

УДК 543.1+543.421+546.96

Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
С. І. Корольчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фотометричні методи визначення Рутенію

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій ВНУ ім. Лесі Українки

Наведено фотометричні методи визначення Рутенію в різних ступенях окиснення. Показано можливість взаємодії Рутенію з неорганічними та органічними реагентами.

Ключові слова: метали платинової групи, Рутеній, фотометричні методи.

Кормош Ж. А., Корольчук С. І. Фотометрические методы определения Рутения. Наводятся фотометрические методы определения Рутения в разных степенях окисления. Показываются возможные взаимодействия Рутения с неорганическими и органическими реагентами.

Ключевые слова: металлы платиновой группы, Рутений, фотометрические методы.

Kormosh Zh. O., Korolchuk S. I. Photometric Determination of Ruthenium. An photometric methods of determination of ruthenium in different degrees of oxidation. Shown possible to determine ruthenium with inorganic and organic reagents.

Key words: platinum metals, Ruthenium, photometric methods.

Постановка наукової проблеми та її значення. Метали платинової групи містяться в природних та промислових об'єктах у досить малих кількостях. В основному для визначення досліджуваних компонентів потрібно проводити їх відокремлення від основної матриці. Тому правильний вибір методів визначень платинових металів повинен забезпечувати високу відтворюваність, правильність, надійність, пробопідготовку та експресність досліджень. Узагальнення методів аналізу благородних металів сприятиме доцільності використання того чи іншого методу аналізу.

Серед методів визначення металів платинової групи, які найбільш часто використовують, спектрофотометричні й люмінесцентні методи аналізу [5; 11; 28; 42]. Для підвищення чутливості їх поєднують із різними методами розділення, концентрування, сорбції, екстракції, що дає змогу забезпечити визначення металів платинової групи у межах 10^{-9} – 10^{-7} %.

Існування великої кількості високочутливих органічних та неорганічних реагентів дає змогу проводити визначення благородних металів оптичними методами.

Незважаючи на широке використання фізичних і фізико-хімічних методів аналізу для визначення платинових металів, оптичні методи аналізу й надалі залишаються одними із найпоширеніших. Вони мають низку переваг перед іншими методами аналізу: достатня чутливість і точність; висока селективність; хороша відтворюваність результатів; експресність і простота експериментальних досліджень; низька собівартість аналізу; можливість використання нових високочутливих органічних реагентів.

Мета дослідження – проаналізувати можливість визначення Рутенію фотометричними методами; провести коротку характеристику основних параметрів при визначенні металу платинової групи; вказати на переваги та недоліки під час фотометричного визначення Рутенію з різними реагентами.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження. Сульфурвмісні сполуки, зокрема тіосечовина та її похідні, є одними з найпоширеніших органічних реагентів як для визначення Осмію, так і для визначення Рутенію. В [28] описано утворення комплексу рутенію (III) в солянокислому та водно-етанольному середовищі з фенілтіосечовиною синього кольору, що поглинається при $\lambda_{\max} = 680$ нм, а молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $3900 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. У цій системі утворюється три комплекси $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S})\text{Cl}_4^-]$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}_3]$ та $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_3\text{Cl}_2^+]$. У водно-етанольному середовищі фотометричний метод дає змогу визначити 6–80 мкг/л Ru, екстракційно-фотометричний метод – 0,5–6 мкг/мл Рутенію.

Інші похідні тіосечивини також успішно використовуються на практиці для визначення Рутенію. Так, N-феніл-N' – ацетилтіосечивина в кислому середовищі утворює сполуку голубого кольору з $\epsilon = 4,7 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [49]. Автори [1; 27] також наводять дані про використання похідних тіосечивини для визначення Рутенію. Визначення Ru (III) з похідним тіосечивини у хлоридних розчинах описано в [45] при підвищеній температурі. Максимальне вилучення досліджуваної сполуки спостерігається при використанні хлороформу; $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$, молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $2180 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Лінійність калібрувального графіка лежить у межах $(0,17-5,2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Для визначення Рутенію заважають сполуки: Mo (VI), Cu (II), Pb (II), Bi (III), Tl (I), In (III), Te (IV), Cd (II), V (V), Hg (II), Ag (I), Co (II), NO_2^- .

