

УДК 543.5+546.6

Р.Н. Матакова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г.Алматы

E-mail: Rema.Matakova@kaznu.kz

### Проблемы электрохимического анализа следовых содержаний крайне электроотрицательных металлов

Электроаналитическое определение весьма активных металлов (редкоземельных, щелочно-земельных, цинка, алюминия) в водных растворах невозможно из-за конкурирующего выделения водорода. Установлены пути их определения подбором электродного процесса и природы электродного материала. Показаны возможности определения этих металлов варьированием природы и кислотности фонового электролита, подбором аналитического сигнала. Трудности электроаналитического определения этих металлов вызваны еще и большой близостью их электрохимических свойств.

**Ключевые слова:** потенциал, электрод, фон, электрохимия, анализ.

R.N. Matakova

### Problems of electrochemical analysis of trace content of very electronegative metals

Electroanalytical determination of very active metals (rare earth, alkali, zinc, aluminum) in water solutions is impossible due to competing formation of hydrogen. Ways of their determination by selection of electrode process and nature of electrode material were established. Possibilities of determination of these metals by varying the nature and the acidity of background electrolyte, selection of analytical signal were shown. Difficulties of electroanalytical determination of these metals are caused also by similarity of their electrochemical properties.

**Keywords:** potential, blank, electrode, electrochemistry, analysis.

Р.Н. Матакова

### Электрохимиялық анализдің электртеріс металдардың өте аз мөлшерінің анықтау мәселелері

Бәсекеге қабілетті сутектің бөліну әсерінен сулы ортадан белсенді металдардың электрналитикалық анықталуы мүмкін емес. Электродтық процестің және электрод материалының табиғатына байланысты олардың анықталуының жолдары айқындалған. Зерттелген металдардың анықталуы электролит табиғатын, қышқылдық фонды және аналитикалық белгіні өзгерту арқылы орындалған. Сонымен бірге бұл металдардың электрналитикалық анықталуының қиындығы аталған металдардың қасиеттерінің ұқсастығымен түсіндіріледі.

**Түйін сөздер:** потенциал, электрод, фон, электрохимия, талдау.

Проблема электрохимического определения следовых содержаний крайне электроотрицательных металлов (щелочные, щелочно-земельные, редкоземельные, алюминий, цинк) заключается в их высокой электрохимической активности. Значения потенциалов полуволн этих металлов варьируют в пределах  $-1,12 \div -2,22$  В (отн.н.кэ). Особенно проблемно их электро-

химическое определение в водных растворах вследствие способности этих металлов выделять водород. При исследованиях возможностей их электрохимического определения обычно варьируют своеобразием различных электрохимических методов, природой электродного материала, природой и кислотностью фонового электролита.

