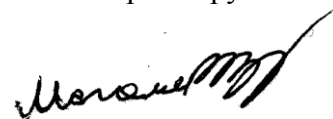


На правах рукописи



Магомедов Курбан Эдуардович

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ,
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОНАМ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Краснодар
2019**

Работа выполнена на кафедре аналитической и фармацевтической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель: **Рамазанов Арсен Шамсудинович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Михельсон Константин Николаевич**
доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры физической химии Института химии
Санкт-Петербургского государственного универ-
ситета

Фалина Ирина Владимировна
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии Кубанского государственного
университета

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

Защита состоится 30 мая 2019 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и в сети интернет на сайте ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Киселева
Наталья Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Контроль содержания тяжелых металлов в различных реальных объектах на уровне их предельно допустимых концентраций является важной эколого-аналитической задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы на результаты анализа.

Выбор в качестве объектов исследования Zn(II), Cd(II) и Hg(II) обусловлен их потенциальной опасностью для здоровья человека и окружающей среды. Вопрос создания ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе ПВХ-мембран с использованием электродноактивных веществ (ЭАВ) и их комплексов с Zn(II), Cd(II) и Hg(II), изучение их электрохимических характеристик остаётся актуальным на современном этапе развития ионометрии тяжелых и токсичных металлов. Для их контроля в различных объектах необходима разработка экспрессных методик определения. Известные к настоящему времени Zn, Cd, Hg-селективные электроды позволяют детектировать индивидуальные элементы или их суммарное содержание, но имеют недостатки, связанные с селективностью. Объекты, в которых необходимо определять содержание этих элементов, весьма разнообразны: продукты питания, фармацевтические препараты, сточные воды и др.

Поиск новых материалов, обладающих селективностью, чувствительностью и стабильностью является актуальной задачей современной ионометрии. Нейтральные и заряженные ионофоры – липофильные молекулы или ионы, способные к селективному связыванию аналитов, являются основой для нескольких классов химических сенсоров: потенциометрических, кондуктометрических и вольтамперометрических, а также сенсоров с оптическим преобразованием сигнала (оптоды). Для ионометрии характерно развитие по двум направлениям: расширение круга ионов, доступных для селективного определения с помощью ИСЭ и улучшение аналитических возможностей электродов на основе уже известных ионофоров за счет реализации новых подходов к их использованию. С этой точки зрения представляет научный и практический интерес изучение для целей ионометрии различных реагентов, ранее неприменяемых в ионометрии в качестве ЭАВ.

Развитие ионометрии неорганических соединений предполагает использование в составе активных компонентов мембран, заряженных комплексов определяемых металлов с ионофорами органической природы. Этот прием позволяет существенно повысить чувствительность определения неорганических веществ.

Работа выполнена на базе НОЦ «Химия и химическая технология» с использованием научного оборудования Инновационно-технологического центра и ЦКП “Аналитическая спектроскопия” Дагестанского государственного университета при финансовой поддерж-

ке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы (проект 14.132.21.1465), фонда содействию малых форм предприятий программы УМНИК 15-4 (проект №7416ГУ/2015), Госзадания Минобрнауки России (проект 4.5789.2017/ИТР).

Цель научной работы: разработка новых ИСЭ для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в различных объектах на основе ПВХ пластифицированных мембран с органическими электродно-активными веществами с N-, S- и O-содержащими функциональными группами.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи:**

– синтез и исследование кислотно-основных свойств, липофильности пиридилазо-нафтола (ПАН), октадециламина (ОДА), диантипирилметана (ДАПМ), диантипирилпропилметана (ДАППМ), тионалида (ТНЛ) и полимерного хелатного сорбента на основе анионита амберлит-IRA400, модифицированного реагентом класса 2,7-бис-азопроизводных хромотроповой кислоты – антипирин–2COOH (АМБ-АНТ-2COOH);

– оптимизация состава мембран с новыми ионофорами на основе анализа итеративной формулы для задания точных молярных концентраций в мембранных композициях;

– установление потенциометрических характеристик электродов изучаемых мембранных материалов и установление связи между строением электродно-активных компонентов (ЭАК) и составом мембранных композиций;

– установление селективности синтезированных мембран Zn-СЭ, Cd-СЭ и Hg-СЭ;

– изучение возможности создания потенциометрической проточной системы с использованием ИСЭ на основе модифицированных мембран;

– разработка методик определения Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в реальных объектах.

Научная новизна. Получены и изучены новые ионофоры на основе поливинилхлоридных пластифицированных мембран с липофильными аналитическими реагентами, содержащими –N, –S, –O функциональные группы для создания цинк-, кадмий- и ртуть-селективных мембран. Созданы новые ИСЭ с ПВХ-пластифицированными мембранами, допированными АМБ-АНТ-2COOH, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАППМ и ТНЛ для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в реальных объектах.

Установлены потенциометрические характеристики новых ионселективных электродов и выявлена связь между липофильностью ЭАВ, его константой протонизации, типом анализируемого иона, внутренней и внешней средой ИСЭ.

Практическая значимость. Разработаны методики прямого потенциометрического определения Zn(II), Cd(II) в различных объектах с использованием электродов на основе $[ОДА]^+[ZnCl_3]^-$, $[ОДА]^+[CdI_3]^-$. Установлены особенности применения ИСЭ на ос-

нове $[ОДА]^+[CdI_3]^-$; $[ДАППМ]^+[HgCl_3]^-$ для определения Hg(II) и Cd(II) в проточном режиме в сточной воде, молочных продуктах и фармацевтических препаратах.

Результаты диссертационного исследования внедрены в образовательный процесс по аналитической химии в Дагестанском государственном университете.

На защиту выносятся:

- результаты исследования АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, октадециламина, ДАПМ, ДАППМ и тионалида в качестве ЭАК мембран ИСЭ;
- данные по экспериментальной оптимизации состава мембранных компонентов ИСЭ;
- результаты по установлению кислотности среды, времени отклика, нернстовской области, крутизны созданных ИСЭ и установления их механизма (химизма) работы;
- результаты оценки селективности ИСЭ на основе АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАППМ и ТНЛ для аналитических целей;
- результаты апробации методик определения Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в различных объектах с использованием созданных ИСЭ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования доложены на VI, X и XI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (2012, 2016, 2017 г., г. Астрахань, Россия), III и IV Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев» (2014, 2015, г. Санкт-Петербург, Россия), III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (2014, г. Санкт-Петербург, Россия), IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и Молодежной научной школой «ЭМА-2016» (2016, г. Екатеринбург, Леневка, Россия), на международном молодежном форуме ЛОМОНОСОВ-2016 (2016, г. Москва), третьем съезде аналитиков России (2017, г. Москва), V всероссийском симпозиуме с международным участием по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии (2018, г. Краснодар).

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации: опубликованы 6 статей в рецензируемых научных журналах, из которых 4 в журналах, рекомендованных ВАК, 13 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора состоял в анализе и систематизации литературных источников, выполнении экспериментальных исследований и практической апробации полученных результатов. Статьи, доклады и выступления на конференциях подготовлены сов-

местно с соавторами. Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы и 80 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 170 наименований, двух приложений, включающих в себя 2 программных кода (листинг) и один патент.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен обзор литературы, состоящий из трех частей. В первой части обзора рассмотрена классификация ИСЭ, типы мембран и их основные электрохимические характеристики, вторая часть посвящена обзору ИСЭ для определения Zn (II), Cd (II), Hg (II). В третьей части представлен анализ и выводы по аналитическому обзору литературного материала.

Во второй главе перечислены используемые реагенты и аппаратура, описана техника эксперимента и выведена формула для расчета масс компонентов для задания необходимой толщины и состава мембраны. Описаны программы и их алгоритмы расчёта липофильности, констант протонизации органических реагентов.

Общая характеристика применяемых методов.

Методом потенциометрии определяли: время отклика (τ , с), линейный диапазон определения (ЛДО, М); предел обнаружения (ПО, М); крутизна (S , мВ/дек.); селективность ИСЭ. Потенциалы ИСЭ снимали при помощи: 1) 8-канальной компьютеризованной системы сбора потенциометрических данных на базе ПК – Экотест-120 и коммутатора КМ-8 (НПП «ЭКОНИКС», Россия); 2) 6-канальной компьютеризованной высокоскоростной системы сбора потенциометрических данных EMF 6 (LawsonLabs, США).

