Вольтамперометричне визначення родію(III) з використанням саліцилового жовтого

П.В. Ридчук, О.С Тимошук

Кафедра аналітичної хімії, хімічний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com

Надійшла: 18 червня 2010 р./ Затверджена до друку: 12 січня 2011 р.

Розроблені методики вольтамперометричного визначення родію(III) за допомогою азобарвника саліцилового жовтого в середовищі ацетатного (pH 4,0) та аміачного (pH 8,5) буферних розчинів при постійній іонній силі розчину μ=0,32 М. Інтервал визначуваних концентрацій Rh(III) в середовищі ацетатного та аміачного буферних розчинів становить відповідно $1,5\cdot10^{-6}$–$1,0\cdot10^{-5}$ М та $1,0\cdot10^{-7}$–$4,0\cdot10^{-6}$ М. Досліджено селективність визначення родію(III) з саліциловим жовтим стосовно іонів різних металів, в тому числі, платинових. Розроблені методики апробовані на модельних розчинах та при аналізі промислового об'єкта.

P.V. Rydchuk, O.S. Tymoshuk. Voltammetric determination of rhodium(III) using salicylic yellow – *The methods of voltammetric determination of rhodium(III) by means of azo dye salicylic yellow in the media of acetate (pH 4.0) and ammoniac (pH 8.5) buffer solutions at constant ionic force of solution μ=0.32 M have been elaborated. The range of the determined concentrations of Rh(III) in the media of acetate and ammoniac buffer solutions is $1.5\cdot10^{-6}$–$1.0\cdot10^{-5}$ M and $1.0\cdot10^{-7}$–$4.0\cdot10^{-6}$ M correspondingly. The selectivity of Rh(III) determination with salicylic yellow relative to different metals ions, including platinum group elements, has been investigated. The elaborated methods have been approved during the analysis of model solutions and the industrial sample.*

Ключові слова*: родій(III), вольтамперометричне визначення, саліциловий жовтий.*

Keywords*: rhodium(III), voltammetric determination, salicylic yellow.*

Впродовж останнього десятиліття суттєво зросла потреба промисловості в застосуванні платиноїдів і родію зокрема. Завдяки розширенню застосування родію в точному приладобудуванні та радіотехніці залишається актуальним завдання надійного та точного контролю його вмісту у промислових об'єктах різного характеру.

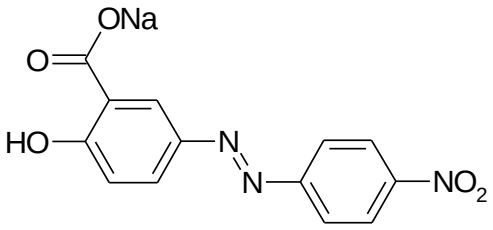
Найчастіше засобами розв'язання цього завдання є методи атомної спектроскопії, гідну конкуренцію яким складають вольтамперометрія та спектрофотометрія. Проте одночасно з найкращими метрологічними характеристиками методи атомної спектроскопії відзначаються і найбільшою вартістю аналізу, чим поступаються вольтамперометрії та спектрофотометрії. Однією з основних проблем, яка виникає при спектрофотометричному визначенні родію, є невисока селективність методик.

Згідно літературних даних, переважна більшість методик визначення родію, що базуються на одержанні аналітичного сигналу від його комплексних сполук з різними класами органічних реагентів, володіє низькою селективністю [2, 8, 9, 11]. В той час як методики, що базуються на утворенні чи підсиленні каталітичних струмів виділення водню (КСВ), є значно селективнішими [6-9]. Це пов'язано з природою КСВ, які виникають внаслідок зменшення перенапруги виділення водню на ртутному електроді в процесі відновлення іонів платинових металів в присутності органічних реагентів різної природи і є пропорційними до концентрації платиноїдів, що дає змогу вольтамперометричним методам конкурувати за чутливістю визначення ($C_н$~10^{-6} – 10^{-11} М, а в окремих випадках нижче) не лише з іншими фізико-хімічними, а й з найсучаснішими фізичними методами. Ці методики характеризуються хорошою вибірковістю, оскільки основний заважаючий вплив в цих методиках проявляють лише метали, здатні до утворення КСВ (платиноїди та деякі перехідні) [1-5]. Крім того, для багатьох розроблених методик можливе одночасне визначення кількох платиноїдів у сумісній присутності [5-7].

