанию катализатора — иридия.

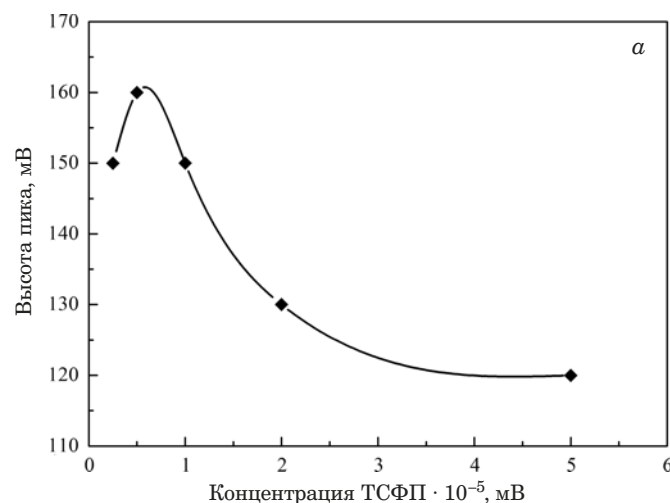


Схема движения потоков в анализаторе представлена на рис. 2. «Глубина» протекания некаталитической и каталитической реакций зависит от времени доставки растворов от узла смешения реагентов до регистрирующего устройства и задается длиной пути потоков. Экспериментальным путем установили, что длина трубок и спиралей должна быть такой, чтобы время пребывания реакционной смеси в системе от начала смешения потоков реагентов индикаторной реакции до смесительной спирали составляло 1 мин, а от ввода катализатора до регистрации сигнала — 5 мин. Это обеспечивает достаточную «глубину» протекания индикаторной реакции до момента регистрации сигнала.

Для нахождения оптимальных условий проведения реакции, т.е. обеспечивающих получение стабильного аналитического сигнала, высокую чувствительность и экономное использование реагентов, выбирали рабочую длину волны и исследовали влияние pH фонового раствора и концентрации реагентов.

Максимум поглощения $4 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТСФП при pH 3 по сравнению с дистиллированной водой наблюдали на длине волны 505 нм. Исходя из этого выбрали фотометрический датчик с диапазоном длин волн 460 – 520 нм.

Исследовали форму и высоту пика в зависимости от состава фонового раствора. При применении буферного раствора в качестве фона пики высокие и ровные, а при использовании дистиллированной воды становятся неровными, их амплитуда уменьшается. Изучили влияние значения pH буферного раствора, выбранного в качестве фона, на аналитический сигнал: из получен-

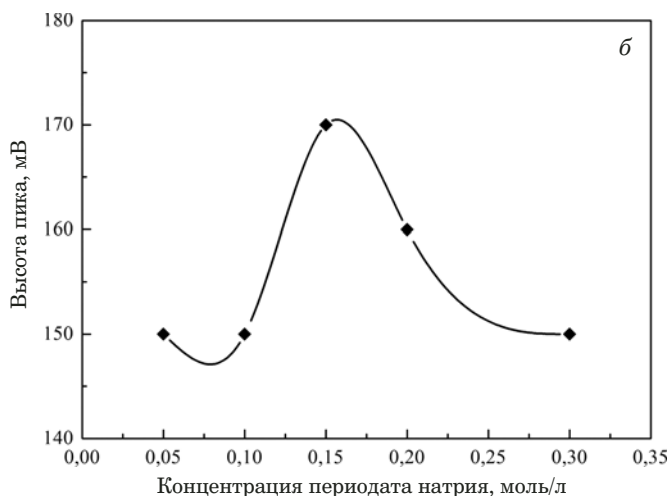


Рис. 4. Зависимости аналитического сигнала иридия от концентрации реагентов: а — ТСФП при $c(\text{NaIO}_4) = 0,2$ моль/л; б — NaIO_4 при $c(\text{ТСФП}) = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (pH = 3; $c(\text{K}_3[\text{IrCl}_6]) = 10^{-4}$ моль/л)

Fig. 4. The dependence of iridium analytical signal on the reagent concentration: а — TSPP at $0,2$ M NaIO_4 ; б — NaIO_4 at $0,5 \cdot 10^{-5}$ M TSPP (pH = 3, 10^{-4} M $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$)

Таблица 1. Допустимые избытки сопутствующих элементов при определении иридия**Table 1.** Permissible excesses of accompanying elements upon iridium determination

Элемент	Допустимый мольный избыток
Rh (III)	20
Pt (IV)	15
Fe (II)	15
Ni (II)	20
Cu (II)	25

ной зависимости определили оптимальное значение pH = 3 (рис. 3).