У дослідженнях [34–36] показано закономірності сорбційного виділення Ru (III), Ru (IV) із хлоридних та нітритних розчинів силікагелями, що хімічно модифіковані похідними тіосечивини. Залежно від природи сорбенту (привитої на поверхні меркаптопропільної групи) утворюються комплекси складу $[\text{RuLCl}_5]^{2-}$, $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, де L – меркаптогрупа. Недоліками таких методів є потреба у відповідності сорбентів для проведення експерименту, тривалість дослідження й потреба в підвищенні температури для більш повної сорбції, а також введення стану (II) хлориду як основного компонента для забезпечення повної сорбції.

У визначенні платинових металів найчастіше використовують хлоридні комплекси, проте авторам [12] вдалося застосувати бромоккомплекси складу $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{Br}_9]$, $\text{K}_3[\text{RuBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ у воді або розведеної кислоти в реакції з тіосечивиною, при цьому утворюється комплекс Ru:Thio у співвідношенні 1:10. Чутливість цих комплексів є досить малою. Для $\text{K}_3[\text{RuBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon = 2050$) рівновага тут досягається через 45 хв, а для $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{Br}_9]$ ($\epsilon = 2060$) рівновага встановлюється через 18 год. Слід також зауважити, що при $C_{\text{Ru}} \geq 10^{-3} \text{ моль/л}$ у сильноокислому хлоридному середовищі випадає осад $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{Thio}$. Отож, використання цього методу дослідження можливе лише у розведених розчинах Рутенію.

В усіх описаних випадках визначенню Рутенію заважає Осмій, оскільки також дає відповідні аналітичні сигнали з похідними тіосечивини.

Серед сульфурвмісних органічних реагентів для визначення Рутенію використовують дитіокарбоніві кислоти та їхні похідні. Утворення іонних асоціатів етилендіамінтетраацетату рутенію (III) з бензол-, 2-метоксибензол, 4-метоксибензолдітіокарбонівими кислотами можливе при $\text{pH} = 3-7$. Цей метод недостатньо чутливий, проте шляхом екстракції можна визначити Рутеній у присутності Паладію. Лінійний інтервал концентрацій становить для Рутенію 0,5–15,5 мкг/л, а для Паладію 0,1–0,45 мкг/мл [25].

Аквахлоридний комплекс $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ успішно можна екстрагувати сульфоксидами нафтового походження [13]. У праці [15] вивчено комплексоутворення у процесі екстракції хлорокомплексів рутенію $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, $[\text{RuCOCl}_5]^{2-}$, $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ оксидом три-n-октиламіну різної концентрації в чотирьохлористому карбоні. Проведення екстракції дипропілсульфідом, що характеризується доброю вибірковістю і доступністю, описано у дослідженні [38]. В результаті взаємодії рутенію (IV) з унітолом (2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію) утворюється унітолхлоридний комплекс Рутенію, в присутності SnCl_2 екстрагується різними органічними розчинниками. Даний метод має погану відтворюваність, а час утворення комплексу з унітолом становить 5–15 хвилин при кип'ятінні в залежності від умов [22].

Всі вищезгадані методи дають змогу провести визначення Рутенію в нижчих ступенях окиснення: (II), (III), (IV), проте практично відсутні методи визначення Ru (VI).

Авторами [1] досліджено комплексоутворення й екстракцію Ru (VI) з N'-бензолсульфоніл-N''''-n-амінобензоїлбензамідразоном при $\text{pH} = 0,5-1,5$ і в 1 M HCl при співвідношенні реагуючих компонентів 1:1. Дана реакція проходить дуже швидко, але має досить низьку чутливість ($\epsilon = 6,37 \cdot 10^3$).

Важливим завданням у визначенні платинових металів є їх відокремлення від інших елементів. Цю проблему вирішували й автори роботи [6], які усували заважаючий вплив іонів Алюмінію, що потрапляли у розчин солей Рутенію при сплавленні проби з плавильною сумішшю в корундовому тиглі. При $\text{pH} 11,5-11,8$ альберон (хромазурол S) утворює комплексну сполуку з Рутенієм у присутності Алюмінію у співвідношенні 1:1, (але при $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$, а молярний коефіцієнт світлопоглинання становив лише 14 000). Визначенню Рутенію заважають Be, Cd, Cu, Ni, Zr, Fe (III), Hf, In, Sc, Th, Ti, U (VI), рідкоземельні елементи.