Методами молекулярной спектроскопии изучали соотношение ЭАВ и ионов металла входящих в состав комплекса. Спектры снимали с использованием двухлучевого спектрометра с варьируемой шириной щели Specord 210 Plus (Analytik Jena AG, Германия).

Комбинационное рассеивание использовали для контроля идентификации исходных соединений. Спектры снимали с использованием спектрального комплекса комбинационного рассеяния DXR Smart Raman Research (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США).

Для перевода твердых анализируемых образцов в растворы использовали микроволновую систему пробоподготовки TOPwave IV с автоклавами CX100, выдерживающими давление 100 бар и температуру 250 °С (Analytik Jena AG, Германия).

Атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектрометрию использовали как независимый метод определения концентраций металлов в реальных объектах, а также для контроля чистоты исходных солей и кислот на соответствие требованиям анализа. Определение проводили с использованием высокоточного спектрометра с источником излучения сплошного спектра ContrAA 700® (Analytik Jena AG, Германия).

Качественный и количественный состав исходных органических компонентов мембран (выбранных ионофоров и пластификаторов) определяли с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD (Agilent Technologies Inc., США). Титрованием находили точные концентрации головных растворов для градуировки ИСЭ.

Объекты исследования – органические вещества с N-, S- и O-содержащими функциональными группами, которые использовали в качестве ЭАВ (табл. 1).

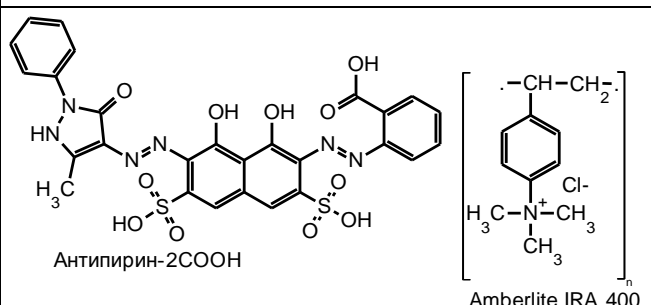
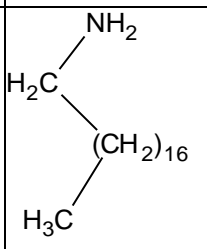
В качестве неселективных ионообменников использовали тетрафенилборат натрия (ТФБNa), тетра-п-Cl-фенилборат калия (ТпХФБК), олеиновую кислоту (ОК); пластификаторов: диоктилсебацат (ДОС), дибутилфталат (ДФБ), о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), трибутилфосфат (ТБФ); растворители: циклогексанон, тетрагидрофуран.

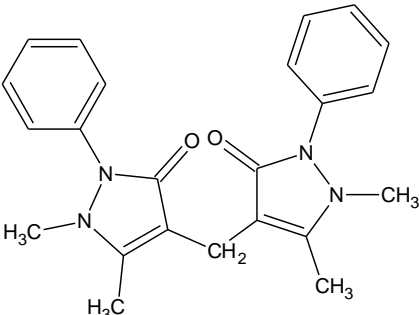
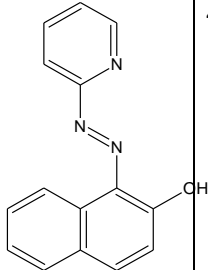
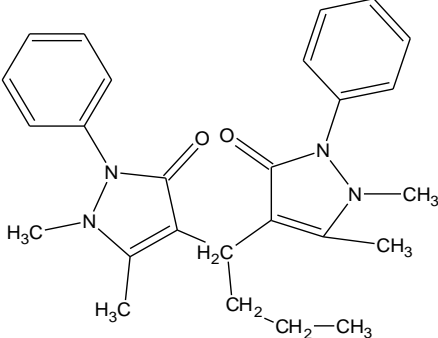
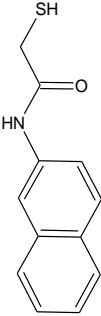
Растворы солей металлов готовили из сухих солей (марки ХЧ; ОСЧ).

Электрохимические исследования проводили с использованием электродной схемы:



Таблица 1 – Структурные формулы изученных ионофоров и значения их липофильности

№	ЭАВ	Формула	L _{gP} *	№	ЭАВ	Формула	L _{gP} *
I	АМБ-АНТ-2СООН	 <p>Антипирин-2СООН</p> <p>Amberlite IRA 400</p>	–	IV	ОДА		6.4

II	ДАПМ		1.8	V	ПАМ		4.5
III	ДАПМ		3	VI	ТНЛ		2.1

* Рассчитаны по программе ACDLabs версии 6.0

Итеративный метод расчета масс компонентов мембран. Огромная рутинная работа расчета соотношения ингредиентов мембранных композиций заменена выводом итеративной формулы предварительного расчета масс и объемов компонентов мембран ИСЭ. Предложены два уравнения, из которых наиболее эффективным (рис. 1) оказалось уравнение 2:

$$m_{Pl_{i+1}} = \frac{n+m}{n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h - \frac{m_{Pl_i} \cdot n}{m} - C_I \cdot M_I \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{IE} \cdot M_{IE} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{LS} \cdot M_{:S} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} \quad (1)$$

$$m_{Pl_{i+1}} = \frac{n}{n+m} \cdot \left(\frac{n+m}{n/\rho_{Pol} + m/\rho_{Pl}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h - \frac{m_{Pl_i} \cdot n}{m} - C_I \cdot M_I \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{IE} \cdot M_{IE} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} - C_{LS} \cdot M_{:S} \cdot \frac{m_{Pl_i}}{\rho_{Pl}} \right) \quad (2)$$

где i – шаг итерации, n и m значения в соотношениях полимера к пластификатору соответственно (обычно 1 и 2), и ρ_{Pol} , ρ_{Pl} плотности полимера и пластификатора, m_{Pl} , m_{Pol} , m_I , m_{IE} , m_{LS} массы: пластификатора, полимера, ионофора, ионной добавки и липофильной соли соответственно.