Впервые электрохимические исследования весьма электроотрицательных металлов в водных растворах проводились методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Исследование условий анодного инверсионно-вольтамперометрического определения следовых содержаний цинка проводилось на углеродно-волоконистом электроде в присутствии и отсутствии жидкого модификатора с видимой поверхностью  $5,0 \text{ мм}^2$  [2-5]. В качестве фоновых электролитов использовались хлористоводородная кислота (1 М), азотнокислый раствор (1 М  $\text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$ ,  $\text{pH}=3$ ) и ацетатные буферные растворы с  $\text{pH}$  от 3,8 до 5,7. Растворы продувались водородом с содержанием кислорода 0,003 объёмн.%. Исследования показали, что достаточно воспроизводимые анодные токи цинка на стеклоуглеродном электроде были получены при потенциалах  $0,82 \div 0,84 \text{ В}$  (отн.х.с.э.) с инверсией при потенциале  $-1,1 \text{ В}$  в азотнокислом растворе ( $\text{pH}=3,0$ ). На углеродно-волоконистом электроде анодные токи цинка фиксировались только в ацетатном буфере ( $\text{NaAc} + \text{HAc}$ ,  $\text{pH}=5,7$ ) при более отрицательных потенциалах окисления  $-0,96 \div -0,98 \text{ В}$  с предварительной инверсией при  $-1,3 \text{ В}$ . Менее благоприятные электрохимические параметры выделения и окисления цинка на углеродно-волоконистом электроде вызваны низкой электропроводностью фонового электролита. Соответственно, и анодные токи цинка в несколько раз ниже на углеродно-волоконистом электроде по сравнению со стеклоуглеродным. Таким образом, исследования показали, что стеклоуглеродный электрод предпочтителен при инверсионно-вольтамперометрическом определении металла в области сравнительно больших его содержаний в растворе  $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ М}$ . Углеродно-волоконистый электрод вследствие своих специфических особенностей позволяет определять содержания металла на 2-3 порядка ниже вследствие значительной адсорбционной способности углеродного волокна в области весьма низких содержаний металла. Вследствие высокой степени энергетической развитости поверхности волокна фиксируются низкие остаточные токи, что приводит к значительному расширению интервала определяемых содержаний ( $10^{-7}$ - $10^{-5} \text{ М}$ ). Покрытие стеклоуглеродной и волоконистой поверхности электродов пленкой жидкого модификатора

улучшает аналитические возможности электродов в определении следов электроотрицательного цинка. Увеличение поверхности электрода ртутным многокапельным покрытием приводит к резкому увеличению анодных токов в 5-6 раз независимо от природы электродной подложки, что сопровождается заметным улучшением метрологических параметров определения цинка ( $\text{Sr}=0,01 \div 0,04$ ).

К числу весьма электроотрицательных металлов относятся и редкоземельные, наименее отрицательными из которых, поддающимися электрохимическому анализу, оказались европий и иттербий. Еще одной особенностью этих металлов является возможность восстановления их трехзарядных ионов до двухзарядного состояния с последующим образованием на поверхности электрода нерастворимых адсорбированных гидрокомплексов [6-12].

Это дает возможность анодного фиксирования количественного содержания металла после предварительного накопления продуктов на электроде. Установлено, что европий из растворов с концентрацией  $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ М}$  катодно накапливается на композиционном электроде при потенциале  $-1,30 \text{ В}$  и  $1,27 \text{ В}$  (отн.х.с.э.), в ацетатных буферных растворах, соответственно,  $0,10 \text{ М NaAc} + 0,20 \text{ М HAc}$  при  $\text{pH}=4,6$  и  $0,04 \text{ М HCl} + 0,20 \text{ М NaAc}$ ,  $\text{pH}=5,2$  с последующим анодным окислением при потенциалах  $-0,93 \div -1,07 \text{ В}$  в зависимости от условий предварительного электролиза. Установлена обратимость катодного восстановления европия (III) по равенству катодных и анодных токов на циклических вольтамперограммах и независимости потенциала восстановления европия от концентрации его ионов в растворе и скорости развертки потенциала. Из хлоридно-ацетатного буфера аналитический сигнал более электроотрицательного иттербия не был получен. Для стабилизации неустойчивых двухзарядных ионов иттербия к хлоридно-ацетатным фонам был добавлен насыщенный раствор сульфата натрия в соотношении 1:1 ( $\text{pH}=4,6$ ). В этих фоновых электролитах с содержанием металла  $10^{-6} \div 10^{-3} \text{ М}$ , иттербий восстанавливается при потенциале  $-1,28 \div -1,35 \text{ В}$  с последующим анодным окислением при  $-0,90 \div -1,09 \text{ В}$  [13-23].

Проведенные инверсионно-вольтамперометрические исследования электродных процессов

с участием  $\text{Eu (III)}$  и  $\text{Pb (III)}$ , каждого в отдельности, указывает на большую близость потенциалов инверсии и окисления металлов на твердом композиционном электроде, что является одной из главных проблем электрохимического определения этих металлов при совместном присутствии.