Широке застосування азобарвників в аналітичній хімії платинових металів відоме вже впродовж тривалого періоду [8-9]. Проте у зв'язку з великими перспективами в розробках нових та вдосконаленні відомих методик цей напрям розвитку залишається актуальним [10-12], а останнім часом азобарвники використовуються і для вольтамперометричного визначення платиноїдів (зокрема за КСВ) [13-16].

З цих причин та зважаючи на поширеність в хімічних лабораторіях нами був вибраний саліциловий жовтий (алізариновий жовтий ЖЖ, натрієва

сіль 3´-нітро-4-гідроксиазобензол-3-карбонової кислоти):



Саліциловий жовтий представляє собою жовтий аморфний порошок, малорозчинний у воді та етанолі (розчинність ~ 0,1%). В аналітичній практиці цей азобарвник застосовується як кислотно-основний індикатор [18].

Об'єкти та методи дослідження

Для приготування всіх водних розчинів використовували дистильовану воду. Вихідний стандартний розчин Rh(III) ($[RhCl_6]^{3-}$) готували спіканням точної наважки металічного родію з окиснювальною сумішшю $NaNO_3$ + NaOH ("ч.д.а.") з подальшим розчиненням отриманого плаву в 3 М HCl ("ч.д.а.") [19]. Форму існування Rh(III) в одержаному розчині встановлювали спектрофотометрично: порівнянням електронних спектрів поглинання одержаного розчину родію(III) зі спектрами, описаними в літературі [20-22]. У зв'язку з можливими втратами родію при спіканні з окиснювальною сумішшю його розчини додатково стандартизували за методикою Сирокомського та Прошенкової [23].

Згідно з результатів стандартизації, концентрація родію(III) в розчині, одержаному після розчинення плаву в 3 М хлоридній кислоті, складала $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ М. Робочі розчини готували поетапним розведенням аліквоти вихідного розчину в 1 М хлоридній кислоті.

Розчини саліцилового жовтого з концентрацією $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М готували розчиненням точної наважки реактиву кваліфікації "ч.д.а." у 80% етанолі, оскільки з рекомендованих розчинників (дистильована вода або 80% водний розчин етанолу) [18] лише у водно-спиртовому розчині відбувалось кількісне розчинення потрібної точної наважки цього азобарвника. Всі реактиви, що використовувались в роботі для приготування буферних розчинів та дослідження селективності методики, були кваліфікації "ч.д.а."

Кислотність середовища контролювали pH-метром pH-150 М (РУП "Гомельський завод измерительных приборов", Білорусь) за допомогою комбінованого скляного електрода. Вольтамперометричні дослідження проводили в триелектродній ячейці (індикаторний електрод − ртутний крапаючий, електрод порівняння − насичений каломелевий, допоміжний електрод − платиновий) на осцилографічному полярографі ЦЛА-03 та комп'ютеризованій полярографічній установці з лінійною розгорткою потенціалу.

Результати досліджень та їх обговорення

При дослідженні вольтамперометричної поведінки саліцилового жовтого (ЖЖ) нами встановлено, що його електрохімічне перетворення супроводжується появою на полярограмі двох катодних та одного анодного піків (рис. 1(а)), потенціали яких зі зміною кислотності середовища зміщуються в катодну область з кутовими коефіцієнтами ~60 мВ/pH, що вказує на участь іонів гідрогену в електрохімічному перетворенні.