Спектрофотометричне визначення Рутенію в присутності Лантану й Галію проводять із 8-оксидноліном екстракцією розплавленим нафталіном. Кількісне визначення Ru проводять при рН 4,0–6,5. Закон Бера виконується у діапазоні 2,3–80,5 мкг Рутенію ($\epsilon = 1,15 \cdot 10^4$), 1,5–40,0 мкг La ($\epsilon = 1,70 \cdot 10^4$), 4,0–98,5 мкг Ga ($\epsilon = 6,9 \cdot 10^3$). Але розроблений метод визначення Рутенію є тривалим [37].

Доцільно розглянути методи визначення Рутенію в присутності благородних металів, що досліджено у працях [5; 11; 31; 41; 43].

У дослідженні [31] описано взаємодію Rh (III), Ir (III) з α -бензилмонооксимом у присутності карбонат-іону. Утворення цих комплексів є довготривалим, а нагрівання до температури 95–98 °С прискорює процес. Рівновага для Ru (III) встановлюється за 1 годину й без нагрівання. Це й покладено в основу методу. Інтервал визначуваних концентрацій становить: Ru – 0,5–7,6 мкг/мл, Rh – 0,3–4,1 мкг/мл, Ir – 0,7–13,0 мкг/мл.

Спорідненість властивостей Осмію та Рутенію завжди підвищує інтерес до цих металів і спонукає до розробки нових методів визначення.

Досліджено взаємодію Pd (II), Rh (III), Pt (II, IV), Ir (IV) і Ru (IV) з ЕДТА [41]. Утворення комплексонатів платинових металів відбувається при відповідному значенні рН, а підвищення температури приводить до більш кількісного комплексоутворення. У [3; 10; 25] підтверджено утворення комплексу Рутенію з етилендіамінотетраацетатною кислотою на відміну від Осмію. Цей факт може бути покладений в основу визначення Рутенію у присутності Осмію.

Проведено спектрофотометричне роздільне визначення Осмію й Рутенію при двох довжинах хвиль за допомогою 2-(5-бром-2-піридазо)-5-діетиламінофенолу. Для Рутенію межа визначень при $\lambda_{\max} = 620$ нм складає 0,01 мкг/мл, для Осмію – 0,05 мкг/мл при $\lambda_{\max} = 600$ нм [11].

У дослідженнях [18; 48] описано одночасне визначення Осмію та Рутенію з їх тетраоксидів з використанням похідної спектрофотометрії другого та третього порядку. Визначення платинових металів у [41] підпорядковується закону Бера для Рутенію до 32 мг/мл, а для Осмію – 40 мг/мл. Значення $\epsilon = 4,8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda_{\max} = 480$ нм для RuCl_6^{2-} і $\epsilon = 8,4 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda_{\max} = 334,8$ нм для OsCl_6^{2-} , досягаються завдяки кількісному переходу RuO_4 та у хлоридні комплекси [43].

Спектрофотометричне визначення Ru проводять у вигляді RuO_4^{2-} , RuO_2 , а Os – у вигляді OsO_4^{2-} . Завдяки власному забарвленню в 2М НСІ рутенат-іон поглинає при 465 нм зі значенням $\epsilon = 1740$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Закон Бера справедливий до 50 мг/мл. А RuO_2 окиснюють до шестивалентного стану й тоді реєструють спектр поглинання, який ідентичний спектру поглинання рутенат-іону. Для осмат-іонів у кислому середовищі при 340 нм фіксують молярний коефіцієнт світлопоглинання рівний 2745 л·моль⁻¹·см⁻¹; закон Бера справедливий до 80 мг/мл. Запропонований метод одночасного визначення Осмію й Рутенію не має високої чутливості, а інші метали платинової групи будуть заважати, якщо їх концентрація буде більшою, ніж Рутенію [47].

Ці ж автори пропонують визначення OsO_4 і RuO_4 у сильноокислому середовищі. При кімнатній температурі RuO_4 в 6–10 М НСІ переходить у хлоридну форму $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, що має наступні характеристики $\lambda_{\max} = 480$ нм, $\epsilon = 8,4 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, лінійність калібрувального графіка – 0,07–20 мг/мл. Осмію у цих умовах не переходить у хлоридний комплекс $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, досягти цього можна лише тривалим нагріванням до $t = 90$ °С протягом 1 години. Спектрофотометричне визначення проводять при 334,8 нм, $\epsilon = 8,4 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Цим способом можна провести визначення Pd, Rh, Pt, Ir, Au [40].