Более отрицательным металлом по сравнению с рассмотренными являются алюминий ( $E_{1/2} = -1,75 \text{ В}$  (отн.н.к.э.) [24]). Полярнографическая волна алюминия была получена только в жестко выраженных экспериментальных условиях на фоне  $0,05 \text{ н}$  водного раствора хлорида бария в очень узкой области рН от  $3,5$  до  $4,0$ . Если принять во внимание, что выделение водорода на ртутном капельном электроде в растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов протекает при  $E_{1/2} = -1,58 \text{ В}$  (отн.н.к.э.) [ ], то совершенно очевидно, что регистрируется суммарная волна одновременного выделения цинка и водорода, которая не имеет аналитического значения [24].

Щелочноземельные металлы кальций, барий, стронций не могут быть определены из водных растворов из-за очень высокой их электроотрицательности. Потенциалы полуволн в органических средах по данным работы [25-30] кальция –  $-2,2 \text{ В}$  (отн.н.к.э.), бария, стронция –  $-1,94 \text{ В}$  (отн.н.к.э.)

Электрохимическое поведение щелочноземельных металлов исследовалось методом анодной инверсионной вольтамперометрии на стационарных электродах с рабочей ртутной капельной поверхностью (ртутный монокапельный и многокапельный ртутно-графитовый электроды) в водно-органических  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}]$  в водно-спиртовом растворе] и органических средах  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}]$  в ДМФ].

Применение ртутных электродов в водно-органических средах устраняет конкурирующее выделение водорода в момент инверсии щелочноземельных металлов благодаря высокому перенапряжению водорода на ртути. Применением органических фоновых сред полностью исключает участие ионов водорода в электродном процессе.

На стационарном ртутном монокапельном электроде комбинированным методом инверсионной вольтамперометрии с кулонометрией были установлены коэффициенты диффузии исследуемых металлов в ртути, их зна-

чения (для кальция  $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , для бария –  $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  и стронция –  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в несколько раз превышают значения коэффициентов диффузии других двухвалентных металлов в ртути, что однозначно указывает на сольватированное состояние щелочноземельных металлов в ртути [33].

В концентрационной области образования сольватов ( $\text{С Me}^{2+}$  от  $5 \cdot 10^{-9}$  до  $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ) значительно снижаются возможности электроаналитических определений щелочноземельных металлов: на кривых зависимости  $\text{J-t}$  и  $\text{J-C Me}^{n+}$  появляется излом, ограничивающий интервал определяемых содержаний металла в ртути из разбавленных растворов. Установленные нами возможности определения следующие: кальция от  $5 \cdot 10^{-9}$  до  $5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ , бария – от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ , стронция – от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ .

Сольватированное состояние щелочноземельного металла не отражается на кривых, указанных выше зависимостей при окислении его с ртутно-графитового электрода [ ] вследствие поверхностного окисления из-за малой толщины ртутного мелкокапельного покрытия. Чувствительность и интервал определяемых содержаний кальция на ртутно-графитовом электроде значительно больше, чем на стационарном ртутном капельном электроде. При содержаниях кальция на ртутно-графитовом электроде  $8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$  нарушается прямо пропорциональная зависимость анодного тока кальция от концентрации его ионов в растворе вследствие образования прочного интерметаллида металла с ртутью  $\text{CaHg}$  ( $\Delta G = 167,6 \text{ кДж/моль}$ ).

В работе [26] предложено расширить интервал определяемых содержаний ионов кальция в растворе до  $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , используя в качестве аналитического сигнала количество окисленного металла, не отражающего ионизации кальция из разных фазовых состояний.

Из потенциостатических  $\text{J-t}$  кривых окисления кальция рассчитаны условные константы окисления кальция с поверхности графитового электрода на фоне  $0,1 (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  в ДМФА:  $K_s = (1,70 \pm 0,36) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $283^\circ\text{К}$ ,  $(2,50 \pm 0,30) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $293^\circ\text{К}$ ,  $(3,20 \pm 0,41) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при  $303^\circ\text{К}$ .