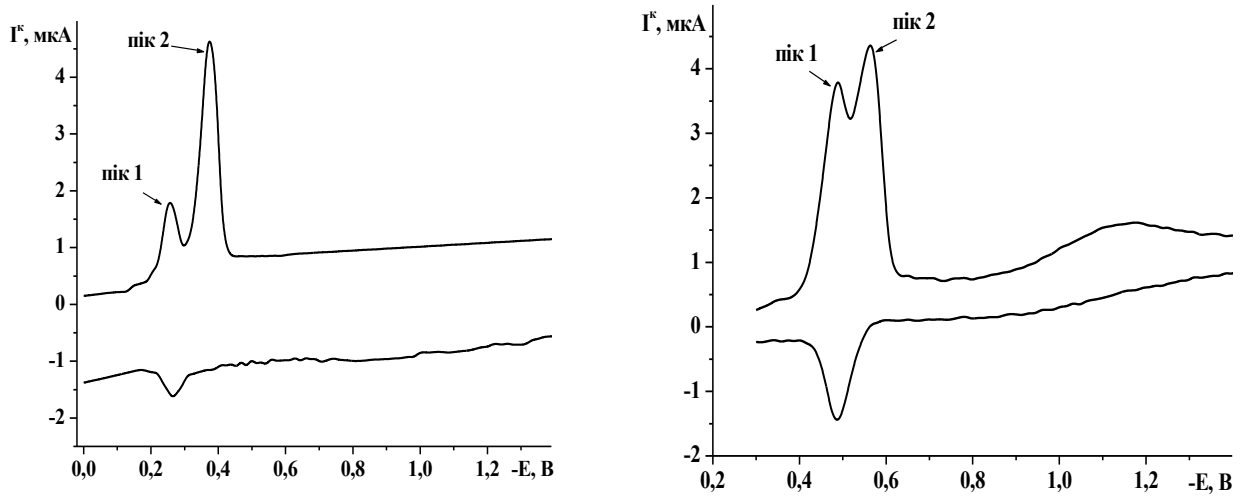
Дослідивши вольтамперні характеристики катодних піків та їх залежність від кислотності середовища, ми визначили, що вони відповідають відомому двостадійному відновленню азогрупи органічного реагента [24]. В присутності іонів родію(III) в середовищі ацетатного буферного розчину (pH 3,5-6,0) спостерігається зростання обох катодних піків азогрупи (рис. 1(б)).

Дослідження концентраційного впливу показали, що прямопропорційно до концентрації іонів Rh(III) відбувається зростання лише піку 1, в той час як величина другого катодного піку практично не змінюється.

Таким чином, на основі виявленого ефекту нами розроблена методика вольтамперометричного визначення родію(III) за зростанням піку 1 при оптимальному pH розчину 4,0 [17].

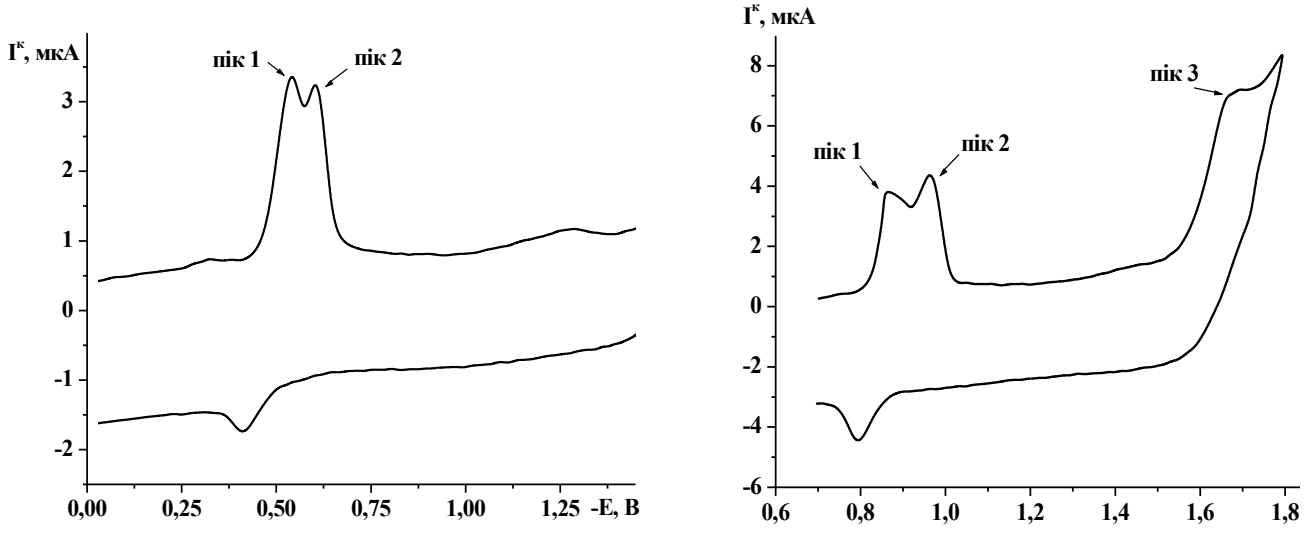
В свою чергу, за присутності саліцилового жовтого в розчинах родію(III) в середовищі аміачного буферного розчину (pH 6,5-10,0) відбувається зростання піку каталітичних струмів виділення водню (КСВ), спричинених відновленням аміачних комплексів Rh(III) до Rh(0) на ртутній краплі (рис. 2,пік 3) [8, 9, 18]. Даний ефект був також використаний нами для розробки методики вольтамперометричного визначення іонів Rh(III). Ефект підсилення катодного струму спостерігається при pH 6,5 і більше. Величина піку зростає в межах pH 6,5 - 7,5 і далі залишається постійним до pH 9,5. Тому як оптимальне pH нами обрано значення середини плато (pH 8,5) [17]. Варто зазначити, що запропоновані нами методики володіють хорошою відтворюваністю, а легкість виконання визначення та доступність допоміжних реактивів надають їм додаткових переваг у практичному застосуванні. Методики характеризуються доволі високою чутливістю визначення,їх метрологічні характеристики представлені в табл. 1.