Хелатний комплекс жовтого кольору утворює Ru (III) з 3-гідрокси-2-метил-1-феніл-4-піридином в інтервалі рН 5,5–8,5 або 3-гідрокси-2-метил-1-(4-толіл)-4-піридином при рН 6–8,5; комплекси екстрагуються органічним розчинником – дихлорметаном. Закон Бера виконується в інтервалі визначуваних концентрацій 0,1–20 мг/см³ Рутенію. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при довжині хвилі 393 нм сягає значення $1,35 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, а при 367 нм – $1,29 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Розроблений метод дозволяє проводити екстракційно-фотометричне визначення Рутенію в присутності Родію та Паладію [40].

Ще С. І. Гінзбург зі співробітниками [2] описав простий спосіб визначення Рутенію з роданід-іоном у вигляді комплексу Ru (III) синього кольору. Багато дослідників вважають, що існує декілька аніонних комплексів Рутенію: $\text{Ru}(\text{SCN})_4^-$, $\text{Ru}(\text{SCN})_5^{2-}$, $\text{Ru}(\text{SCN})_6^{3-}$, $\text{Ru}(\text{SCN})_2^+$, RuSCN^{2-} . При використанні тіоціанатів Осмію не заважає, оскільки максимум поглинання лежить в іншій області спектра, ніж для Рутенію.

Запропоновано екстракційно-фотометричний метод визначення Ru (III) у вигляді роданідних комплексів з ди(2-етилгексил)аміном. Утворення синього комплексу відбувається при $C_{SCN} = 0,15-0,75$ моль/л і $0,05-0,1$ моль/л розчину ди(2-етилгексил)аміну в дихлоретані. У таких умовах вилучаються два комплекси: $Ru(SCN)_4^-$ та $Ru(SCN)_5^{2-}$. Молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $2,04 \cdot 10^4$; закон Бера виконується в межах $0,5-4$ мкг/мл Ru (III) [4].

Вилучення роданідного комплексу рутенію (III) ізопропіловим спиртом відбувається при $pH = 2$ і $C_{SCN} = 0,4$ моль/л. Межа визначення складає $0,07$ мкг/см³. У дослідженні розглядається питання про відділення Рутенію від інших металів. У вивчених умовах не заважають Pt (II), Sc (III), Ce (III), Zr (IV), Hf (IV), Rh (III) [39].

У сильноокислому середовищі $0,6-2$ М HCl утворюється комплексна сполука Ru (II) з 1,10-фенантроліном і роданід-іоном, яка вилучається органічними розчинниками. Такий метод є довготривалим, тому що утворення бажаного комплексу можливе лише під час нагрівання $t = 90-100$ °C протягом 25 хв. При $\lambda_{max} = 490$ нм, $\epsilon = 8,0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Таким методом можна визначити Рутеній у присутності інших платинових металів [41].

Для визначення платинових металів запропоновано кверцетин та його похідні. У дослідженні [46] наведено визначення Os (VIII), Os (IV) в $0,05$ М HCl із кверцетином. А в праці [51] визначали Рутеній ($RuOHCl_5^{2-}$) і Золото ($AuCl_4$) із кверцетином та його похідним кверцетин-5'-сульфо кислотою. Визначення Ru (IV) проводять при кімнатній температурі в кислому середовищі, закон Бера справедливий до 30 мкг/мл, $\epsilon_{291} = 5,0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. При визначенні Ауруму з тими ж реагентами реакція в аналогічних умовах проходить дуже повільно. Досягти максимального значення аналітичного сигналу можна зі збільшенням температури до 50 °C. Максимум світлопоглинання комплексу спостерігається у короткохвильовій області при $\lambda_{max} = 291$ нм, $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹, закон Бера виконується до 12 мкг/мл Au.

У працях [7; 33] запропоновано метод визначення Рутенію з барвником трифенілметанового ряду – ксиленовим оранжевим (КО). КО утворює комплексну сполуку червоного кольору з Ru (IV) у співвідношенні Me : R = 1 : 1 при $pH = 6,0$. Молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $3,23 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda_{max} = 575$ нм. Визначенню Ru (IV) заважають Al (III), V (IV), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zr (IV), Fe (III), Hf (IV), Zn(II), Co (II), Pb (II), платинові метали, крім Os (IV): Ru (IV) у співвідношенні 1:50.