Электрохимическое растворение кальция при  $v = 0,01 \text{ В/с}$  с неподвижного электрода протекает обратимо [26].

## Литература

- 1 Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии / Под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1965. – 550 с.
- 2 Матакова Р.Н., Тулекова А.С., Фельдман С.И. Углеродные волокнистые электроды в аналитической химии // Тез. докл. научн. конф. по общей и прикладной химии. – Алма-Ата, 1992. – С. 22.
- 3 Матакова Р.Н., Фельдман С.И., Майер Е.Д. Углеродный волокнистый электрод в инверсионно-вольтамперометрическом определении микроэлементов в рисе // Электрохимические методы анализа (ЭММА-94): Тез. докл., Москва, 1994. – Ч. 2. – С. 200.
- 4 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л. Электрохимические особенности углеродно-волокнистого электрода // Электрохимические методы анализа: Тез. докл. V Всеросс. конф. с участием стран СНГ, Москва, 1999. – С. 151.
- 5 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Майер Е.Д. Инверсионно-вольтамперометрическое определение последствий применения неорганических мелиорантов в выращивании риса // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. V конф. – Новосибирск, 1996. – С. 248.
- 6 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж. Исследование кинетики разряда – ионизации европия (III) на твердом композиционном и ртутно-композиционном электродах // Тез. V Международ. симпоз. по кинетике и аналит. химии. – М., 1995. – С. 40.
- 7 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadiev K.Zh. The inversion voltamperometry of europium on solid electrode // 35-th IUPAC congress. 14-19 August, 1995, Istanbul. Abstracts-11, sections 4-6. – P. 1147.
- 8 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж. Исследование кинетики разряда – ионизации европия (III) на твердом композиционном и ртутно-композиционном электродах // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 1996. – Вып. 4. – С. 10.
- 9 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж., Кенжеханова Ж.Т. Инверсионная вольтамперометрия иттербия на твердом стеклоуглеродном электроде (СУЭ) // Тез. Респуб. сем.-совещ. по аналит. химии. – Алматы, 1995. – С. 18.
- 10 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж., Дорохова Е.Н. Адсорбционное инверсионно-вольтамперометрическое определение низких содержаний европия и иттербия на композиционном и ртутно-композиционном электродах // Тез. Респуб. сем.-совещ. по аналит. химии. – Алматы, 1995. – С. 17.
- 11 Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т. Влияние фона на инверсионно-вольтамперометрическое поведение РЗЭ (европий, иттербий) // Тез. докл. Междунар. конф. по аналит. химии. – Алматы, 1998. – С. 34.
- 12 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Тонкий электрохимический анализ редкоземельных элементов (РЗЭ) в сточных водах редкоземельного производства // XVI Менделеев. съезд по общ. и прикл. Химии. – М., 1998. – № 3. – С. 176.
13. Кенжеханова Ж.Т. Инверсионно-вольтамперометрическое определение церия, европия и иттербия на твердых и твердожидких электродах // Канд. диссерт. – Алматы, 2002.
- 14 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Инверсионная вольтамперометрия европия на «твердо-пастовом» графитовом электроде // Конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2000. – С. 212.
- 15 Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Определение РЗЭ на твердых электродах. Сообщение 1. Европий // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2001. – № 2(22). – С. 112.
- 16 Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Исследование процессов разряда-ионизации европия в минерально-органических средах // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2002. – № 4(28). – С. 99.
- 17 Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Экспрессный электрохимический контроль европия в оксиде гадолиния // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2002. – № 4(28). – С. 95.
- 18 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Электрохимические особенности поведения и анализа низких содержаний редкоземельных элементов на жидких и твердых электродах // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2003. – № 3(31). – С. 223.
- 19 Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Инверсионно-вольтамперометрическое определение церия, европия и иттербия на твердых и жидких электродах // Конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2004. – С. 154.
- 20 Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Сатыбаева М. Определение иттербия методом дифференциальной импульсной полярографии и ИВ на ртутном электроде // Тез. докл. 60-й Респуб. научн.-практич. конф. молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии «Молодежь и наука: творчество и инновация». – Алматы, 2006. – С. 41.
- 21 Кенжеханова Ж.Т., Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л. Изучение мешающего действия свинца и стронция на контроль микросодержаний иттербия в ходе переработки полиметаллических свинцовых руд // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2007. – № 1(45). – С. 320.
- 22 Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н. Изучение электрохимических процессов на твердом композиционном электроде с участием некоторых редкоземельных металлов (европий, иттербий) // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2010. – № 4(60). – С. 105.
- 23 Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н. Ерітінде бірге журген европий, иттербий және церийдің іздік мөлшерлерінің электрохимиялық толдануы // Вестник КазНУ. – Серия химич. – Алматы, 2012. – № 1(65). – С. 127-131.
- 24 Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – С. 141.
- 25 Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Определение щелочноземельных металлов методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде // Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по полярографии: Развитие и применение полярографии и родственных методов. – Днепропетровск, 1984. – Ч. 1. – С. 120.
- 26 Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Определение кальция методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде // Ж. аналитической химии. – М., 1985. – Т. 36. – Вып. 1. – 180 с.