© П.В. Ридчук, О.С Тимошук



а б

Рис. 1 Вольтамперограми розчинів саліцилового жовтого в середовищі ацетатного буферу при pH 4,0: а – розчин азобарвника; б – розчин азобарвника в присутності Rh(III) ($C_{Rh(III)}$=4,0·10^{-6} М, $C_{жж}$=4,8·10^{-5} М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с).



а б

Рис. 2 Вольтамперограми розчинів саліцилового жовтого в середовищі аміачного буферу при pH 8,5: а – розчин азобарвника; б – розчин азобарвника в присутності Rh(III) ($C_{Rh(III)}$=4,0·10^{-6} М, $C_{жж}$=4,8·10^{-5} М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с).

Таблиця 1. Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення родію(III) з використанням саліцилового жовтого.

Характеристика визначення	Межі лінійної залежності $I_п^к$, мкА від $C_{Rh(III)}$, М	Рівняння градуйованого графіка	Коефіцієнт кореляції R	$C_н$, М
Зростання струму піку 1	1,5·10^{-6}–1,0·10^{-5}	$I_п^к$=0,3769+ 0,0224×$C_{Rh(III)}$·10^6	0,9956	1,5·10^{-6}
Зростання струму піку 3	1,0·10^{-7}– 4,0·10^{-6}	$I_п^к$= -0,5439+ 4,5154×$C_{Rh(III)}$·10^6	0,9988	1,0·10^{-7}

Таблиця 2. Селективність вольтамперометричного визначення родію(III) в присутності саліцилового жовтого за першим катодним піком (ацетатний буферний розчин, pH 4,0; $C_{Rh(III)}=4{,}0\cdot10^{-6}$ М, $C_{жж}=4{,}8\cdot10^{-5}$ М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с)

Заважаючий іон	$C(M^{n+})/C(Rh^{3+})$	Заважаючий іон	$C(M^{n+})/C(Rh^{3+})$
Ir(IV)	10	Mn(II)	200
Ru(IV)	5	Fe(III)	50
Pd(II)	10	Pb(II)	50
Pt(II)	5	Cd(II)	100
Au(III)	100	Zn(II)	200
Ag(I)	10	Cu(II)	30
Co(II)	200	Ba(II)	200
Ni(II)	200	Al(III)	50

Таблиця 3. Селективність вольтамперометричного визначення родію(III) в присутності саліцилового жовтого за третім катодним піком (аміачний буферний розчин, pH 8,5; $C_{Rh(III)}=2{,}0\cdot10^{-6}$ М, $C_{жж}=4{,}8\cdot10^{-5}$ М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с)