Для нахождения оптимальных концентраций реагентов исследовали их влияние на высоту пика (рис. 4, 5): получили значения $0,5 \cdot 10^{-5}$ и $0,15$ моль/л для 5,10,15,20-тетракис(4-сульфonatoфенил)порфина и периода натрия соответственно.

При найденных оптимальных условиях получили линейную градуировочную характеристику в интервале концентраций иридия $(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$ мкг/мл.

Исследовали влияние на определение иридия сопутствующих в промышленных и природных материалах элементов: допустимые мольные избытки платиновых и цветных металлов, не мешающие определению, приведены в табл. 1.

Правильность результатов определения иридия в модельных растворах подтвердили методом «введено – найдено» (табл. 2).

Значение нижней границы определяемых концентраций иридия по предлагаемой методике составило $0,2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл.

Относительное стандартное отклонение S_r результатов определения иридия в условиях повторяемости при анализе модельных растворов не превышает 0,04.

Заключение

Таким образом, разработана методика определения микроконцентраций иридия кинетическим каталитическим методом в проточно-инжекционной системе по реакции окисления водорастворимого порфирина периодатом натрия. Значение нижней границы определяемых концентраций иридия составило $0,2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл ($P = 0,95$). Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций иридия от $0,2 \cdot 10^{-5}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Значение относительного стандартного отклонения результатов определения иридия в модельных растворах составило 0,04.

Таблица 2. Результаты определения иридия (мкг/мл) методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 2.** The results of iridium determination ($\mu\text{g/mL}$) by the method of spiked samples ($n = 3$; $P = 0.95$)

Введено иридия	Найдено иридия
$0,2 \cdot 10^{-5}$	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
$0,5 \cdot 10^{-5}$	$(0,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$(1,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali I., AlGhamdi K., Al-Wadaani F. T. Advances in iridium nano catalyst preparation, characterization and applications / J. Mol. Liq. 2019. Vol. 280. P. 274 – 284. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.050.
2. Ma D., Wong S., Kang T., et al. Iridium(III)-based chemosensors for the detection of metal ions / Methods. 2019. Vol. 168. P. 3 – 17. DOI: 10.1016/j.jmeth.2019.02.013.
3. Cui M., Chen Y., Xie Q., et al. Synthesis, properties and applications of noble metal iridium Nanomaterials / Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 387. P. 450 – 462. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.12.008.
4. Luque de Castro M. D. Flow Analysis. Flow Injection Analysis: Instrumentation / Encyclopedia of Analytical Science (3rd ed.). — Oxford: Academic Press, 2019. P. 204 – 212. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00150-5.
5. Henriquez C., Maya F., Phansi P., et al. Automatic flow kinetic-catalytic methods / Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 85. P. 33 – 45. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.009.
6. Золотов Ю. А. Проблемы аналитической химии. Т. 17. Проточный химический анализ. — М.: Наука, 2014. — 427 с.
7. Хомутова Е. Г., Рысев А. П., Романовская Л. Е. и др. Исследование состояния и каталитической активности соединений иридия в реакции окисления ртути (I) церием (IV) / Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 10. С. 1023 – 1026.
8. Хомутова Е. Г., Останина О. И. Определение иридия в сложных объектах каталитическим методом в проточной системе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 3 – 6.
9. Chen X., Xu H., Dong L., et al. Application of artificial neural networks in multivariable optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of iridium (III) / Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 373. P. 883 – 888. DOI: 10.1007/s00216-002-1369-9.
10. Tang B., Han F., Zhang G. Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amounts of iridium / Talanta. 2002. Vol. 56. N 4. P. 603 – 611. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00630-0.
11. Locatelli C. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to fresh- and sea-water / Talanta. 2011. Vol. 85. P. 546 – 550. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.029.
12. Kawamura K., Ikoma K., Igarashi S., et al. Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: Application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin / Talanta. 2011. Vol. 84. P. 1318 – 1322. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.038.
13. Пат. RU 2685414 C1, МПК G01 N 31/10. Каталитический метод определения иридия / Хомутова Е. Г., Левкевич Е. А., Румянцев В. Д. Заявл. 18.12.2018; опубл. 18.04.2019.
14. Druskovic V., Vojkovic V., Miko S. Spectrofluorimetric determination of iridium (IV) traces using 4-pyridone derivatives / Talanta. 2004. Vol. 62. P. 489 – 495. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.08.031.
15. Amin A. S., Zaafarany I. A. Spectrophotometric determination of iridium after complexation and membrane filtration / Anal. Chem. Res. 2015. Vol. 3. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.10.001.