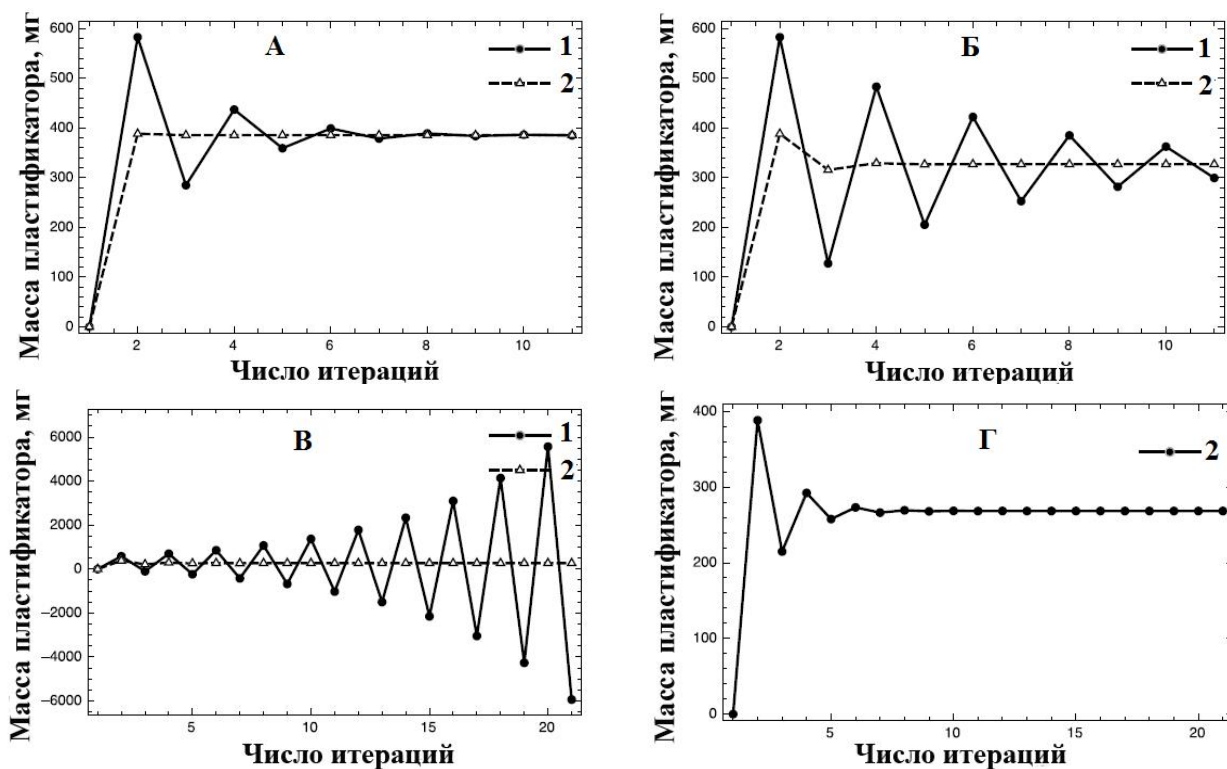


Рисунок 1 – Зависимость массы пластификатора от шага итерации: А- невысокие значения молярных масс и концентраций ЭАВ (1000 а.е.м. и 100 мМ), Б - высокие значения молярных масс ЭАВ мембраны с включением липофильных солей (более 1500 а.е.м. и 1 М), В- высокие значения молярных масс и концентраций ЭАВ (более 1500 а.е.м. и 1 М), функциональность уравнения 2 при высоких молярных массах и концентрациях ЭАВ (Г)

Из данных рис. 1, Г видно, что результативность уравнения 2 стабильна после восьмого шага итерации, в то время как для уравнения 1 это значение может дать ложное значение для больших молярных масс (более 1500 а.е.м.) и высоких концентраций ЭАВ (более 1 М) (рис. 1,В).

Третья глава посвящена изучению ИСЭ на основе мембран, содержащих АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАППМ и ТНЛ. Представлены оптимизированные составы мембран, их электрохимические характеристики и результаты определения в реальных объектах.

Проведена оптимизация состава мембран путем варьирования масс ингредиентов, выбора внутреннего раствора и определен тип электродной функции предложенных ИСЭ (табл. 2).

Таблица 2 – Оптимизированные составы мембран ионоселективных электродов

Ион	№	Состав мембраны (мас.%)	Внутр. заполнение ИСЭ	Электродная функция
Zn(II)	I	АМБ-АНТ-2СООН(5), ДБФ(60), ПВХ(30), ОК(5)	ZnCl ₂ (0.01M)	Катионная
	II	ПАН(4), ДБФ(61), ПВХ(30), ОК(5)	ZnCl ₂ (0.01M)	Катионная
	III	ОДА(1.7), о-НФОЭ(65.5), ПВХ(32.8)	ZnCl ₂ (0.01M) + KCl(1M) + HCl(0.1M)	Анионная

Cd(II)	I	ТНЛ(1.4), о-НФОЭ(64.7), ПВХ(33.3), КтрСlPhВ(1.6)	CdCl ₂ (0.01M) + HCl(0.1M)	Катионная
	II	ОДА(1.7), о-НФОЭ(65.5), ПВХ(32.8)	CdCl ₂ (0.01M) + HCl(0.01M) + KI(0.1M)	Анионная
	III	ОДА(1.7), о-НФОЭ(65.5), ПВХ(32.8)	CdCl ₂ (0.01M) + HCl(0.01M) + KBr(1M)	Анионная
Hg(II)	I	ДАППМ(2.68), о-НФОЭ(64.88), ПВХ(32.44)	Hg(NO ₃) ₂ (0.01M)+HCl(0.1M)	Анионная
	II	ДАМ(1.7), о-НФОЭ(65.5), ПВХ(32.8)	Hg(NO ₃) ₂ (0.01M)+HCl(0.1M)	Анионная
	III	ДАМ(0.12), о-НФОЭ(66.39), ПВХ(33.20), тФБNa(0.12)	Hg(NO ₃) ₂ (0.01M)+HCl(0.1M)	Катионная

Введение в состав мембраны различных пластификаторов (ДОФ, ДОС, ДБФ, о-НФОЭ) в каждом конкретном случае показало изменения свойств ПВХ мембраны, снижение предела обнаружения и повышение селективности ИСЭ при потенциометрических определениях. Выявлено, что природа пластификатора влияет на распределение компонентов в мембране, наклон электродной функции, линейный диапазон и коэффициент селективности ИСЭ. Для улучшения электродных функций мембран использованы анионные добавки: ОК и ТФБNa. Наилучшие результаты получили с добавкой ОК, что, по-видимому, связано с гидрофобизацией и снижением кислотности реакционной массы.

Мембрана с АМБ-АНТ-2COOH, с составом I на ионы Zn (II) (табл. 2), обладая наибольшей липофильностью, способствовала снижению предела обнаружения и увеличению линейного диапазона, но при этом наблюдается постепенное вымывание модификатора и снижение срока службы ИСЭ. Малое время жизни также характерно для мембраны с ПАН –через несколько дней вымывается ПАН, который переходил в раствор.

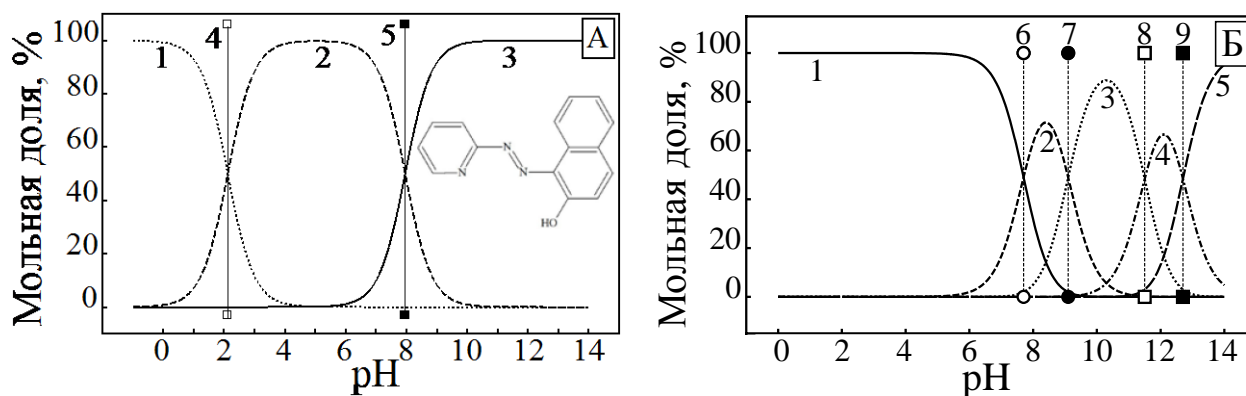


Рисунок 2 – Влияние pH на состояние ионных форм: А) ПАН в водном растворе 1 – HPAN⁺, 2 – PAN⁰, 3 – PAN⁻, 4 – pK₂, 5 – pK₁; Б) цинка (II) 1 – Zn²⁺, 2 – ZnOH⁺, 3 – Zn(OH)₂, 4 – [Zn(OH)₃]⁻, 5 – [Zn(OH)₄]²⁻, 6 – pK₁, 7 – pK₂, 8 – pK₃, 9 – pK₄.

В кислых средах ПАН (pH<2, рис. 2, А) может протонироваться и вымываться из мембраны, в нейтральной среде (pH>6) цинк начинает подвергаться гидролизу (рис. 2, Б). При pH 2–8 ПАН (рис.2, Б) проявляет себя как нейтральный ионофор, а цинк (II) (рис. 2, Б) переходит в форму ZnOH⁺, в связи с чем, и наблюдается супернернстовский отклик

электрода. Причем, чем ближе к пику формы 2 (рис. 2, Б), тем ближе к теоретическому значению для однозарядного иона откликается Zn-СЭ на основе ПАН.

Zn-СЭ на основе ОДА ($\text{ОДА}^+ \text{ZnCl}_3^-$) с анионной функцией (табл. 2, состав III) отличается длительностью жизни и большей селективностью чем Zn-СЭ состава I. Выявлено, что в интервале значений рН от 0 до 8 ОДА существует в виде частицы НОДА^+ (рис.3).