Заважаючий іон	$C(M^{n+})/C(Rh^{3+})$	Заважаючий іон	$C(M^{n+})/C(Rh^{3+})$
Ir(IV)	5	Mn(II)	100
Ru(IV)	5	Pb(II)	50
Pd(II)	10	Cd(II)	200
Pt(II)	10	Zn(II)	50
Au(III)	50	Cu(II)	50
Ag(I)	50	Ba(II)	200
Co(II)	50	Al(III)	50
Ni(II)	100		

Нами досліджена селективність вольтамперометричного визначення родію за зростанням струму відновлення азогрупи (перший катодний пік в середовищі ацетатного буферного розчину, **табл.2)** та за підсиленням саліциловим жовтим піку каталітичних струмів водню, спричинених присутністю іонів родію(III) (третій катодний пік в середовищі аміачного буферного розчину, **табл.3**). Дослідження впливу іонів металів проводили на модельних розчинах родію з концентрацією, що відповідала середині інтервалу лінійності методик. Концентрацію стороннього іона в модельних розчинах збільшували до моменту відхилення аналітичного сигналу більш ніж на 5% (n = 3, P = 0,95). Як видно з табл. 2 і 3, розроблені методики характеризуються досить високою селективністю щодо іонів металів.

Варто окремо зазначити хорошу селективність стосовно деяких іонів платиноїдів, оскільки саме вони найчастіше є супутніми компонентами при визначенні родію в різноманітних об'єктах. Проте подібність їх властивостей не дозволила досягти такої високої селективності, яка спостерігається для важких металів.

Серед поширених вольтамперометричних методик визначення родію, ті методики, отримання аналітичного сигналу яких полягає у вимірюванні катодного піку комплексної сполуки, загалом поступаються за селективністю запропонованій нами методиці (найчастіше безпосереднє визначення можливе за 0,1-1,0-кратних кількостей Ir, Pd, Ru та при значних надлишках неблагородних металів). Кращою селективністю щодо платини (50-кратний надлишок) володіє методика визначення родію за оборотнім відновленням гексагідроксородатного комплексу, проте визначення можливе за рівних кількостей інших платиноїдів. Безпосереднє визначення родію за КСВ (з S_r = 0,1) можливе за 0,1-кратних кількостей іонів Pt, Ru, Ir та Os. Високою селективністю щодо Pt і Pd характеризується методика визначення родію з тіосемікарбазидом, проте не досліджено впливу Ir, а Ru необхідно відганяти у вигляді RuO_4. Високоселективними є методики, у яких визначенню передує розділення: екстракція чи сорбція паладію, відгонка рутенію чи осмію, селективна екстракція платиноїдів твердими екстрагентами ароматичного ряду при підвищеній температурі з наступним розчиненням екстракту в диметилформаміді та диметилсульфоксиді [8, 9]. Проте розроблена нами методика за рахунок простоти виконання та доступності реагентів переважає вказані гібридні та комбіновані методики за експресністю.

Оскільки методика визначення родію(III) за третім катодним піком базується на підсиленні азобарвником каталітичних струмів виділення водню (табл. 3), то очевидно, що основний заважаючий вплив можуть спричиняти іони металів, які також можуть викликати КСВ за даних умов (Pt(II), Ru(IV), Ir(IV)). Таким чином, визначення родію в присутності саліцилового жовтого за третім катодним піком, на нашу думку, є більш перспективним,

© П.В. Ридчук, О.С Тимошук

ніж за зростанням першого піку, який знаходиться в діапазоні потенціалів відновлення важких металів. Особливістю застосування саліцилового жовтого як реагента для вольтамперометричного визначення родію(III) є можливість вибору умов експерименту залежно від досліджуваного об'єкта з метою зменшення чи усунення заважаючого матричного впливу. Наприклад, якщо в середовищі аміачного буферу один з компонентів матриці заважає, утворюючи нерозчинну сполуку, то можна проводити визначення в середовищі ацетатного буферу. З іншого боку, якщо в середовищі ацетатного буферу через високий вміст компонента матриці його пік накладається на перший пік азогрупи, то можна проводити визначення в середовищі аміачного буферу за підсиленням третього піку, який знаходиться в області більш від'ємних потенціалів, порівняно з більшістю піків важких металів.