- 27 Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Кинетика и механизм электрохимического растворения кальция в неводной среде // Тез. докл. 2 Всесоюз. симпозиум. «Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических средах». – Ростов-на-Дону, 1984. – С. 61.
- 28 Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Определение кальция методом инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом // Ж. аналитическая химии. – М., 1985. – Т. 40. – Вып. 12. – С. 2268.
- 29 Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Изучение анодного окисления бария и стронция методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде // Ж. аналитическая химии. – М., 1985. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 350.
30. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Поведение бария и стронция на стационарном ртутном электроде // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по полярографии. – Усть-Каменогорск, 1987. – Ч. 2. – С. 412.
- 31 Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Применение диметилформамида при полярографировании щелочноземельных металлов // Тез. докл. 6 Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорг. и комплек. соединений. – Ростов-на-Дону, 1987. – С. 325.
- 32 Матакова Р.Н. Электрохимические методы в анализе гомогенных и гетерогенных электродных систем // Автореферат доктор. диссер. – Ташкент, 1990. – 40 с.

## References

- 1 Geyrovskiy Ya., Kuta Ya. Osnovy polyarografii / Pod red. S.G. Mayranovskogo. – М.: Mir, 1965. – 550 s.
- 2 Matakova R.N., Tulekova A.S., Feldman S.I. Uglernodnye voloknistye elektrody v analiticheskoy khimii // Tez.dokl.nauchn.konf. po obshchey i prikladnoy khimii. – Alma-Ata, 1992. – S. 22.
- 3 Matakova R.N., Feldman S.I., Mayer E.D. Uglernodnyy voloknistyy elektrod v inverсионно-voltamperometricheskom opredelenii mikroelementov v rise // Elektrochimicheskoe metody analiza (EMMA-94): Tez.dokl., Moskva, 1994. – Ch. 2. – S. 200.
- 4 Matakova R.N., Badavamova G.L. Elektrokhimicheskie osobennosti uglernodno-voloknistogo elektroda // Elektrokhimicheskie metody analiza: Tez.dokl. V Vseross. konf. s uchastiem stran SNG, Moskva, 1999. – S. 151.
- 5 Matakova R.N., Badavamova G.L., Maier E.D. Inverсионно-voltamperometricheskoe opredelenie posledstviy primeneniya neorganicheskikh mileorantov v vyrashchivanii risa // Analitika Sibiri i Dalnego Vostoka: Tez.dokl.V konf. – Novosibirsk, 1996. – S. 248.
- 6 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadieva K.Zh. Issledovanie kinetiki razryada – ionizatsii evropiya (III) na tverdom kompozitsionnom i rtutno-kompozitsionnom elektrodakh // Tez. V Mezhdunarod.simpоз. po kinetike i analit. khimii. – М., 1995. – S. 40.
- 7 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadieva K.Zh. The inversion voltamperometry of europium on solid electrode // 35-th JU-PAC congress. 14-19 August, 1995, Istanbul. Abstracts-11, sections 4-6. – P. 1147.
- 8 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadieva K.Zh. Issledovanie kinetiki razryada – ionizatsii evropiya (III) na tverdom kompozitsionnom i rtutno-kompozitsionnom elektrodakh // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 1996. – Vyp. 4. – S. 10.
- 9 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadieva K.Zh., Kenzhekhanova Zh.T. Inverсионная voltamperometriya itterbiya na tverdom steklouglerodnom electrode (SUE) // Tez. Respub.sem.-soveshch. po analit. khimii. – Almaty, 1995. – S. 18.
- 10 Matakova R.N., Badavamova G.L., Sagadieva K.Zh., Dorokhova E.N. Adsorbtsionnoe inverсионно-voltamperometricheskoe opredelenie nizkikh sodержaniy evropiya i itterbiya na kompozitsionnom i rtutno-kompozitsionnom elektrodakh // Tez. Respub.sem.-soveshsh. po analit. khimii. – Almaty, 1995. – S. 17.
- 11 Matakova R.N., Kenzhekhanova Zh.T. Vliyanie fona na inverсионно-voltamperometricheskoe povedenie RZV (evropiy, itterbiy) // Tez. dokl. Mezhdunar.konf. po analit. khimii. – Almaty, 1998. – S. 34.
- 12 Matakova R.N., Badavamova G.L., Kenzhekhanova Zh.T. Tonkiy elektrokhimicheskiy analiz redkozemelnykh elementov (RZV) v stochnykh vodakh redkozemel'nogo proizvodstva // XVI Mendeleev.sezd po obshch. i prikl. khimii. – М., 1998. – № 3. – S. 176.
13. Kenzhekhanova Zh.T. Inverсионно-voltamperometricheskoe opredelenie tseriya, evropiya i itterbiya na tverdykh i tverdo-zhidkikh elektrodakh // Kand.dissert. – Almaty, 2002.
- 14 Matakova R.N., Badavamova G.L., Kenzhekhanova Zh.T. Inverсионная voltamperometriya evropiya na «tverdo-pastovom» grafitovom elektrode // Konf. «Analitika Sibiri i Dalnego Vostoka». – Novosibirsk, 2000. – S. 212.
- 15 Matakova R.N., Kenzhekhanova Zh.T., Badavamova G.L. Opredelenie RVZ na tverdykh elektrodakh. Soobshchenie 1. Evropiy // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2001. – № 2(22). – S. 112.
- 16 Matakova R.N., Kenzhekhanova Zh.T., Badavamova G.L. Issledovanie protsessov razryada-ionizatsii evropiya v mineralno-organicheskikh sredakh // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2002. – № 4(28). – S. 99.
- 17 Matakova R.N., Kenzhekhanova Zh.T., Badavamova G.L. Ekspressnyy elektrokhimicheskiy kontrol evropiya v okside gadolin-ya // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2002. – № 4(28). – S. 95.
- 18 Matakova R.N., Badavamova G.L., Kenzhekhanova Zh.T. Elektrokhimicheskie osobennosti povedeniya i analiza nizkikh sodержaniy redkozemelnykh elementov na zhidkikh elektrodakh // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2003. – № 3(31). – S. 223.
- 19 Matakova R.N., Badavamova G.L., Kenzhekhanova Zh.T. Inverсионно-voltamperometricheskoe opredelenie tseriya, evropiya i itterbiya na tverdykh i zhidkikh elektrodakh // Konf. «Analitika Sibiri i Dalnego Vostoka». – Novosibirsk, 2004. – S. 154.
- 20 Matakova R.N., Kenzhekhanova Zh.T., Satybaeva M. Opredelenie itterbiya metodom differentsialnoy impulsnoy polyarografii i IV na rtutnom elektrode // Tez.dokl. 60-y Resp. nauchn.-praktich.konf. molodykh uchenykh i studentov po prikladnym voprosam khimii «Molodezh i nauka: tvorchestvo i innovatsiya». – Almaty, 2006. – S. 41.

21 Kenzhekhanova Zh.T., Matakova R.N., Badavamova G.L. Izuchenie meshayushchego deystviya svintsa i strontsiya na control mikrosoderzhanii itterbiya v khode pererabotki polimetallicheskikh svintsovykh rud // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2007. – № 1(45). – S. 320.

22 Badavamova G.L., Matakova R.N. **Izuchenie elektrokhimicheskikh protsessov na tverdom kompozitsionnom electrode s uchastiem nekotorykh redkozemelnykh metallov (evropiy, itterbiy)** // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2010. – № 4(60). – S. 105.

23 Badavamova G.L., Matakova R.N. Ерітінде бірге журген европий, иттербий және церийдің іздік мөлшерлерінің электрохимиялық толдануы // Vestnik KazNU. – Seriya khimich. – Almaty, 2012. – № 1(65). – S. 127-131.

24 Tikhonov V.N. Analiticheskaya khimiya alyuminiya. – M.: Nauka, 1971. – S. 141.

25 Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Opredelenie shchelochnozemelnykh metallov metodom inversionnoy voltamperometrii na statsionarnom rtutnom electrode // Tez.dokl. VIII Vsesoyuz.soveshch. po polyarografii: **Razvitie i priminenie polyarografi i rodstvennykh metodov.** – Dnepropetrovsk, 1984. – Ch. 1. – S. 120.

26 Zebrev A.I., Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. **Opredelenie kaltsiya metodom inversionnoy voltamperometrii na statsionarnom rtutnom electrode** // Zh. Analiticheskaya khimiya. – M., 1985. – T. 36. – Vyp. 1. – 180 s.

27 Zebrev A.I., Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Kinetika i mekhanizm elektrokhimicheskogo rastvoreniya kaltsiya v nevodnoy srede // Tez.dokl. 2 Vsesoyuz.simpoz. «Elektrokhiimiya i korroziya metallov v vodno-organicheskikh sredakh». – Rostov-na-Donu, 1984. – S. 61.

28 Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Opredelenie kaltsiya metodom inversionnoy voltamperometrii s grafitivym elektrodom // Zh. Analiticheskaya khimiya. – M., 1985. – T. 40. – Vyp. 12. – S. 2268.

29 Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Izuchenie anodnogo okisleniya bariya i strotsiya metodom inversionnoy voltamperometrii na statsionarnom rtutnom electrode // Zh. Analiticheskaya khimiya. – M., 1985. – T. 40. – Vyp. 2. – S. 350.

30 Zebrev A.I., Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Povedenie bariya i strotsiya na statsionarnom rtutnom electrode // Tez.dokl. IX Vsesoyuz.soveshsch. po polyarografii. – Ust-Kamenogorsk, 1987. – Ch. 2. – S. 412.

31 Zebrev A.I., Matakova R.N., Zholdybaeva R.B. Primenenie dimetilformamida pri polyarografirovanii shchelochnozemelnykh metallov // Tez.dokl. 6 Vsesoyuz.soveshch. po khimii nevodnykh rastvorov neorg. i komplek. soedineniy. – Rostov-na-Donu, 1987. – S. 325.

32 Matakova R.N. Elektrokhimicheskie metody v analize gomogennykh i geterogennykh elektrodnykh sistem // Avtoreferat doktor. disser. – Tashkent, 1990. – 40 s.