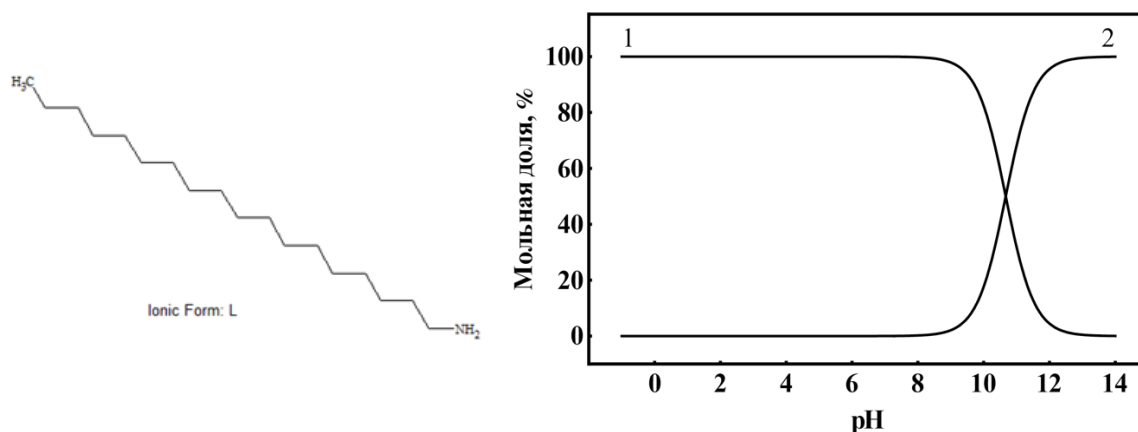


Рисунок – 3 Влияние рН на мольную долю частиц ОДА: 1 – НОДА^+ , 2 – ОДА

Исследовано влияние Γ -ионов на состояние ионных форм кадмия (II) (рис. 4), которое показало, что при концентрации фонового электролита 0.08 М мольная доля $[\text{CdI}_3]^-$ наиболее высокая. Так как константы устойчивости частиц $[\text{CdI}_3]^-$ и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ имеют близкие значения, для выбора оптимального количества йодид-ионов изучалась зависимость отклика Cd-СЭ электрода от концентрации фонового раствора (рис. 5).

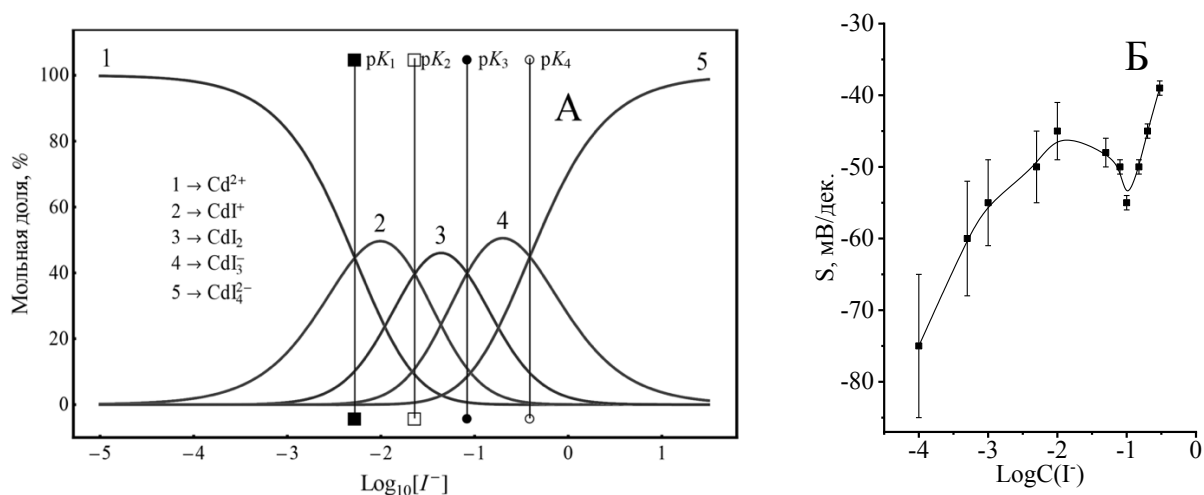
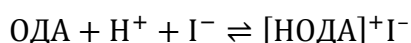
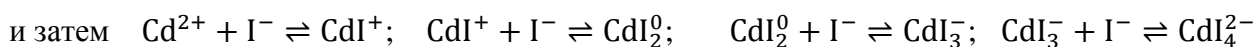
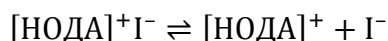
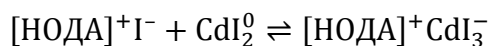
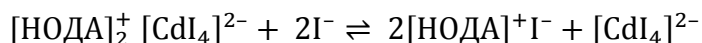
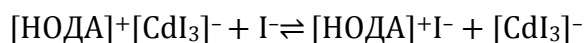


Рисунок – 4 Влияние Γ -ионов на: А) состояние ионных форм кадмия (II) в водном растворе; Б) крутизну электродной функции.

Механизм взаимодействия мембраноактивного вещества Cd-СЭ с водным раствором йодид-ионов можно описать следующими реакциями:





При концентрации фонового электролита 0.1 М электрод имеет крутизну электродной функции, близкую к теоретическому значению для однозарядного иона. Дальнейшие измерения проводили при оптимизированной концентрации йодид-ионов.

Для подтверждения факта образования ионных ассоциатов изучались спектры чистых компонентов и ионного ассоциата в составе мембраны (рис.5).

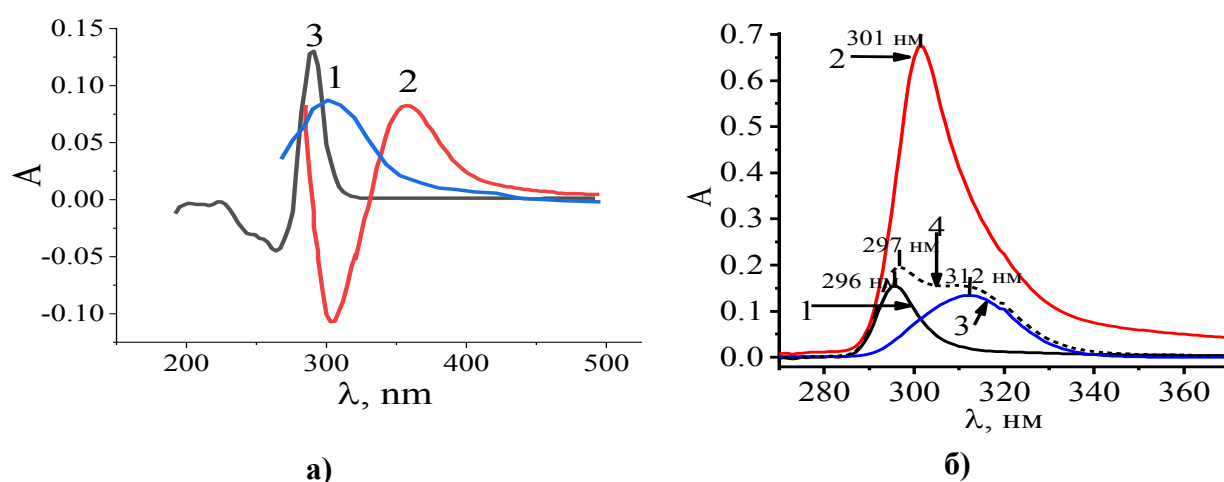


Рисунок – 5 Спектры поглощения: **а)** 1 – ионного ассоциата $\text{ОДА}^+[\text{CdI}_3]^-$, 2 - $[\text{CdI}_3]^-$, 3- ОДА ; **б)** 1 – ДАППМ , 2 – $\text{ДАППМ}^+ \times [\text{HgCl}_3]^-$ (1:1), 3- $[\text{HgCl}_3]^-$, 4 – рассчитанный из сумм ДАППМ и $[\text{HgCl}_3]^-$.

Максимум поглощения на спектре ионного ассоциата батохромно сдвинут относительно спектра ОДА и гипсохромно по отношению к спектру трийодкадмат-иона , что свидетельствует об образовании нового соединения - $[\text{ОДА}]^+[\text{CdI}_3]^-$.

Спектр поглощения ионного ассоциата $[\text{ДАППМ}]^+ \times [\text{HgCl}_3]^-$ гипсохромно сдвинут относительно спектра $[\text{HgCl}_3]^-$ и батохромно относительно ДАППМ , со значительным увеличением поглощения относительно реагентов.