Ці ж автори показали й можливість визначення Ru (II) з КО. В інтервалі $pH = 2,55,0$ утворюється комплекс Ru_2KO з $\epsilon = 2,88 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda_{max} = 583$ нм. Забарвлена сполука утворюється протягом 150 хвилин при кімнатній температурі, а при нагріванні на водяній бані до 100 °C час утворення комплексу скорочується до 90 хвилин. При визначенні Ru (IV) з КО чутливість є низькою, а з Ru (II) чутливість збільшується, проте збільшується і час проведення експерименту, що не робить цю методику експресною [50].

Методику визначення рутенію (IV) з трифенілметановим барвником – хромазуолом S наведено в [8; 16], а з еріохромціаніном R при $pH = 11,50-11,80$ у роботі [33].

Основні барвники похідні 2-[2-(4-дістиламінофеніл)-вініл] -1,3,3 – триметил – 3Н-індолю вперше запропоновано авторами у дослідженнях [15; 17-21; 26; 48] для визначення рутенію (VI). Встановлено, що в результаті окисно-відновної взаємодії під час визначення рутенію (VI) у кислому середовищі з йодид-іонами, що відновлюються до молекулярного йоду в присутності галогенід-іонів (Br⁻, I⁻) і катіонами основних поліметинових барвників утворюються стійкі іонні асоціати складу $[[I_2Br^-] \cdot R^+]$ та $[[I_2I^-] \cdot R^+]$, що добре екстрагуються органічними розчинниками. Доведено, що окисно-відновне екстракційно-спектрофотометричне визначення рутенію (VI) можна проводити в присутності осмію (VI).

Пропоновані методики дають змогу провести визначення рутенію (VI) у присутності лужних металів, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, SCN⁻ – іонів, 50-кратних кількостях йодид, цитрат-, тартат-іонів, 2500-кратних кількостях Al (III), Zn (II), Cr (III), Ni (II), Co (II), Mn (II), 200-кратних кількостях Cd (II), Te (IV), 40-кратних кількостях Pb (II), Cu (II), 10-кратних кількостях Bi (III). Особливо слід зазначити можливість визначення Ru (VI) на фоні 200-кратних надлишків Ru (III), Заважають визначенню метали, що з йодид-іонами утворюють нерозчинну сполуку, ванадат-, перенат-, хлорат іони.

У праці [16] описано використання основного карбоціанінового барвника для екстракційно-фотометричного визначення рутенію (III) й осмію (IV) з однієї аліквоти. Вивчено та оптимізовано умови

визначення осмію та рутенію. Встановлено, що введення у водну фазу невеликої кількості водорозчинних органічних розчинників приводить до покращення екстракції.

Визначення Ru (III, IV) можливе при використанні і азороданінів та їх похідних у широкому інтервалі концентрацій мінеральних кислот та їх сумішами [9; 29; 30]. Але у всіх випадках комплексоутворення проходить дуже повільно, а щоб збільшити швидкість реакції потрібно реакційну суміш нагрівати до температури 70 °С. Чутливість методу коливається у межах $(1,4-2,6) \cdot 10^4$, залежно від форм комплексів і середовища.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Проведено узагальнювальну характеристику визначення Рутенію фотометричними методами. Показано можливість визначення Рутенію у різних ступенях окиснення та в присутності інших металів платинової групи. Наведено фотометричні методи визначення Рутенію з органічними та неорганічними реагентами й барвниками різної природи.