Таблиця 4. Апробація методик вольтамперометричного визначення родію(III) з допомогою саліцилового жовтого на модельних розчинах (за першим катодним піком: ацетатний буферний розчин, pH 4,0; $C_{Rh(III)}$=4,0·10^{-6} М, $C_{ЖЖ}$=4,8·10^{-5} М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с; за третім катодним піком: аміачний буферний розчин, pH 8,5; $C_{Rh(III)}$=2,0·10^{-6} М, $C_{ЖЖ}$=4,8·10^{-5} М; μ=0,32 М; v=0,5 В/с; n =3, P =0,95)

Методика	Сторонні іони	Введено Rh, мкг	Знайдено Rh, мкг	$\bar{x}$	$\frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r
Зростання струму піку 1	106,4 мкг Pd(II), 1098,8 мкг Mn(II)	10,3	9,9	10,2	0,6	0,03
			10,2			
			10,4			
	192,2 мкг Ir(IV) 1124,1 мкг Cd(II)	10,3	10,0	10,2	0,6	0,03
			10,2			
			10,5			
	97,5 мкг Pt(II) 1307,8 мкг Zn(II)	10,3	10,2	10,5	0,6	0,02
			10,5			
			10,7			
Зростання струму піку 3	53,2 мкг Pd(II), 274,7 мкг Mn(II)	5,1	4,6	4,7	0,3	0,03
			4,8			
			4,8			
	48,0 мкг Ir(IV) 1124,1 мкг Cd(II)	5,1	4,7	5,0	0,6	0,05
			5,0			
			5,2			
	97,5 мкг Pt(II) 163,5 мкг Zn(II)	5,1	5,0	5,0	0,25	0,02
			5,1			
			4,9			

Апробація методик

Методики вольтамперометричного визначення родію(III) в присутності саліцилового жовтого апробовані нами на модельних розчинах (**табл. 4**), які були приготовані виходячи із дослідженої селективності. Оскільки знайдений в модельних розчинах вміст родію в межах допустимої похибки відповідав введеному, то визначення родію в присутності саліцилового жовтого можна вважати правильним.

Додатково методики визначення родію за допомогою саліцилового жовтого були апробовані нами при аналізі резистора СП5-35Б. 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 [25]. Одержаний розчин випарили до вологих солей та перевели родій(III) 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 50,0 мл та довели до мітки дистильованою водою.

Таким чином, ми одержали досліджуваний розчин родію(III) в середовищі 1 М HCl. При аналізі вмісту родію робочий розчин об'єкта готували з вищезазначеного десятикратним розведенням в дистильованій воді.

З літературних даних [26] було відомо, що співвідношення паладію та родію в резисторі складає 30 : 1, що в свою чергу, не давало нам можливості проводити безпосереднє визначення.

Для визначення родію ми використали такий математичний прийом: в дві колби з однаковими аліквотами досліджуваного розчину внесли дві різні добавки стандартного розчину родію(III) в таких кількостях, які б становили допустиме з паладієм співвідношення для селективного вольтамперометричного визначення.

Результати визначення можна об'єднати в показану нижче систему рівнянь, з якої виведена формула для розрахунку вмісту родію в полярографованому розчині:

$$\begin{cases} I_{x+d_1} = k(m_x + m_{d_1}); \\ I_{x+d_2} = k(m_x + m_{d_2}). \end{cases} \quad k = \frac{I_{x+d_1}}{m_x + m_{d_1}} = \frac{I_{x+d_2}}{m_x + m_{d_2}};$$

$$I_{x+d_1} m_x + I_{x+d_1} m_{d_2} = I_{x+d_2} m_x + I_{x+d_2} m_{d_1};$$

$$m_x = \frac{I_{x+d_1} m_{d_2} - I_{x+d_2} m_{d_1}}{I_{x+d_2} - I_{x+d_1}};$$

де I_{x+d_1} − струм піку розчину з меншою добавкою родію(III), мкА; I_{x+d_2} − струм піку розчину з більшою добавкою родію(III), мкА; m_x − вміст Rh(III) в аліквоті об'єкта, г; m_{d_1} − вміст Rh(III) в меншій добавці, г; m_{d_2} − вміст Rh(III) в більшій добавці, г.