Анализ Cd-СЭ на основе ЭАВ с разным механизмом работы выявил перспективность выбора ОДА состава II (табл. 2) в качестве ионофора с крутизной близкой к теоретической.

Для ионов Hg(II) из трех предложенных ионофоров мембрана состава I (табл. 2), с максимальной липофильностью обладала механической и химической устойчивостью. Основные электрохимические характеристики оптимизированных составов мембран, на основе изученных ЭАВ представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Основные электрохимические характеристики ИСЭ

Ион	№	S, мВ/дек.	ЛДО, М	τ , с	ПО, М	pH _{опт}	Время жизни, мес.	LogP
Zn(II)	I	28.3	$10^{-6} - 10^{-1}$	10	$0.8 \cdot 10^{-7}$	6-10	3	-
	II	31.4	$10^{-5} - 10^{-1}$	10	10^{-6}	5-9	1-2	2.9
	III	-38	$10^{-5} - 10^{-3}$	10	10^{-6}	3-4	5	6.43
Cd(II)	I	31.6	$10^{-5} - 10^{-1}$	15-20	$3.5 \cdot 10^{-6}$	1-4	2.07	4
	II	-53	$10^{-5} - 10^{-1}$	10	10^{-6}	1-2	5	6.43
	III	-14	$10^{-5} - 10^{-3}$	10	10^{-6}	1-2	5	6.43
Hg(II)	I	-55	$10^{-4} - 10^{-2}$	15-20	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1	6	2.97
	II	-58.5	$10^{-4} - 10^{-2}$	1	$6.5 \cdot 10^{-5}$	1	3	1.8
	III	14	$10^{-5} - 10^{-3}$	10	$3.5 \cdot 10^{-8}$	1	3	1.8

Из табл. 3 видно, что для Zn-СЭ наилучшие электрохимические характеристики проявляет мембрана на основе ОДА (табл. 2, состав III), что подтверждается высокой крутизной электродной функции и продолжительностью времени жизни. Для Cd-СЭ лучшими электрохимическими свойствами обладает мембрана (табл. 2, состав II) на основе [НОДА]⁺[CdI₃]⁻ с высокой крутизной электродной функции и липофильностью (увеличивается время жизни ИСЭ). Для Hg-СЭ лучшими электрохимическими характеристиками обладают мембраны (табл. 2, состав I и II) на основе ДАПМ и ДАППМ с высокой крутизной электродной функции, в то же время, по липофильности и времени жизни значительно выигрывает Hg-СЭ с мембраной на основе ДАППМ (табл. 2, состав I).

Сравнение ионофоров ИСЭ по длительности функционирования, селективности и линейности диапазона, пределу обнаружения позволило расположить их в следующей последовательности: ОДА, ДАППМ, ТНЛ, АМБ-АНТ-2СООН, ПАН. Потенциометрические коэффициенты селективности ИСЭ представлены в таблице 4.

По потенциометрическим коэффициентам селективности лучшими характеристиками обладают анион-селективные электроды: Zn – III, Cd – II, Hg – I (табл. 4). Электроды с катионной функцией проявляют низкую селективность в связи с тем, что большинство d-элементов образуют комплексы с серо- и азотсодержащими функциональными группами. Галогенидные ацидокомплексы определяемых элементов из-за большего ионного радиуса, низкого заряда имеют высокую липофильность и ИСЭ проявляют к ним большую селективность, чем к IO_4^- , ClO_4^- -анионам.

Таблица 4 – Коэффициенты селективности ИСЭ

Ион	№	$-\text{Log}K_{j/i}$								
		Cr ³⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
Zn(II)	I	2.76	2.77	2.35	2.98	3.17	1.2	2.52	3.04	3.02
	II	1.4	1.5	2	0.5	-	0.6	-	2.5	2.5
	III	2.6	2.5	2.5	2.6	1.8	2.5	2.6		

Cd(II)		Cd ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	K ⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
	I	0	1.7	-0.8	3	1.7	0.5	0.2	-3	1.1
		SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	IO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	SCN ⁻	I ⁻	
	II	2.6	2.5	2.5	2.6	1.3	2.4	2	-	
	III	2.6	2.5	2.5	-	1.4	2.5	2.1	0.1	
Hg(II)		SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	IO ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻	SCN ⁻	I ⁻	
	I	1.6	1.9	1.7	0.1	1.4	1.4	2	0.5	
	II	1.5	2.1	1.7	0.1	1.4	1.4	2	0.5	
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	
	III	8	6	9	8.5	2	-0.2	-0.4	-4.5	

Мешающее влияние тяжелых металлов, образующих хлоридные и йодидные комплексы, устраняли для Cd-СЭ (табл. 2, сост. II) введением 0,1 М NaF. В таблице 5 представлены потенциометрические коэффициенты селективности до и после маскирования мешающих компонентов. Сопутствующие в анализируемых объектах Cd(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) и анионы мешающего действия не оказывают.

Таблица – 5 Потенциометрические коэффициенты селективности Cd-СЭ относительно некоторых катионов и анионов

K _{sel.} \Катион	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺
Cd-СЭ до маскировки	0,031	0,021	0,034	0,096	0,085
Cd-СЭ после маскирования	0,003	0,002	0,003	0,008	0,006
Анион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cd-СЭ 3	0,003	0,004	0,009	0,001	0,002

Для оптимальной работы проточно-инжекционной системы осуществлен выбор потока-носителя, который оказывает влияние на стабильность базовой линии, чувствительность и производительность анализа.

Из нескольких исследованных вариантов лучшим в качестве потока оказался 0.1 М раствор HCl, скорость которого варьировали в пределах от 1.0 до 17 мл/мин., а объем пробы - от 100 мкл до 100 мл. Прослеживается зависимость снижения предела обнаружения при увеличении скорости потока носителя за счет вымывания из примембранного слоя ионов ртути (II), ограничивающих предел обнаружения Hg-СЭ (рис. 6).

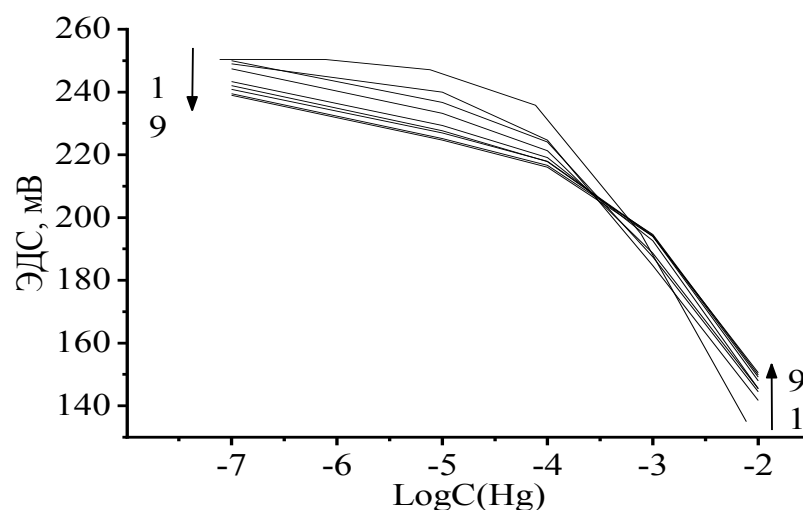


Рисунок 6 – Зависимость потенциала Hg-СЭ от активности $[HgCl_3]^-$ при различных скоростях потока 0.1 М раствора HCl (мл/мин): - 1 (0), 2(1), 3 (2), 4 (3.5), 5 (6), 6 (8), 7 (10), 8 (15), 9 (17).

Измерение электродных потенциалов Hg-СЭ с концентрацией ДАППМ 100 мМ показал Нернстовскую крутизну -58.5 мВ/дек., близкую к теоретическому значению -59.16 мВ/дек. для однозарядного иона $[HgCl_3]^-$.

Сравнение потенциометрических характеристик пленочных мембран выявило оптимальный состав с концентрацией 100 мМ ДАППМ, обеспечивающий наибольшую чувствительность к ионам ртути и Нернстовскую функцию в диапазоне концентраций 1×10^{-4} – 1×10^{-2} М.