16. **Kuchekar S. R., Pulate S. D., Shelar Y. S., et al.** Spectrophotometric study of interaction of O-methylphenyl thiourea with iridium (III) and development of a precise determination method from hydrochloric acid media / *Indian J. Chem. Technol.* 2014. Vol. 21. P. 120 – 126.
 17. **Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П.** Дифференциальное каталитическое определение иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты / *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 3. С. 305 – 308.
- ## REFERENCES
1. **Ali I., AlGhamdi K., Al-Wadaani F. T.** Advances in iridium nano catalyst preparation, characterization and applications / *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 280. P. 274 – 284. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.050.
 2. **Ma D., Wong S., Kang T., et al.** Iridium (III)-based chemosensors for the detection of metal ions / *Methods.* 2019. Vol. 168. P. 3 – 17. DOI: 10.1016/j.ymeth.2019.02.013.
 3. **Cui M., Chen Y., Xie Q., et al.** Synthesis, properties and applications of noble metal iridium Nanomaterials / *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 387. P. 450 – 462. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.12.008.
 4. **Luque de Castro M. D.** Flow Analysis. Flow Injection Analysis: Instrumentation / *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed.). — Oxford: Academic Press, 2019. P. 204 – 212. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00150-5.
 5. **Henriquez C., Maya F., Phansi P., et al.** Automatic flow kinetic-catalytic methods / *Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 85. P. 33 – 45. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.009.
 6. **Zolotov Yu. A.** Problems of Analytical Chemistry. V. 17. Flow chemical analysis. — Moscow: Nauka, 2014. — 427 p. [in Russian].
 7. **Khomutova E. G., Rysev A. P., Romanovskaya L. E., et al.** State and catalytic activity of iridium compounds in the reaction of mercury(I) oxidation by cerium(IV) / *Zh. Anal. Khim.* 1995. Vol. 50. N 12. P. 1271 – 1274 [in Russian].
 8. **Khomutova E. G., Ostanina O. I.** Determination of iridium in complex objects by the catalytic method in a flow system / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].
 9. **Chen X., Xu H., Dong L., et al.** Application of artificial neural networks in multivariable optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of iridium (III) / *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol. 373. P. 883 – 888. DOI: 10.1007/s00216-002-1369-9.
 10. **Tang B., Han F., Zhang G.** Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amounts of iridium / *Talanta.* 2002. Vol. 56. N 4. P. 603 – 611. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00630-0.
 11. **Locatelli C.** Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to fresh- and sea-water / *Talanta.* 2011. Vol. 85. P. 546 – 550. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.029.
 12. **Kawamura K., Ikoma K., Igarashi S., et al.** Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: Application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin / *Talanta.* 2011. Vol. 84. P. 1318 – 1322. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.038.
 13. RF Pat. RU 2685414 C1. Cathalitic method for determination of iridium / Khomutova E. G., Levkevich E. A., Rumyantseva V. D. Publ. April 18, 2019.
 14. **Druskovic V., Vojkovic V., Miko S.** Spectrofluorimetric determination of iridium (IV) traces using 4-pyridone derivatives / *Talanta.* 2004. Vol. 62. P. 489 – 495. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.08.031.
 15. **Amin A. S., Zaafarany I. A.** Spectrophotometric determination of iridium after complexation and membrane filtration / *Anal. Chem. Res.* 2015. Vol. 3. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.10.001.
 16. **Kuchekar S. R., Pulate S. D., Shelar Y. S., et al.** Spectrophotometric study of interaction of O-methylphenyl thiourea with iridium (III) and development of a precise determination method from hydrochloric acid media / *Indian J. Chem. Technol.* 2014. Vol. 21. P. 120 – 126.
 17. **Kapustina E. V., Burmistrova N. A., Mushtakova S. P.** Differential catalytic determination of iridium (IV) and rhodium (III) based on the oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulfonic acids / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. N 3. P. 284 – 288. DOI: 10.1134/S1061934806030166.