Попередньо правильність запропонованого математичного прийому підтверджена нами при аналізі модельних розчинів.

Через високий вміст срібла в досліджуваному об'єкті методику визначення родію(III) за зростанням піку азогрупи (першого піку) не можна було застосувати, оскільки зі зменшенням кислотності середовища руйнувалися комплексні іони $[AgCl_2]^-$ та утворювався осад хлориду аргентуму. Тому для аналізу резистора нами застосована методика за зростанням третього піку. Для контролю правильності вольтамперометричного визначення родію за допомогою саліцилового жовтого нами проведено його визначення за каталітичними струмами виділення водню в хлориднокислому середовищі [9]. Результати аналізу резистора, представлені в табл. 5, свідчать про правильність вольтамперометричного визначення родію за допомогою саліцилового жовтого.

Методика вольтамперометричного визначення родію(III) з саліциловим жовтим за зростанням першого катодного піку

В мірний стакан об'ємом 50 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить 4,0 – 26 мкг родію, 1,0 мл робочого розчину алізаринового жовтого ЖЖ ($C_{ЖЖ}$ = 1,2×10^{-3} М), 2,0 мл фонового електроліту (4 М CH_3COONa), додають дистильовану воду до загального об'єму 15-20 мл та підводять pH розчину до 4,0 за допомогою 6 М CH_3COOH. Після цього розчин переносять в мірну колбу і доводять дистильованою водою до мітки. Повторно контролюють pH розчину, щоб відхилення в значенні становило не більше 0,01. Для видалення кисню розчин барботують впродовж 10 хвилин очищеним аргоном. Полярографують досліджуваний розчин в діапазоні потенціалів 0 – -2,0 В. Швидкість розгортки потенціалу рівна 0,5 В/с.

Методика вольтамперометричного визначення родію(III) з саліциловим жовтим за зростанням третього катодного піку

В мірний стакан об'ємом 50 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить 0,6 – 10 мкг родію, 1,0 мл робочого розчину алізаринового жовтого ЖЖ ($C_{ЖЖ}$ = 1,2×10^{-3} М), 2,0 мл фонового електроліту (4 М NH_4Cl), додають дистильовану воду до загального об'єму 15-20 мл та підводять pH розчину до 8,5 за допомогою 6 М NH_4OH. Після цього розчин переносять в мірну колбу і доводять дистильованою водою до мітки. Повторно контролюють pH розчину, щоб відхилення в значенні становило не більше 0,1. Для видалення кисню розчин барботують впродовж 10 хвилин очищеним аргоном. Полярографують досліджуваний розчин в діапазоні потенціалів 0 – -2,0 В. Швидкість розгортки потенціалу рівна 0,5 В/с.

Таблиця 5. Результати вольтамперометричного визначення родію(III) в резисторі СП5-35Б (n = 3, P = 0,95)

Методика визначення	Вміст Rh, мг	$\frac{S \cdot t_\alpha}{\sqrt{n}}$, мг	S_r
Визначення за КСВ [9]	1,10	0,08	0,04
Визначення з саліциловим жовтим	1,09	0,07	0,03

Висновки

Представлені методики вольтамперометричного визначення родію(III) з азобарвником саліциловим жовтим в середовищі ацетатного та аміачного буферних розчинів. Методики володіють хорошими метрологічними характеристиками, відзначаються доступністю та простотою виконання. Додатковою перевагою визначення родію з саліциловим жовтим є можливість усунення негативного матричного впливу за рахунок вибору більш оптимальних для конкретного об'єкта умов визначення: в слабкокислому чи слабколужному середовищі. Розроблені методики дозволяють селективно визначати родій(III) за співмірних та десятикратних надлишків платиноїдів та 50-100-кратних надлишків інших супутніх металів. Методики апробовані на модельних розчинах та при аналізі резистора СП5-35Б.