Способом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности Hg-СЭ относительно некоторых анионов.

Мембрана на основе ДАППМ проявляет более высокую селективность к аниону брома в присутствии различных анионов за счет образования бромидных ацидокомплексов ртути $[HgBr_3]^-$. Исходя из динамики отклика потенциала, анионы различных солей по селективности можно расположить в виде ряда: $Br^- > [HgCl_3]^- > SCN^- > ClO_4^- > IO_4^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > H_2PO_4^-$. Аналитические характеристики ИСЭ и возможность применения их для определения ртути изучали в статических условиях на фоне различных концентраций галогенид-ионов. Выявлено, что все исследованные ионофоры обладают чувствительностью к хлоридным комплексам ртути (II) $[HgCl_3]^-$ лишь в узком диапазоне концентраций (около 3 единиц).

Жидкостной электрод, обладающий лучшими аналитическими характеристиками с мембраной на основе ионного ассоциата ДАППМ и хлоридного комплекса ртути (II), совместно с электродом сравнения использован в качестве детектора в проточно-инжекционном варианте анализа.

С целью определения ионов ртути в виде сложных ионов $[\text{HgCl}_3]^-$ в сточной воде и креме «Achromin[®]», где ПДК ниже предела обнаружения применяемыми методами, использовали метод сорбционного концентрирования в проточном режиме. При оптимальной скорости потока 0.1М HCl равной 3.5 мл/мин сняты хроматограммы 100 мл стандартных растворов и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями, мкг/л: 1, 5, 25, 50, 75, 100. Зависимость потенциала Hg-СЭ от концентрации хроматографируемого стандартного раствора ртути линейна в области концентраций 1–50 мкг/л (рис. 7).

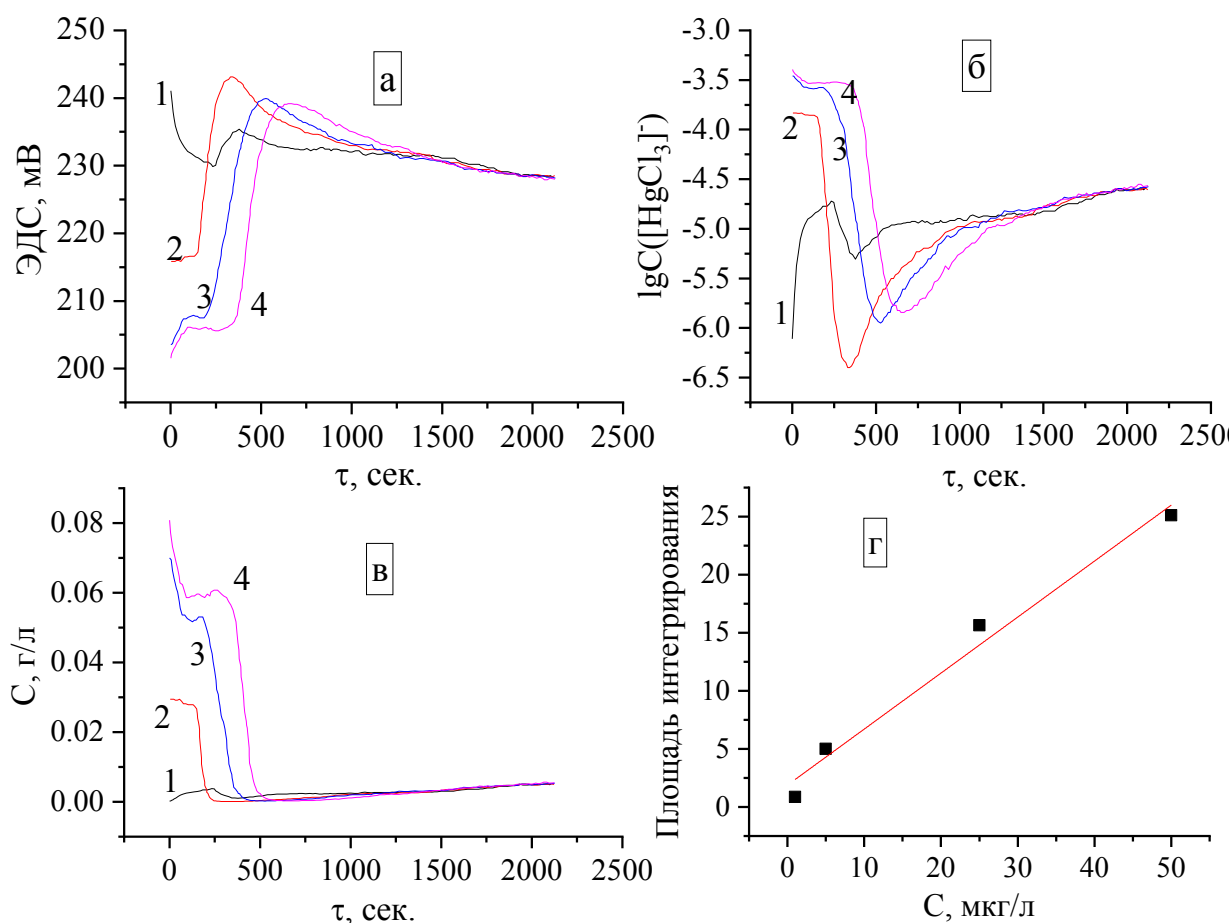


Рисунок 7 – Хроматограммы стандартных растворов Hg (II), мкг/л: **1** - 1.0, **2** - 5.0, **3** - 25.0, **4** - 50.0; **а** – зависимость потенциала ИСЭ во времени от концентрации ртути; **б** – перевод рис. 7 (**а**) через функцию Hg-СЭ ЭДС в логарифмическую молярную концентрацию; **в** – рис 7 (**б**) с ординатой отображенной в г/л; **г** – градуировочная зависимость площади пика от концентрации Hg (II).

Для контроля правильности результатов сравнивали хроматограмму исследуемого раствора с хроматограммой стандартного раствора с близкой концентрацией ртути, стандартное отклонение воспроизводимости для исследуемых растворов составил $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-1}$ мкг/л.

Для оценки потенциометрической селективности Hg-СЭ в поток последовательно вводили по 200 мкл 0.001 М растворов солей некоторых металлов. Отклик Hg-СЭ значи-

тельно ослабевает при инжесктировании следующих катионов, образующих хлоридные комплексы: $Zn(II) > Cd(II) > Fe(III) > Pb(II)$.

Пики, соответствующие $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Pb(II)$, размыты, и время возвращения потенциала Hg-СЭ к уровню базовой линии составляло 25-30 мин. Увеличение концентрации $Ag(I)$, $Pb(II)$ в дозируемой пробе до 0.01 моль/л приводило к образованию осадка, загрязняющего коммуникацию мембраны Hg-СЭ.

Увеличение скорости потока 0.1 М раствора HCl до 3.5 мл/мин приводило к снижению чувствительности Hg-СЭ к $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Fe(III)$ и повышению чувствительности и селективности к $Hg(II)$. Предел обнаружения ртути (II) при непосредственном введении пробы в оптимальном режиме составлял $6.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что не достаточно для определения ртути в большинстве объектов окружающей среды. В целях снижения предела обнаружения проводили сорбционное концентрирование $Hg(II)$ в ионообменнике КУ-2x8 с элюированием 0,1 М HCl. Предварительное концентрирование в $1 \cdot 10^3$ способствовало повышению чувствительности определения $Hg(II)$.

Апробирована возможность определения ионов цинка, ртути и кадмия в реальных объектах с использованием созданных ИСЭ.

Потенциометрическое определение цинка в какао с использованием электродов на основе ПАН и ОДА

Пробоподготовку осуществляли в микроволновой системе Topwave IV. Навеску порошка какао около 4.8-5.0 г, взятой с точностью 0.0002 г, вносили в 8 сосудов по 0.6 г, добавляли в каждый сосуд по 7 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30 %-го пероксида водорода для разложения пробы. Полученные растворы из 8 сосудов переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Правильность результатов определения аналита проверяли методом «введено-найденно». При использовании Zn-СЭ на основе ОДА в пробу вводили фоновый электролит 1М KCl, результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Результаты определения цинка в порошке какао, n=3, p=0.95

Введено Zn, мг/кг	Найдено Zn, мг/кг		
	ПАН	ОДА	ААС
0.0	42±2	52±2	50.1±0.2
5.0	47±2	56±1	55.6±0.2
10.0	51±1	62.4±0.6	59.8±0.1
15.0	57±1	67.2±0.3	66.4±0.1

Из данных табл. 6 видно, что результаты определения Zn (II) в порошке какао с использованием ИСЭ на основе ОДА и ААС близки, в то время как Zn-СЭ на основе ПАН дает заниженные значения, вероятно связанные с низкой липофильностью ЭАВ.