Список використаної література

1. Автократова Т. Д. Аналитическая химия рутения / Т. Д. Автократова. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 264 с.
2. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.]. – М. : Наука, 1972. – 613 с.
3. Бабайцева Т. В. Экстракция комплексных соединений рутения с 1,10-фенантролином и роданид-ионом / Т. В. Бабайцева, В. И. Фадеева // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 2. – С. 518–521.
4. Бакырджиева В. К. Экстракция тиоцианатных комплексов рутения ди(2-этилгексил)амином и ее аналитическое применение / В. К. Бакырджиева, Н. А. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 5. – С. 899–905.
5. Басова Е. М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования платиновых металлов с ЭДТА / Е. М. Басова, Л. Г. Бондарева, В. М. Иванов // Научн. вестн. Моск. ун-та. Сер. : Химия. – 1991. – Т. 32, № 5. – С. 491–496.
6. Врублевская Т. Я. Альберон-новый реагент для фотометрического определения рутения (IV) в присутствии алюминия / Т. Я. Врублевская, О. И. Соловей // Зав. лаб. Диагностика матер. – 2002. – Т. 68, № 6. – С. 14–15.
7. Врублевська Т. Застосування ксиленового оранжевого для фотометричного визначення рутенію (IV) / Т. Врублевська, О. Соловей, О. Воляник // Наук. вісн. Львів. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2003. – № 43. – С. 126–129.
8. Врублевська Т. Спектрофотометричне дослідження комплексів рутенію (IV) з хромазуролом S / Т. Врублевська, Я. Голас, О. Соловей // Наук. вісн. Львів. ун-ту. Сер. 2 : Хімія. – 2001. – № 40. – С. 152–154.
9. Гурьева Р. Ф. Определение больших количеств благородных металлов с сульфохлорофенолазороданином / Р. Ф. Гурьева, С. Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, № 3. – С. 476–481.
10. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.
11. Иванов В. М. Аналитические аспекты комплексообразование рутения (IV) и осмия (IV) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом / В. М. Иванов, В. Н. Фигуровская, И. Чжао Чжун // Науч. вестн. Моск. ун-та. Сер. : Химия. – 1995. – Т. 36, № 3. – С. 240–245.
12. Исследование взаимодействия бромосоединений рутения (III) с тиомочевинной в растворах / О. В. Рудницкая, Н. Н. Комозин, В. Н. Пичкою, И. В. Мирошниченко // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 140–143.
13. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения (III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами / Н. Г. Афзалетдинова, Л. М. Рямова, Ю. И. Муринов, Р. В. Кунакова // Журн. неорган. химии. – 2007 – Т. 52, № 5. – С. 872–877.
14. Комплексообразование в процессе экстракции хлорокомплексов рутения оксидом три-*n*-октиламина / Т. М. Буслаева, И. В. Малынов, Н. А. Котенева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 8. – С. 1978–1983.
15. Кормош Ж. О. Визначення рутенію (VI) екстракційно-фотометричним методом / Ж. О. Кормош, С. І. Корольчук // Современные направления теорет. и прикладных исслед. 2008 : сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. (Одесса, 15–25 марта 2008 г.). – Одесса, 2008. – С. 5–6.
16. Кормош Ж. О. Екстракційно-фотометричне визначення осмію та рутенію з використанням основних барвників / Ж. О. Кормош, С. І. Корольчук, Я. Р. Базель // Аналітичний контроль якості та безпеки продукції промислового виробництва і продовольчої сировини. Питання підготовки фахівців для випробувальних лабораторій : наук. конф. : тези доп. з сесії наук. ради з проблем «Аналітична хімія» (Одеса, 22–26 трав. 2006 р.). – Одеса : [б. в.], 2006. – С. 44.