© П.В. Ридчук, О.С Тимошук

Література

1. de Gil E.S., Serrano S.H.P., Ferreira E.I., Kubota L.T. Electrochemical evaluation of rhodium dimer-DNA interactions // J. Pharm. and Biomed. Analysis. – 2002. – V. 29. – P.579-584.

2. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592с.

3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А, Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613с.

4. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т.57. – №11. – С.1158-1175.

5. Медянцева Э.П., Будников Г.К., Романова О.Н. Комплексные соединения платиновых металлов как катализаторы выделения водорода и возможности их определения при совместном присутствии // Журн. аналит. хим. – 1991. – Т.46. – №10. – С.2004-2008.

6. Leon C., Emons H., Ostapczuk P., Hoppstock Simultaneous ultartrace determination of platinum and rhodium by cathodic stripping voltammetry // Analyt. Chim. Acta. – 1997. – Vol.356. – No1. – P.99-104.

7. Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G. Electrochemical behavior of rhodium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid // Electrochim. Acta. – 2008. –Vol.53. – P.2794-2801.

8. Monticelli D., Ciceri E., Dossi C. Optimization and validation of an automated voltammetric stripping technique for ultratrace metal analysis // Analyt. Chim. Acta. – 2007. – Vol.594. – No1. – P.192-198.

9. Езерская Н.А. Вольтамперометрическое определение платиновых металлов // Журн. аналит. хим. – 1991. – Т.46. – №4. – С.675-682.

10. Dalvi A.A., Satpati A.K., Palrecha M.M. Simultaneous determination of Pt and Rh by catalytic adsorptive stripping voltammetry, using hexamethylene tetramine (HMTA) as complexing agent // Talanta. – 2008. – Vol.75. – P.1382-1387.

11. Горошко Г.Г., Дедков Ю.М., Ермаков А.Н. Новые органические реагенты для фотометрического определения иридия и родия // Журн. аналит. хим. – 1978. – Т.33. – №6. – С.1114-1119.

12. Грибов Л.А., Сударушкин С.К. О возможности создания органических реагентов принципиально нового типа // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т.58. – №5. – С.480-485.

13. Дубенська Л.О., Левицька Г.Д. Полярографічне вивчення процесу відновлення деяких азобарвників та їх застосування для визначення металів // Вопр. хим. хим. техн. – 1999. – №1. – С.113-115.

14. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // Talanta. – 2001. – Vol.54, №2. – P.221-231.

15. Левицкая Г.Д., Тимошук С.В., Грицай В.М. Осциллографическая полярография комплексов палладия (II) с тропеолином 0 // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т.58, №11. – С.1188-1191.

16. Guo Y.-J., Pan J.-H., Jing W.-J. Determination of Orange II and the supramolecular system of Orange II with cyclodextrins by polarography // Dyes and Pigments. – 2004. – Vol.63, №1. – P.65-70.

17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

18. Федоров И.А.Родий.–М.:Наука,1966.– 276с.

19. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленых растворах. – М.: Атомиздат, 1974. – 192с.

20. Forrester J.S., Ayres G.H. Rhodium(III) in Aqueous Solutions // J. Phys. Chem. – 1959. – V.63. – P.1979-1981.

21. Алексеенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. Изучение состояния родия (III) в растворе хлороводородной кислоты методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т.57, №3. – С.262-267.

22. Сырокомский В.С., Прошенкова Н.Н. Объемный метод определения родия // Журн. аналит. хим. – 1947. – Т.2, №5. – С.247-252.

23. Органическая электрохимия: В двух кн.: Кн. 1/ Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – пер. с англ. / под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.: Химия, 1988 – 469 с.

24. Ридчук П., Тимошук О., Федишин О. Вольтамперометрія родію (III) в присутності алізаринового жовтого ЖЖ // Зб. наукових праць XII наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2009", Львів, Україна, 1–4 червня 2009.– С.А17.

25. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. / под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984 – 432 с.

26. Содержание драгметаллов в радиоэлементах. Справочник. – М.: Массовая радиобиблиотека, 1996. – 156 с.