Потенциметрическое определение кадмия в легкоплавком припое ПОСК 50-18 с использованием электрода на основе ОДА

Оловянно-свинцовый припой ПОСК 50-18 является сплавом с содержанием 18% кадмия, применяется для пайки деталей, чувствительных к перегреву, металлизированной керамики, для ступенчатой пайки конденсаторов. Навеску сплава ПОСК 50-18 массой 0.2118 г поместили в стакан вместимостью 100 мл, прилили 45 мл HNO_3 (конц.) и 5 мл HCl (конц.). После выпаривания пробу переносили в мерную колбу на 50 мл, вводили фоновый электролит 0.1 М KI и доводили объем до метки бидистиллированной водой. Градуировочные растворы готовили последовательным десятикратным разбавлением 0.1 М раствора CdCl_2 на фоне 0.1 М KI. Градуировочная зависимость потенциала Cd-СЭ от концентрации $[\text{CdI}_3]^-$ описывается уравнением $y = -353.2 - 52.3 \cdot x$. Результат определения кадмия в сплаве представлен в табл. 7.

Таблица 7 – Результаты определения кадмия в припое ПОСК 50-18, n=3, p=0.95

Найдено Cd, %	
ОДА	ААС
18±2	17.8±0.2

Была изучена возможность разработки проточной системы для определения тяжелых металлов в различных объектах. Для этих целей были созданы проточные ИСЭ на основе мембран, содержащих ОДА и ДАППМ (рис. 8).

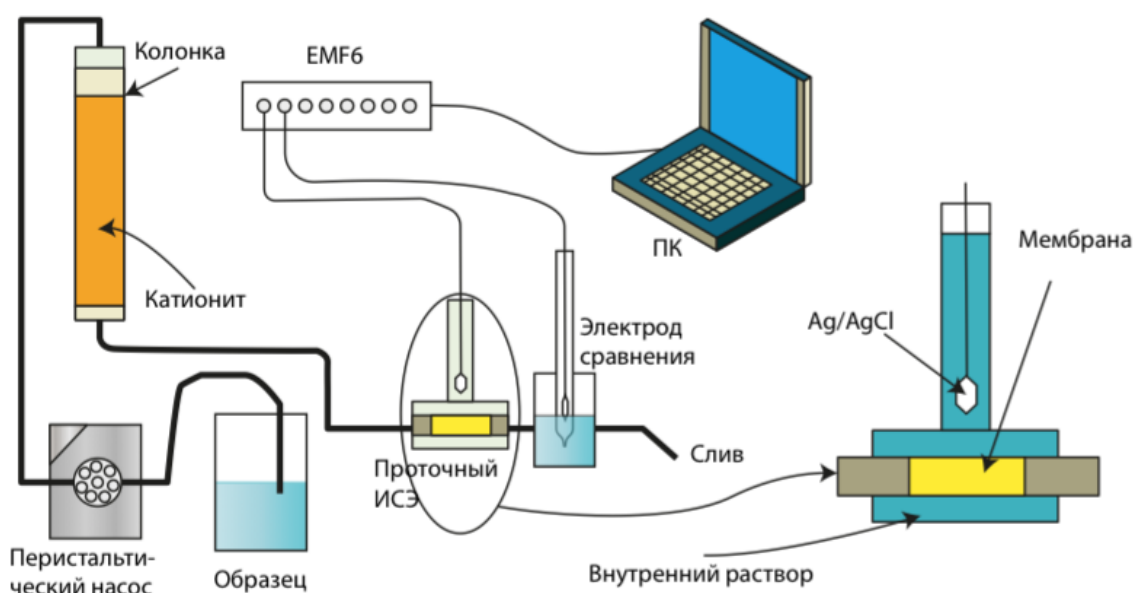


Рисунок 8 – Схема проточной потенциметрической ячейки

Система состоит из перистальтического насоса подающего образец (или элюент) в разделительную колонку с катионитом КУ-2-8, на которой предварительно концентриру-

ется аналит. После концентрирования предусмотрена стадия элюирования необходимым элюентом (для Zn - 1М КСl, Cd - 0.1М КI, Hg - 0.1 М НСl). После вымывания галогенидные ацидокомплексы поступают в проточную потенциометрическую систему, где фиксировалось значение потенциала во времени.

Потенциометрическое определение кадмия в молоке с использованием электрода на основе ОДА

Пробу молока 500 см³ озоляли. Полученную золу растворяли в 1 М растворе НСl при нагревании. После растворения золы доводили рН до 5 добавлением 1 М раствора NaOH. Концентрирование Cd (II) проводили в ионообменной колонке с катионитом Ку-2 в Н форме. Пропускали 100 мл исследуемого раствора со скоростью 3.5 мл/мин. Затем элюировали 0.1 М раствором КI. Измерения потенциала проводили при температуре (23±2 °С). Значения э.д.с. регистрировали в течение 600 сек. Потенциал регистрировали, когда его дрейф составлял не более 1 мВ/мин. Проводили три параллельных опыта каждый раз увеличивая концентрацию ионов кадмия. Результаты определения Cd в молоке представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Определение Cd(II) в молоке после сорбционного концентрирования на КУ-2x8 (n=3, p=0.95, Sk=1·10³)

	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
Молоко сырое (пригородный район Махачкалы)	0	0.4±0.4	0.06
	2.0	2.5±0.5	0.05
	5.0	6.3±0.3	0.05

Потенциометрическое определение ртути в отбеливающем креме «Achromin» с использованием электрода на основе ДАППМ

Пробоподготовку осуществляли использованием специальных герметичных фторопластовых сосудов с керамическим кожухом CX100 (Analytik Jena AG, Германия) при воздействии высокой температуры, давления и микроволнового излучения.

К навеске крема 2.8-3.0 г, взятой с точностью 0.0002 г (в 8 сосудов вносили навески массой примерно по 0.3 г), добавляли в каждый сосуд по 7 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30 %-го пероксида водорода для разложения пробы. Объединенный раствор из 8 сосудов переносили в колбу на 100 мл и доводили до метки водой. Раствор, содержащий навеску, пропускали через ионообменную колонку со скоростью 5-10 мл/мин. Затем подавали 0.1 М раствор НСl со скоростью 3.5 мл/мин и регистрировали значение ЭДС во времени. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения OriginPro с использованием следующих опций:

- удаление шумов;
- применение бегущего среднего для сглаживания данных;

- перевод ЭДС в концентрацию по функции, описывающей работу ИСЭ;
- нахождение и вычитание базовой линии;
- сравнение результата со стандартным раствором по площади пика.

Результаты анализа представлены в табл. 9.

Потенциометрическое определение ртути в хозяйственно-бытовой сточной воде г. Махачкала

Исследуемую воду объемом 1 л подкисляли азотной кислотой до pH 1, вводили нитрат серебра до отрицательной реакции на хлорид ионы (до уровня менее 10^{-4} М), отфильтровывали от осадка хлорида серебра и пропускали через колонку с КУ-2х8 со скоростью 50 мл/мин, затем элюировали 0.1 М HCl. Количество Hg(II) в пробах рассчитывали по высоте пика. Результаты анализа представлены в таблице 9. Правильность результатов проверяли методом «введено-найдено».

Таблица 9 – Определение Hg(II) в креме «Achromin» и сточной воде после концентрирования на КУ-2х8 (n=3, p=0.95, Sk=1·10³)

	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
Хозяйственно-бытовая сточная вода г. Махачкала	0.0	0.0	0.0
	10.0	10.2±0.4	0.06
	20.0	20.4±0.3	0.05
Крем «Achromin» (мкг/г)	0	0.4±0.2	0.12
	5.0	5.5±0.3	0.04
	10.0	10.3±0.2	0.02

Выводы

1. Получены и исследованы новые ионофоры на основе поливинилхлоридных пластифицированных мембран с липофильными аналитическими реагентами. Разработаны и изучены 9 составов мембран для Zn–СЭ, Cd–СЭ и Hg–СЭ, допированных липофильными аналитическими реагентами с N-, S-, O-содержащими функциональными группами: АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ОДА, ДАПМ, ДАПМ и ТНЛ.