17. Кормош Ж. А. 5-НИДЭАС – новый реагент для спектрофотометричного определения Рутения (VI) / Ж. А. Кормош, С. И. Корольчук, Я. Р. Базель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 2. – С. 86–89.
18. Кормош Ж. О. Нові реагенти для редокс екстракційно-фотометричного визначення Осмію та Рутенію / Ж. О. Кормош, С. І. Корольчук, Я. Р. Базель // VIII Укр. конф. з аналіт. хімії з міжнар. участю присвячена 100-річчю від дня народження члена-кореспондента НАН України В. А. Назаренка : тези доп. сесії наук. ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Одеса, 8–12 верес. 2008 р.). – Одеса : [б. в.], 2008. – С. 111.
19. Кормош Ж. О. Пат. u200807411, МПК⁵¹ G 01 N 33/15. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення Рутенію (VI) / Ж. О. Кормош, С. І. Корольчук ; заявник Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки. – № 36505 ; заявл. 29.05.2008 ; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20.
20. Кормош Ж. О. Ред-окс фотометричне визначення Рутенію (VI) / Ж. О. Кормош, С. І. Корольчук // *Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties RNAOPM-2008.* – Lutsk ; Shatsk Lakes, 2008. – 01–05 june. – P.134–135.
21. Кормош Ж. О. Спектрофотометрическое определение форм Os (IV,VI,VIII) и Ru (VI) с использованием основных красителей / Ж. О. Кормош, С. И. Корольчук, Я. Р. Базель // *Республик. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участием : тез. докл. (Минск, 14–15 мая 2010 г.).* – М. : [б. и.], 2010. – С. 120.
22. Лазарева В. И. Спектрофотометрическое определение рутения с унитиолом / В. И. Лазарева, А. И. Лазарев // *Зав. лаб. Диагностика матер.* – 1985. – Т. 51, № 12. – С. 1–5.
23. Лосев В. Н. Сорбционно-фотометрическое определение рутения с использованием кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевинны / В. Н. Лосев, М. П. Бахтина, А. К. Трофимчук // *Изв. высш. уч. завед. Химия и хим. технология.* – 2006. – Т. 49, № 2. – С. 33–37.
24. Лосев В. Н. Сорбция рутения на кремнезёмах, химически модифицированных производными тиомочевинны. / В. Н. Лосев, М. П. Бахтина, П. Н. Комозин // *Журн. неорган. химии.* – 1999. – Т. 44, № 11. – С. 1935–1939.
25. Межарауп Г. П. Использование реакции этилендиаминтетраацетата рутения (III) с дитиокарбонowymi кислотами для раздельного спектрофотометрического определения рутения и палладия / Г. П. Межарауп, И. С. Куницкая, Э. Ю. Янсон // *Журн. аналит. химии.* – 1986. – Т. 41, № 1. – С. 99–103.
26. Наукові основи створення нових аналітичних систем для визначення форм деяких неорганічних та органічних речовин за допомогою сенсорів та молекулярних спектральних методів / Ж. О. Кормош, Я. Р. Базель, Т. І. Савчук та ін. // *Річна сесія Наук. Ради НАНУ з проблем «Аналітична хімія» : тези доп. сесії Наук. Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (селище Гурзуф (Кримська АР), 16–20 трав. 2011 р.).* – Гурзуф : [б. в.], 2011. – С. 37.
27. Пилипенко А. Т. Экстракционно-фотометрическое определение рутения с применением фенол и дифенилтиомочевинны / А. Т. Пилипенко, И. П. Середа, З. А. Семчинская // *Укр. хим. журн.* – 1974. – Т. 40, № 10. – С. 1179–1181.
28. Пилипенко А. Т. 2-меркаптобесимидазол (фенилтиомочевина) как реагент для рутения / А. Т. Пилипенко, И. П. Середа, Е. П. Семенов // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – Т. 25, № 10. – С. 1958–1964.
29. Реакции сульфатных, хлоридных и фосфатных комплексных соединений рутения (III) и (IV) с сульфохлорфенолазораданином и их аналитическое использование / С. Б. Саввин, Р. Ф. Гурьева, Л. М. Трутнева, Н. Н. Чалисова [и др.] // *Журн. аналит. химии.* – 1982. – Т. 37, № 6. – С. 654–661.
30. Реакционноспособная форма рутения в реакциях с азороданинами / Р. Ф. Гурьева, Л. М. Трутнева, С. Б. Саввин, Н. Н. Чалисова // *Журн. аналит. химии.* – 1984. – Т. 39, № 9. – С. 1653–1657.
31. Савостина В. М. Экстракционно-спектрофотометрическое определения рутения (III), родия (III) и иридия (III) по реакции с α -бензилмонооксимом в присутствии карбонат-иона / В. М. Савостина, О. А. Шпигун, Т. В. Чебрикова // *Журн. аналит. химии.* – 1982. – Т. 37, № 2. – С. 285–288.
32. Соловей О. И. Аналитические аспекты спектрофотометрического исследования комплексов рутения (IV) с ксиленоловым оранжевым / О. Соловей, Я. Голас, Т. Врублевская // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2003. – № 2. – С. 9–12.
33. Соловей О. І. Еріохромціанін R – новий реагент для визначення рутенію / О. І. Соловей, Т. Я. Врублевська // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. : Хімія.* – 2001. – № 6. – С. 81–82.
34. Сорбционное извлечение рутения и осмия из хлоридных и нитритных сред кремнезёмом, химически модифицированным дитиокарбаматными группами / В. Н. Лосев, Г. В. Волкова, Н. В. Мазняк [и др.] // *Науч. вестн. Красноярск. гос. ун-та хим. технологии. Сер. : Химия.* – 2006. – № 2. – С. 4–7.
35. Сорбция осмия и рутения в различных степенях окисления кремнезёмом, химически модифицированными N-(2,6-диметил-4-метил-трифенилфосфонийхлорид)-N''-пропилтиомочевинными группами /

- В. Н. Лосев, М. П. Бахтина, Ю. В. Кудрина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 779–785.
36. Сорбция рутения (III) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В. Н. Лосев, Ю. В. Кудрина, А. К. Трофимчук, П. Н. Комозин // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 55, № 4. – С. 640–644.
37. Спектрофотометрическое определение рутения, лантана и галлия после экстракции 8-оксихинолиноватом расплавленным нафталином / Б. К. Пури, Р. К. Бансал, А. Васей, С. Л. Сети // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 4. – С. 662–666.
38. Физико-химическое изучение состава комплексов Pt, Rh, Ir, Ru при экстракции дипропилсульфидом / В. В. Патрушев, Л. П. Булганина, Н. Г. Максимов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 1580–1584.
39. Шевчук И. А. Извлечение и концентрирование разнорядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами / И. А. Шевчук, Т. Н. Симонина, Е. С. Гонтьарь // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 9. – С. 29–33.
40. A redox determination of Os(VIII) with a standard solution of a ferrous salt in alkaline mannitol or triethanolamine media / N. A. Chughtai, D. N. Sharma, J. Doležal, J. Zýka // Microchim. Acta. – 1976. – Vol. 65, № 2–3. – P. 141–145.
41. Balcerzak M. Determination of ruthenium and osmium in each other's presence in chloride solutions by direct and third-order derivative spectrophotometry / M. Balcerzak, E. Świecicka // Talanta. – 1996. – Vol. 43, № 3. – P. 471–478.
42. Balcerzak M. Extraction preconcentration of platinum and ruthenium using high molecular weight amines prior to simultaneous determination by derivative spectrophotometry / M. Balcerzak, E. Wyrzykowska // Analis. – 1999. – Vol. 27. – С. 829–834.
43. Balcerzak M. Rapid simultaneous determination of ruthenium and osmium in aqueous solutions of their tetroxides by second order derivative spectrophotometry / M. Balcerzak, E. Świecicka // Analytica Chim. Acta. – 1997. – Vol. 349, №. 1–3. – P. 53–57.
44. Druskovic V. Extraction of Ruthenium and its separation from Rhodium and Palladium with 4-Pyridone derivatives / V. Druskovic, V. Vojkovic, T. Antonic // Croat. Chem. Acta. – 2005. – Vol. 78, № 4. – P. 617–626.
45. Extraction-spectrophotometric determination of Ruthenium (III) with *o,o'*-Diethyl Dithiophosphate / Kenjiro Hayashi, Yoshiaki Sasaki, Shoji Tagashira et al. // Analytical Sciences. – 1987. – Vol. 3, № 1. – P. 55–57.
46. Kosiorek-Rupińska A. Speciation Analysis of Osmium (VIII) and Osmium (IV) by UV-VIS Spectrophotometry Using Quercetin as the Reagent / A. Kosiorek-Rupińska, E. Świecicka-Füchsel, M. Balcerzak // Analytical Letters. – 2006. – Vol. 39 – № 3. – P. 589–602.
47. Marczenko Z. Spectrophotometric determination of ruthenium and osmium / Z. Marczenko, M. Balcerzak, S. Kus // Talanta. – 1980. – Vol. 27, № 12. – P. 1087–1089.
48. New reagent for indirect spectrophotometric red-ox determination of ruthenium (VI) / Zh. Kormosh, S. Korolchuk, Y. Bazel, J. Balog // Centenáriumi Vegyész konferencia : 51 Magyar spektrokémiai vándorgyűlés, június 30 – július 2 2008: program és előadásösszefoglalók. – Nyíregyháza, 2008. – O. 133.
49. Shome S. C. N-Phenyl-N'-acetylthiourea – a specific reagent for photometric determination of ruthenium / S. C. Shome, P. K. Haldar // Talanta. – 1982. – Vol. 29, № 11. – P. 937–938.
50. Solovey-Vandersteen O. UV-Visible and spectroscopic studies of Ruthenium (II) – xylenol orange complex / O. Solovey-Vandersteen, T. Vrublevska, Heinrich Lang // Acta Chim. Slov. – 2004. – Vol. 51. – P. 95–106.
51. Spectrophotometric studies of the interaction of noble metals with quercetin and quercetin-5'-sulfonic acid / M. Balcerzak, M. Kopacz, A. Kosiorek et al. // Analytical Sciens. – 2004. – Vol. 20. – P. 1333–1337.

Статтю подано до редколегії
20.10.2011 р.