2. Установлены связи между строением электродно-активных компонентов (ЭАК) и составом мембранных композиций. Оптимизированы составы мембран и внутренних растворов ИСЭ для определения ртути (II) – о-НФОЭ (65.5%), ПВХ (32.8%), диантипирилпропилметан (2.68%) с внутренним содержимым ИСЭ - Hg(NO₃)₂ (0.01M)+HCl(0.1M); цинка (II) – о-НФОЭ(65.5%), ПВХ(32.8%), октадециламин (1.7%) с внутренним заполнением ИСЭ - ZnCl₂(0.01M) + KCl(1M) + HCl(0.1M); кадмия (II) – о-НФОЭ(65.5%), ПВХ(32.8%); - октадециламин (1.7%), с внутренним заполнением ИСЭ - CdCl₂(0.01M) + HCl(0.01M) + KI(0.1M).

3. На основе изучения электронных спектров компонентов мембран и их кислотно-основных свойств установлены механизмы функционирования мембран: для АМБ-АНТ-2СООН, ПАН, ТНЛ – катионный; для ОДА, ДАПМ, ДАПММ – анионный. Выявлены наиболее перспективные аналитические формы определения Hg(II), Cd(II) и Zn(II) в анализах - ионные ассоциаты в виде тригалогенидных анионных комплексов: $[ОДА]^+[CdI_3]^-$; $ДАПММ^+ \times [HgCl_3]^-$ и $[ОДА]^+[ZnCl_3]^-$, соответственно.

4. Установлены потенциометрические характеристики разработанных ИСЭ. Сравнение ионофоров ИСЭ по длительности функционирования, селективности и линейности диапазона, пределу обнаружения позволило ранжировать ионофоры в следующей последовательности: ОДА, ДАПММ, ТНЛ, АМБ-АНТ-2СООН, ПАН.

5. Изучена селективность модифицированных мембран к ионам цинка, кадмия и ртути. Наиболее перспективными аналитическими формами определения аналитов являются их тетра- и три-галогенидные анионные комплексы в растворах. Показана возможность устранения мешающего влияния тяжелых металлов, образующих йодидные комплексы, при определении аналитов в объектах анализа введением 0,1 М NaF.

6. Предложены условия потенциометрического определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в различных объектах в стационарном и проточном режимах. Разработана потенциометрическая проточная система для определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) в реальных объектах с использованием ИСЭ на основе модифицированных мембран. Разработанные ИСЭ использованы для определения цинка, кадмия и ртути в объектах пищевой и фармацевтической промышленности.

Основное содержание диссертационного исследования опубликовано:

1. **Магомедов, К. Э.** Пластифицированная поливинилхлоридная мембрана цинк-селективного электрода / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, В. С. Горячая // Вестник ДГУ. – 2012. – № 6. – С. 246–250.

2. Пат. Мембрана цинк-селективного электрода: пат. RU 2 488 813 C1 Рос. Федерация: МПК G01N 27/30 (2006.01) / С. Д. Татаева, **К. Э. Магомедов**, З. М. Абдурахманова (РФ); заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "Дагестанский государственный университет"(RU); – № 2012109292/28; заявл. 12.03.2012; опубл. 27.07.2013, Бюл. № 21. – 7 с.:ил.

3. **Магомедов, К. Э.** Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, В. С. Горячая // Вестник ДГУ. – 2013. – № 6. – С. 210–214.

4. Потенциометрический сенсор, обратимый по ионам цинка, меди и кадмия, на основе пластифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола / С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов,

К.Э. Магомедов, В.С. Горячая // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 16–19.

5. A membrane electrode reversible to zinc ions based on a polymer chelating adsorbent / S.D. Tataeva, A.Sh. Ramazanov, **К.Е. Magomedov**, A.G.Bakhmudova // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 69, no. 1. – P. 45–50.

6. Tataeva, S. D. Determination of lead ions using an diantipyrylmethane-based electrode / S.D.Tataeva, V.S.Magomedova, **К.Е. Magomedov** // Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 71, №. 11. – P. 1115–1119.

7. Проточно-инжекционное определение ионов ртути электродом на основе диантипирилпропилметана потенциометрическим методом / С.Д. Татаева, А.Ш. Рамазанов, **К.Э. Магомедов**, Р.З. Зейналов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, №9. – С. 28-33

8. Татаева, С. Д. Цинкселективный электрод и его электродные характеристики / С. Д. Татаева, В. С. Горячая, **К. Э. Магомедов** // Материалы VI Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». – г. Астрахань: Изд. Дом “Астраханский университет”, 2012. – 24-26 апреля. – С. 93–96.

9. **Magomedov, K. E.** PVC membrane based on pyridylazonaphthol for determination Zn^{2+} ions / K. E. Magomedov, S. D. Tataeva, V. S. Goryachaya // European Applied Science (Europäische Fachhochschule). – No. 1. – Stuttgart, Germany: ORT Publishing, 2012. – November–December. – P. 403–407.

10. **Магомедов, К. Э.** Получение новых материалов / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов // V Международный симпозиум «Химия и химическое образование». – г. Владивосток, 2011. – 12-18 сентября. – С. 179–180.

11. **Магомедов, К. Э.** Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии “Менделеев 2014”. – г. Санкт-Петербург, 2014. – 1-4 апреля. – С. 302–303.

12. **Магомедов, К. Э.** Пластифицированные ПВХ мембраны чувствительные к ионам некоторых d-элементов / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов // III Международная научно-практическая конференция “Теория и практика современных электрохимических производств”. – г. Санкт-Петербург, 2014. – 17-19 ноября. – С. 29–30.

13. Neutral and charged carriers of cadmium (II) ions / U. G. Nuralieva, S. D. Tataeva, **К. Е. Magomedov**, A.Sh. Ramazanov // IX International conference of young scientists on chemistry “Mendeleev-2015”. — c. Saint Petersburg, 2015. — 7-10 April. — P. 409.

14. **Magomedov, K. E.** Potentiometric sensor for determination of mercury in Cl- rich media samples / К. Е. Магомедов, S D. Tataeva, Z. M. Rabadanova // IX Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой. – 2016. – 29 мая–3 июня. – С. 78.

15. Татаева, С. Д. Цинк-селективный электрод на основе пиридилазонафтола / С. Д. Татаева, Н. Д. Рамазанова, **К. Э. Магомедов** // IX Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой. – 2016. – 29 мая–3 июня. – С. 138.

16. Тионалид в качестве нейтрального ионофора на ионы кадмия / А. М. Максумова, **К. Э. Магомедов**, С. Д. Татаева, А. Ш. Шахабудинов // Материалы X Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». – г. Астрахань: Изд. Дом “Астраханский университет”, 2016. – 25-28 апреля. – С. 126–128.

17. Максумова, А. М. ПВХ пластифицированная мембрана на основе диантипирилпропилметана в качестве ионофора ртутьселективного электрода / А. М. Максумова, С. Д. Татаева, **К. Э. Магомедов** // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». – г. Астрахань: Изд. Дом “Астраханский университет”, 2017. – 24-27 апреля. – С. 78–79.

18. Трихлормеркурат-селективный проточный электрод в качестве сенсора в проточно-инжекционном анализе / **К. Э. Магомедов**, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, Р. З. Зейналов // Третий съезд аналитиков России. – г. Москва, 2017. – 9-13 октября. – С. 222.

19. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия(II) / Нуралиева У.Г., **Магомедов К.Э.** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы» – https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8602/uid108932_48dfb2433d8ce0ccf5e1128195bdd05777ec4788.doc.

20. **Магомедов К.Э.** Проточные ионоселективные электроды в ионообменной хроматографии / К. Э. Магомедов, С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, // V Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – г. Краснодар, 2018. – 07–13 октября. – С. 154.

Научное издание

Магомедов Курбан Эдуардович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук на тему:

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОНАМ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ**